



UNIVERSIDAD DE SEVILLA
Facultad de Farmacia

EMULSIONANTES Y FABRICACIÓN DE COSMÉTICOS

Claudia del Rosario Tejada Romero



UNIVERSIDAD DE SEVILLA
Facultad de Farmacia

Trabajo Fin de Grado
Grado en Farmacia

EMULSIONANTES Y FABRICACIÓN DE COSMÉTICOS

Claudia del Rosario Tejada Romero

Sevilla, 15 de Junio de 2016

Departamento de Química-Física (Facultad de Química)

Tutora: María Luisa Moyá Morán

Revisión Bibliográfica

Lugar: Facultad de Farmacia

RESUMEN

Los cosméticos son productos que ya fueron utilizados por los egipcios, los griegos y más adelante, los romanos. A partir de imágenes y documentos antiguos se ha observado a lo largo de la historia cómo, por ejemplo, las mujeres se maquillaban y se utilizaban diversos preparados para la higiene y cuidado personal. En los últimos siglos, en especial a partir del siglo XIX, y sobre todo del XX, la industria cosmética ha experimentado un importante crecimiento que refleja la mayor importancia que se da a la imagen personal y a las individualidades.

Los cosméticos se utilizan para diferentes partes del cuerpo (epidermis, sistema capilar y piloso, labios, uñas, etc.). Por ello sus formulaciones no pueden contener ningún ingrediente que pudiera alterar o ser tóxico para las mismas. Dado que muchos de estos productos necesitan contener compuestos tanto lipófilos como hidrófilos, un buen número de dichas formulaciones se preparan en forma de emulsión. Es por ello que se inicia este trabajo hablando sobre las emulsiones, su clasificación y los principales componentes de las mismas, así como de sus propiedades y estabilidad. Posteriormente se considerarán las formulaciones cosméticas en forma de emulsión más habituales. Son algunos tipos específicos de productos cosméticos empleados en la vida cotidiana de los consumidores y necesarios para la higiene diaria y aspecto físico de las personas. Se indicará para qué se utilizan y se mencionarán aquellas sustancias que, sin ser fundamentales para la estabilidad de las emulsiones, si son parte importante de la función de las mismas (antioxidantes, colorantes, conservantes, emolientes, espesantes, fragancias, humectantes y reguladores del pH).

PALABRAS CLAVE

Emulsión - emulsionante - tensioactivo - interfase - cosmética.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. METODOLOGÍA.....	2
3.1 Estrategias de búsqueda.....	2
3.2 Criterios de selección y evaluación.....	3
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	4
4.1 Emulsiones.....	4
4.2 Los emulsionantes.....	6
4.2.1 Los tensioactivos.....	7
4.2.2 Temperatura de inversión de fases.....	11
4.3 Procesos que afectan a la estabilidad de las emulsiones.....	12
4.3.1 Cremado.....	12
4.3.2 Floculación.....	13
4.3.3 Coalescencia.....	14
4.3.4 Ruptura.....	15
4.3.5 Inversión de fases.....	15
4.3.6 Engrosamiento de las gotas (Difusión molecular/ Ostwald ripening).....	15
4.4 Microemulsiones.....	16
4.5 Selección de agentes emulsionantes.....	17
4.6 Los cosméticos.....	18
4.6.1 La importancia de la piel.....	18
4.6.2 Productos cosméticos para el cuidado de la piel.....	21
4.6.2.1 Productos de higiene, rostro y cuerpo.....	25
4.6.2.2 Higiene del cabello.....	26
4.6.2.3 Maquillaje.....	27
4.6.2.4 Solares y Aftersun.....	28
5. CONCLUSIONES.....	30
6. BIBLIOGRAFÍA.....	31

1. INTRODUCCIÓN

Una emulsión es una mezcla de dos fases líquidas inmiscibles que, sin embargo, se encuentran distribuidas una en otra en forma de pequeñas gotas. La estabilización de este sistema se debe a la presencia de un tercer componente, el emulsionante o emulsificante. Se puede poner un ejemplo sencillo que permite comprender estos sistemas. Si en un frasco se mezclan aceite y agua y lo agitamos, se forma una emulsión. Sin embargo, cuando se deja reposar el sistema, las dos fases vuelven a separarse. Para evitar esto es necesaria la presencia del emulsionante, que no sólo ayuda a la formación de la emulsión, si no que retrasa y/o evita la separación de las fases. Existe una gran variedad de agentes emulsionantes, pero todos ellos tienen en común que son moléculas anfifílicas. Esto significa que tienen una región polar, afín con el agua, y otra región hidrofóbica o lipofílica, que tiene afinidad por los aceites. Como veremos en este trabajo, este carácter lipofílico es el responsable de su actividad emulsionante. Puede decirse que una emulsión es estable cuando sus propiedades no varían durante un tiempo lo suficientemente largo que permita que realice la función para la que se preparó.

Las emulsiones juegan un papel muy importante en la preparación de productos cosméticos para el cuidado personal, dado que proporcionan la posibilidad de incorporar un gran número de ingredientes de distinta naturaleza en una misma formulación. Así, muchos agentes hidratantes, extractos vegetales, vitaminas hidrosolubles, etc. son solubles en agua. Sin embargo, son insolubles en aceites emolientes, en los cuales si se solubilizan especies como vitaminas lipofílicas, filtros solares, etc. Dado que en las emulsiones están presentes una fase hidrofílica y una fase lipofílica, constituyen un vehículo ideal para incorporar los ingredientes necesarios para formular un producto destinado al cuidado de la piel o de protección solar, por ejemplo. Además, a estas preparaciones emulsificadas se les puede dar color, se pueden perfumar, etc. lo que les hace muy atractivas. Por ello las emulsiones tienen un papel fundamental dentro de la cosmética, utilizándose en el cuidado de la piel y el cabello, en maquillajes y en la aplicación de fragancias (Lin, 2010).

En este trabajo se considerarán en profundidad las características de las emulsiones, sus componentes, su estabilidad y aquellos procesos que afectan a la

misma. Se tratará la cuestión de cómo elegir el o los emulsionantes más adecuados para una formulación dada. Puesto que nuestra atención se centrará en las formulaciones cosméticas para la piel, se hablará brevemente de este órgano. Posteriormente, se considerarán las formulaciones cosméticas en forma de emulsión destinadas para el cuidado de la piel y que son utilizadas más habitualmente en la vida cotidiana de los consumidores.

2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es poner de manifiesto la importancia del uso de los emulsionantes en productos cosméticos, prestando particular atención a aquellas formulaciones destinadas al cuidado de la piel. Para ello se considerará qué son las emulsiones, sus principales componentes, la función de los emulsionantes, su naturaleza, y cómo estos determinan la estabilidad de las emulsiones. También se tratarán aquellos factores que afectan negativamente la estabilidad de las mismas. Lo que se persigue es tener unas directrices que permitan elegir el o los emulsionantes más adecuados en cada caso.

Me gustaría decir que tengo un interés personal en el tema del que se ocupa este Trabajo Fin de Grado, dado que estoy interesada especializarme en la rama de Dermocosmética. Con el presente trabajo espero ampliar mis conocimientos y comenzar a documentarme sobre una temática a la que me gustaría dedicar mi labor profesional en el futuro.

En este trabajo se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica de artículos científicos, catálogos y libros publicados en las últimas décadas, para asegurarnos de que la información esté actualizada, ya que diariamente se realizan avances relacionados con esta rama del conocimiento.

3. METODOLOGÍA

3.1 Estrategias de búsqueda

Para la búsqueda de documentos se han utilizado diferentes bases de datos:

En primer lugar he empleado la base de datos “FAMA” ofrecida por la Universidad de Sevilla, que consiste en un catálogo de libre acceso para los estudiantes en el que se encuentran en formato electrónico muchos libros presentes en las instalaciones de la Universidad.

Se ha utilizado Scifinder Scholar (<https://scifinder.cas.org/>) que es una herramienta de búsqueda de información química completa que tiene suscrita la Universidad de Sevilla. Permite buscar en base a sustancias, reacciones, autores o temas de estudio y presenta la ventaja de que proporciona enlaces directos a libros o revistas que contienen la información deseada y que se pueden descargar directamente, siempre que la Universidad de Sevilla esté suscrita al libro o revista en cuestión.

También he descargado artículos de “ScienceDirect” (<http://sciencedirect.com>) aunque existían más restricciones a la hora de acceder a publicaciones.

Otro motor de búsqueda empleado ha sido “Pubmed” (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed>) que tiene acceso libre a citas y resúmenes de artículos de investigación biomédica, ofrecido por la Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos.

Además me ha sido de gran ayuda la Biblioteca de Antonio de Ulloa, de la cual tomé varios libros prestados que hacían referencia a mi tema. He utilizado también las fuentes bibliográficas de algunos departamentos como el de Ingeniería Química y el de Tecnología Farmacéutica.

Por último, para obtener una primera visión general sobre la temática en estudio, empleé el buscador Google (<https://google.es>).

3.2 Criterios de Selección y Evaluación

Para la búsqueda de información en las bases de datos FAMA, Scifinder, ScienceDirect y Pubmed se llevó a cabo el mismo método, empleando palabras clave relacionadas con el tema a tratar. Así tensioactivos o surfactants, emulsiones o emulsions, emulsionantes o emulsifiers, comética o cosmetics, etc. Tras analizar la información, se ha realizado un proceso de filtrado, seleccionando aquella que presentaba una estrecha relación con la temática que abordaremos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 EMULSIONES

Las emulsiones consisten en dispersiones coloidales heterogéneas en las que un líquido se dispersa en otro líquido inmiscible con el anterior, al que se denomina fase continua. La fase dispersa suele denominarse fase interna y la fase continua como fase externa. La dimensión del tamaño de gota dispersa suele encontrarse en un intervalo en torno a los 10-100 micrómetros. Para poder formar la emulsión y que esta sea estable se requiere un tercer compuesto, llamado emulsionante, cuya elección es fundamental para su formación y su estabilidad en el tiempo. Los emulsionantes son moléculas anfifílicas, es decir, son moléculas que contienen una región polar o hidrofílica y otra región apolar o lipofílica (ver Figura 1). En base a lo anterior, la región

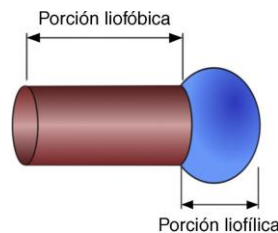


Figura 1: Representación de una molécula anfifílica

lipofílica tenderá a disolverse en medios hidrófobos, mientras que la región polar lo hará en medios hidrofílicos. Cuando dos fases inmiscibles están en contacto, entre ellas existe una delgada capa que se denomina interfase o región interfacial, que tiene un espesor de unas pocas moléculas. Es una región de transición entre las propiedades de cada una de las fases y en ella las interacciones entre las moléculas que la forman son distintas a las existentes en el seno de cada una de las fases. El trabajo reversible para aumentar el área de la región interfacial depende de la naturaleza de las fases y es proporcional al aumento del área y a una magnitud $\gamma^{\alpha\beta}$, donde α y β representan las dos fases. Esta magnitud recibe el nombre de tensión interfacial si ambas fases son líquidas, o tensión superficial si una es un líquido y otra un gas (Verma y Kumar, 1998).

Para una mezcla de una fase lipofílica, aceite, y una fase acuosa la energía libre necesaria para aumentar la superficie de la interfase será elevada debido a que la tensión interfacial entre ambas fases es alta. dada la incompatibilidad entre ambas. Sin embargo, si se añade un emulsionante a la mezcla de ambas fases, este se dispondrá en la interfase de tal forma que su región hidrófoba se orientará hacia el interior del

aceite y su región polar se orientará hacia el interior de la fase acuosa. Como resultado de ello, se produce una disminución sustancial de la tensión interfacial entre ambas fases, lo que se traduce en que el trabajo reversible para aumentar la interfase entre ambas disminuye también de forma importante. Así, con un simple proceso de agitación, se puede expandir la región interfacial y, dependiendo de la concentración del emulsionante y de las cantidades presentes en el sistema de agua y aceite, se puede obtener una mezcla homogénea y estable de ambos (Milton, 2004). Cada emulsionante tiene una solubilidad limitada en ambas fases, aceite y agua, del sistema y será mejor emulsionante cuanto mayor sea su empaquetamiento en la interfase que separa las gotas de la fase dispersa de la fase continua. Los emulsionantes estabilizan las emulsiones por medio de una disminución de la tensión interfacial entre las dos fases inmiscibles al formar una película interfacial estable.

Una forma de clasificar las emulsiones es en base al tipo de líquido que actúa como fase continua (fase externa). Según lo anterior, se pueden distinguir:

- Emulsiones de aceite en agua (O/W), para gotas de aceite dispersas en agua.
- Emulsiones de agua en aceite (W/O) para gotas de agua dispersas en aceite.

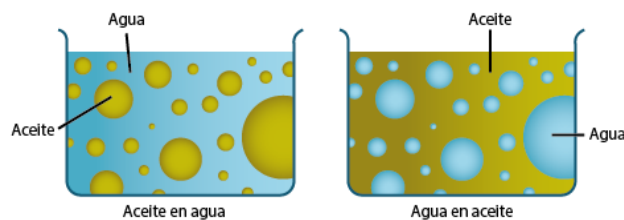


Figura 2: Tipos de emulsiones según la naturaleza de la fase continua.

En principio, cabría esperar que el tipo de emulsión que se forma dependa de los porcentajes relativos de aceite y agua presentes en la emulsión. Sin embargo, como indica la Regla de Bancroft (Leal-Calderón y cols., 2007) el tipo de emulsión que se forma viene determinado por el tipo de emulsionante presente en el sistema. La fase continua será aquella en la que el emulsionante es más soluble. Así, por ejemplo, si se tuviera un 60% de aceite y un 40% de agua y el emulsionante es más soluble en agua, se formaría una emulsión de aceite en agua. Esto es, una emulsión en la que las gotitas de aceite se dispersan en una fase continua acuosa. Hay excepciones a esta regla empírica, pero es muy útil para la mayoría de los sistemas.

También se pueden formar emulsiones más complejas como de agua en aceite en agua (W/O/W) y de aceite en agua en aceite (O/W/O). Son las llamadas emulsiones múltiples, en las que encontramos más de dos fases y pueden formarse utilizando más de un tipo de emulsionante, en este caso un surfactante, como se indica en la figura.

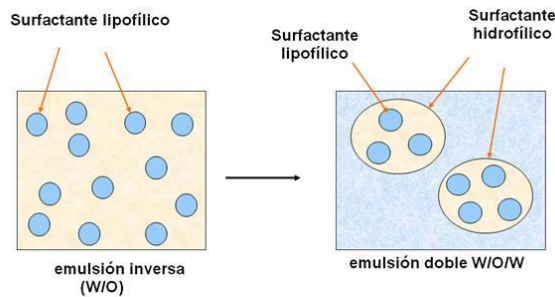


Figura 3.- Formación de una emulsión múltiple.

Las emulsiones también se pueden clasificar en base al tamaño de las gotas de fase dispersa que están presentes en la fase continua. En la siguiente figura se distinguen entre emulsiones propiamente dichas, con tamaños del orden del micrómetro, y las microemulsiones, cuyas gotas de fase dispersa tienen tamaños dos órdenes de magnitud más pequeñas. En este trabajo se utilizará el término general de emulsiones.

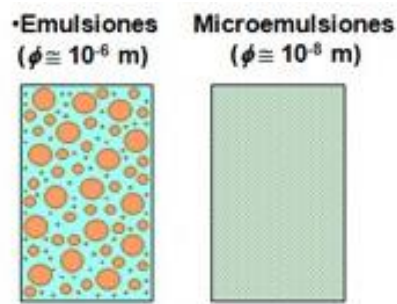


Figura 4.- Clasificación de las emulsiones en función del tamaño de las gotas de fase dispersa.

4.2 LOS EMULSIONANTES

Los emulsionantes se suelen clasificar en:

1.-Agentes emulsificantes naturales de origen vegetal o animal. Se suelen obtener mediante la hidrólisis de ácidos grasos de origen animal y vegetal. Un ejemplo es el E407 o carragenanos, que se obtienen de las algas rojas. Estos emulsionantes se suelen utilizar en alimentación.

- 2.-Sólidos finamente divididos.
- 3.-Polisacáridos semisintéticos.
- 4.-Tensioactivos.

De todos ellos, los tensioactivos son los emulsificantes más utilizados, por lo que a continuación trataremos este tipo de compuestos.

4.2.1. Los tensioactivos

Un tensioactivo (en inglés *surfactant* o *surface-active agent*) es una sustancia anfifílica que disminuye la tensión superficial del agua. Esto se debe a que se adsorbe en la interfase aire-agua, lo que origina que la energía necesaria para romper dicha interfase disminuya debido a que las fuerzas de cohesión de las moléculas que se encuentran formando dicha interfase, cuando en ella están presentes las moléculas de tensioactivo, son menores que las existentes cuando sólo las moléculas de agua están presentes (Valea y González, 1990).

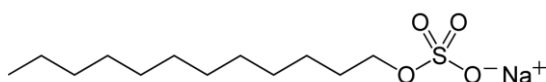
Los tensioactivos son compuestos muy versátiles que se utilizan en la industria en una gran variedad de productos. Se encuentran en preparaciones tan diferentes como aceites de motores, productos farmacéuticos, detergentes, productos de limpieza del hogar, alimentos, etc. En los últimos años los tensioactivos se están utilizando en nuevas aplicaciones como impresión electrónica, grabación magnética, biotecnología, micro-electrónica e investigación vírica (Tadros, 2005).

Los tensioactivos se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios.

a).-Según la naturaleza del grupo hidrofílico, cabeza polar, se puede hablar de:

Tensioactivos iónicos

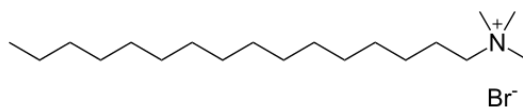
Tensioactivos aniónicos: La cabeza polar tiene carga negativa. Por ejemplo, RCOO^-Na^+ (jabón), $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ (sulfonato de alquilbenceno). Entre los más conocidos está el dodecilsulfato sódico, SDS.



SDS: Dodecilsulfato sódico

Tensioactivos catiónicos: La cabeza polar tiene carga positiva. Algunos ejemplos son entre otros, RNH_3^+X^- (sal de amina de cadena larga), $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ (cloruro de

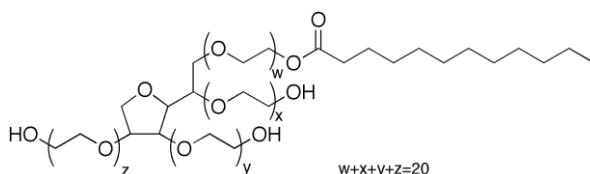
amonio cuaternario). Entre los más conocidos está el bromuro de hexadecilamonio, CTAB.



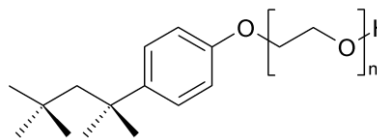
CTAB: bromuro de hexadecilamonio

Tensioactivos no iónicos

La cabeza polar es no iónica. Por ejemplo, $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (monoglicérido de cadena larga de un ácido graso), $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ (alquilfenoles de polioxietileno), $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ (alcoholes de polioxietileno). Entre los más conocidos están el monolaurato de polioxietileno (20) sorbitano, Tween 20, y el eter de p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil polietilenglicol, Triton X100.



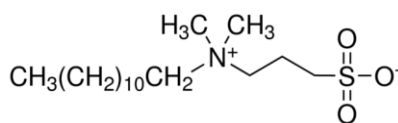
Tween 20



Triton X100

Tensioactivos zwitteriónicos o anfóteros

La cabeza polar contiene un grupo anfótero, por lo que la carga neta del tensioactivo es cero. Por ejemplo, $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (aminoácido de cadena larga), $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ (sulfobetaina). Entre los más conocidos está el propanosulfonato de 3-(dodecildimetilamonio), SB12.



SB12: Propanosulfonato de 3-(dodecildimetilamonio).

b) Según la naturaleza del grupo hidrofóbico, cola apolar

Se clasifican en base a la estructura de la región lipófila y entre ellos se pueden citar: grupos alquilo sin ramificar ($\text{C}_8\text{-C}_{20}$); grupos alquilo de ramificados ($\text{C}_8\text{-C}_{20}$), residuos de alquilbenceno ($\text{C}_8\text{-C}_{15}$), residuos de alquilnaftaleno (C_3 y grupos alquilo de mayor longitud), derivados de resina, polímeros de óxido de propileno de alto peso molecular, grupos perfluoroalquilo, grupos de polisiloxano y derivados de la lignina.

Es interesante indicar que los tensioactivos, al ser moléculas anfifílicas, presentan tendencia a autoasociarse, tanto en agua como en aceites, formando diferentes estructuras tridimensionales. Entre ellas pueden citarse micelas esféricas o cilíndricas, estructuras multicapas, membranas biológicas complejas, etc. (Tadros, 2005; Israelachvili, 1985). La formación de estas estructuras es una manifestación del denominado efecto hidrofóbico, esto es, la tendencia de las regiones hidrofóbicas de las moléculas anfifílicas de evitar el contacto con una fase polar. En base a esto, un aumento de la longitud de la cadena hidrofóbica de un tensioactivo resulta en una mayor tendencia del mismo para formar estructuras tridimensionales en las que la región no polar el contacto con una fase acuosa o polar.

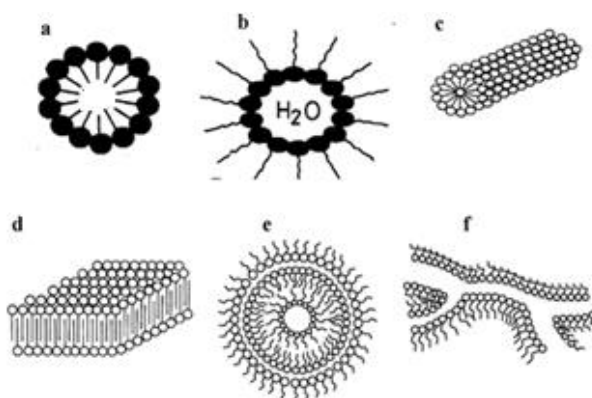


Figura 5.- Representación de distintos agregados formados por los tensioactivos. a) Micelas esféricas; b) micelas inversas; c) micelas cilíndricas o alargadas; d) fases lamelares planas; e) fases lamelares tipo cebolla o vesículas; f) cilindros interconectados.

De las estructuras mostradas en la Figura 5, las micelas son los agregados más estudiados. Generalmente tienen forma esférica. Pueden ser micelas directas cuando el tensioactivo se disuelve en una fase acuosa. En este caso las cabezas polares están en contacto con la disolución acuosa y las colas hidrofóbicas quedan en el interior del agregado (ver Figura 6). En este interior hidrofóbico se pueden solubilizar especies lipofílicas. Si el tensioactivo está disuelto en una fase orgánica, aceite, las colas hidrofóbicas se sitúan hacia el aceite, mientras que las cabezas polares quedan en el interior. Se forman las micelas inversas (ver Figura 6), que pueden solubilizar especies polares en su interior. En las emulsiones, si la fase continua es polar se forman micelas directas que solubilizan en su interior al aceite. Si la fase continua es aceite, la fase acuosa se solubiliza en el interior de las micelas inversas.

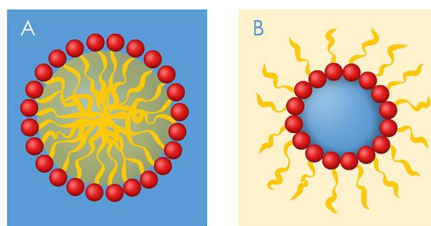


Figura 6.-A)Micela directa: B)Micelas inversa.

La naturaleza del grupo hidrofóbico afecta a las propiedades de los tensioactivos. Así, un aumento de la longitud de la cadena hidrofóbica disminuye la solubilidad del tensioactivo en agua y aumenta su solubilidad en disolventes orgánicos y resulta en un aumento de la tendencia del tensioactivo a adsorberse en la interfase, incrementándose el empaquetamiento de las moléculas del mismo en la región interfacial. Esto va acompañado de una mayor efectividad del tensioactivo para disminuir la tensión interfacial y/o superficial. Además, aumenta su temperatura de fusión.

La introducción de ramificaciones o insaturaciones en la región hidrofóbica del tensioactivo resulta en una menor tendencia del mismo en adsorberse en la interfase, disminuyendo el empaquetamiento del tensioactivo en la región interfacial. Esto hace que disminuya la efectividad del tensioactivo en reducir la tensión interfacial y/o superficial. También disminuye, en general, la tendencia a autoasociarse para formar estructuras tridimensionales y se observa una disminución de la temperatura de fusión (Clyde, 1999).

Para saber en qué fase se va a disolver mejor el emulsionante suele utilizarse el balance hidrófilo/lipófilo, el HLB, que puede considerarse una cuantificación de la regla de Bancroft. El HLB fue propuesto por Griffin (Griffin, 1949), que estableció una escala adimensional cuyos valores se situaron, en un principio, en el intervalo 0-20. Para tensioactivos no iónicos un valor bajo de HLB (<9) corresponde a un tensioactivo lipofílico (soluble en aceite), mientras que un valor alto de HLB (>11) correspondería a un tensioactivo hidrofílico (soluble en agua). La mayoría de los tensioactivos iónicos se caracterizan por valores de HLB mayores de 20, siendo solubles en agua. Así el dodecilsulfato sódico, SDS, tiene un valor de 30. En general, las emulsiones (W/O)

contienen emulsionantes con valores de HLB entre 3-8, mientras que en las (O/W) los emulsionantes tienen unos valores de HLB entre 8-18 (Salager y cols., 2015).

Tabla 1.- Valores del índice HLB de algunos tensioactivos usados como emulsionantes.

Nombre químico del emulsionante	HLB
Ácido oleico	1
Trioleato de sorbitano	1,8
Triestearato de sorbitano	2,1
Monooleato de sorbitano	4,3
Monoestearato de sorbitano	4,7
Monolaurato de sorbitano	8,6
Polisorbato 65	10,5
Polisorbato 85	11
Polisorbato 60	14,9
Polisorbato 80	15
Polisorbato 40	15,6
Polisorbato 20	16,7
Oleato potásico	20,0
Dodecilsulfato sódico	~40

En realidad lo que interesa es disponer de emulsionantes que puedan actuar como tales en una gran variedad de sistemas. Es por ello que en la actualidad se suelen utilizar mezclas de tensioactivos con distintos HLB como emulsionantes, que se han mostrado muy eficaces en la formación y estabilización de un gran número de dispersiones (W/O) y (O/W). En un apartado posterior, se considerarán aquellos aspectos más relevantes en los que se basa la elección del emulsionante más adecuado.

4.2.2. Temperatura de inversión de fases

Dado que la temperatura puede modificar la solubilidad de una sustancia, un cambio en esta puede alterar la estabilidad de las emulsiones dado que afecta a la solubilidad del emulsionante en las fases acuosa y lipófila. Hay una temperatura donde puede ocurrir una inversión de fases, TIP, y cuando se alcanza, el emulsionante presenta un carácter tanto lipófilo como hidrófilo (Aulton, 2004). Este valor hay que determinarlo experimentalmente y su conocimiento es importante para poder

controlar el tipo de emulsión que se forma en un sistema dado. Normalmente su determinación experimental se realiza con sistemas en los que la proporción de fase continua y dispersa es la misma y existe un porcentaje de emulsionante del 3-5% en peso. En general se encuentra que para emulsiones W/O se tiene que aumentar la temperatura ambiental entre 20-60°C para que ocurra la inversión de fases. En el caso de emulsiones O/W, la temperatura suele tener que disminuirse entre 10-40°C.

4.3 PROCESOS QUE AFECTAN A LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES

Una emulsión estable mantiene el tamaño y número de gotas de fase dispersa por unidad de volumen de fase continua (Aranberri y cols., 2006). Esto supone que no debe haber un cambio apreciable en el tamaño o distribución de tamaños de las gotas en la fase dispersa y que dichas gotas deben permanecer uniformemente distribuidas en el sistema. Existen diferentes procesos que disminuyen la estabilidad de las emulsiones. A continuación se considerarán los más importantes.

4.3.1 Cremado

Este proceso es causado por la acción de la gravedad y consiste en la aparición de un gradiente vertical de concentración de gotas, sin que varíe su distribución de tamaños. Es un proceso reversible, por lo que las gotas pueden redistribuirse en el medio de dispersión aplicando una fuerza o agitación. Los aceites de baja viscosidad tienden a cremar más fácilmente que aquellos con una alta viscosidad, por ello si

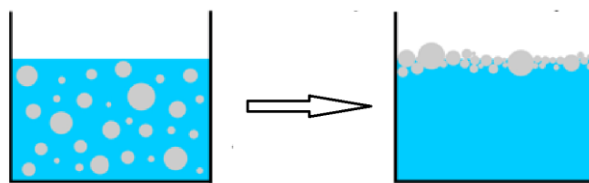


Figura 7.- Proceso de cremado.

aumentamos la viscosidad del medio disminuye la tendencia a cremar. Los factores que afectan a la velocidad del proceso de cremado aparecen en la ecuación de Stokes:

$$V = \frac{2r^2 (d_1 - d_2) g}{9\eta} \quad (1)$$

En esta ecuación V es la velocidad de cremado, r es el radio de la gota, d_1 y d_2 son las densidades de las fases dispersa y continua, g es la constante gravitacional y η es la

viscosidad del medio de dispersión. Esta ecuación proporciona estrategias para minimizar el proceso de cremado. Así:

a) Una reducción en el tamaño de las gotas disminuye la velocidad de cremado y aumenta la estabilidad de la emulsión.

b) Cuando se aumenta la viscosidad de la fase continua se disminuye la velocidad de cremado. Con este fin en muchos casos se añaden productos inductores de la viscosidad, como goma arábica y tragacanto. La temperatura también tiene un papel importante en este proceso, puesto que está inversamente relacionada con la viscosidad. Así pues, a mayor temperatura menor viscosidad y por tanto mayor velocidad de cremado.

c) La diferencia entre las densidades de ambas fases debe hacerse lo más pequeña posible. De esta forma aumentaremos la estabilidad de las emulsiones.

4.3.2 Floculación

Este proceso consiste en la adhesión de las gotas, sin fusionarse, y sin variación en la distribución de tamaños. Se debe a la desestabilización del equilibrio global entre

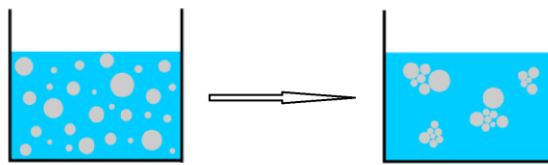


Figura 8.- Proceso de floculación.

las fuerzas de atracción, de van der Waals, y las de repulsión (de tipo estérico) y la hidratación. Este proceso se suele explicar en base a la teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Vervy, Overbeek), según la Figura 9. Para que no se produzca floculación, el sistema debe encontrarse en el mínimo secundario. En esta situación las partículas se encuentran atraídas por medio de fuerzas de van der Waals, pero se repelen lo suficiente como para no formar un agregado permanente que rompa el sistema, debido a que las gotas permanecen separadas por una película delgada de fase externa, permitiendo la regeneración del medio. Sin embargo para aquellas partículas que se encuentren en el mínimo primario, las fuerzas de atracción son más fuertes que las de repulsión y, como consecuencia, se produce la unión entre las gotas. (Israelachvili, 1985). Para evitar esto se suelen añadir a la emulsión sustancias que

carguen las gotas, para así aumentar las fuerzas repulsivas entre ellas, o bien que aumenten el impedimento estérico entre las mismas.

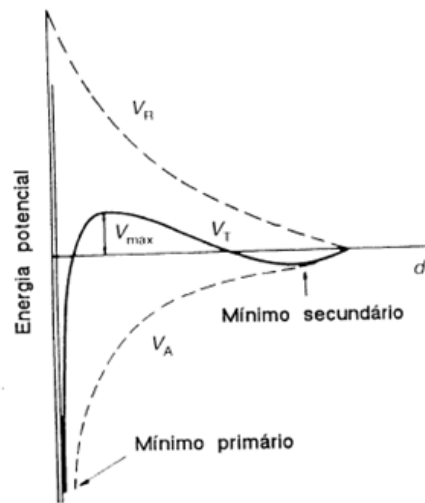


Figura 9.- Explicación de la teoría DLVO, energía potencial de interacción entre dos partículas, atracción y repulsión.

4.3.3 Coalescencia

En este proceso las gotas de la fase interna se fusionan y aumentan su tamaño, lo que supone la eliminación de parte de la interfase líquido-líquido. Las gotas más pequeñas se van a fusionar intentando reducir la tensión, formando gotas de mayor tamaño que van a desestabilizar el sistema (Baudi, 1999). Este proceso está favorecido termodinámicamente dado que se produce una disminución del área interfacial total. Como consecuencia, el emulsionante, que se encontraba localizado en la interfase, sufrirá un proceso de desorción, pasando a la disolución. Para reducir el número de

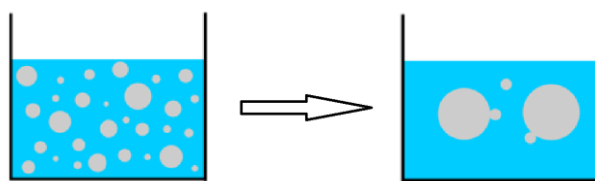


Figura 10.- Proceso de coalescencia.

colisiones entre las gotas, y con ello coalescencia, pueden añadirse al medio emulgentes estabilizadores, los cuales restringen la movilidad de las gotas y aumentan la viscosidad del medio disminuyendo dichas colisiones (Tadros, 2013).

4.3.4 Ruptura

Ocasionalmente, ocurre que una emulsión se rompe durante la preparación, es decir, es imposible dispersar una fase en el seno de la otra y ambas se separan. La ruptura de una emulsión puede deberse a la adición de un agente emulsionante incompatible, a la descomposición química o microbiológica del emulsionante, a la adición de electrolitos, a un aumento importante de la temperatura elevada o reducida o cambio en el pH.

4.3.5 Inversión de fases

En la inversión de fases una emulsión del tipo O/W cambia al tipo W/O y viceversa. Puede ocurrir por adición de un electrolito, cambiando la proporción del volumen de fases o por cambio de temperatura, como se indicó anteriormente. La inversión de fases puede minimizarse usando un agente emulsionante adecuado, manteniendo la concentración de fase dispersa entre 30-60% (Van Gruijthuijsen y cols., 2012) y almacenando la emulsión en condiciones adecuadas, frescas y sin exposición directa del sol. Un ejemplo de inversión de fases se muestra en la Figura 11. En este caso se pasa de una emulsión W/O a una O/W al añadir una sal de calcio a la misma.

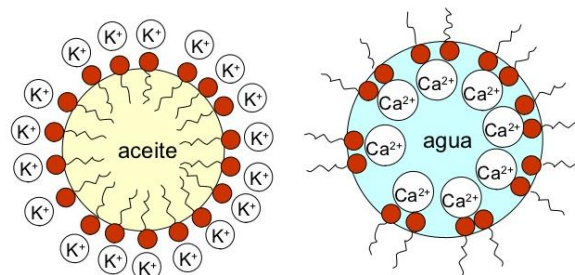


Figura 11.- Inversión de fases causada por la adición de un electrolito.

4.3.6 Engrosamiento de las gotas (Difusión molecular/Ostwald ripening)

En este proceso se produce un crecimiento de las gotas grandes, a costa de la desaparición de las gotas más pequeñas, hasta que estas últimas desaparecen. Ocurre a una velocidad que es función de la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua y se debe a que la presión interna de las gotas (presión de Laplace) es mayor en las gotas más pequeñas que en las gotas más grandes (Urbina-Villalba, 2009).

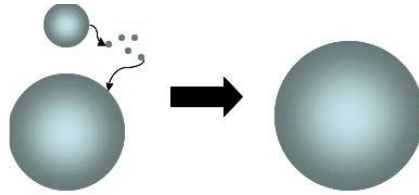


Figura 11.- Engrosamiento en una emulsión.

4.4 MICROEMULSIONES

Como se indicó anteriormente, las microemulsiones son emulsiones caracterizadas por un tamaño de gota o micela (fase dispersa) muy pequeño, normalmente entre 10-200nm. Debido al pequeño tamaño de las gotas, la luz es poco dispersada y las microemulsiones, a pesar de ser sistemas dispersos, son transparentes. También son estables termodinámicamente y están constituidas por dos líquidos inmiscibles y un tensioactivo (emulsionante) y/o un co-tensioactivo en las cantidades adecuadas (Solans y cols., 2001). Los co-tensioactivos son sustancias que ayudan a estabilizar las microemulsiones y pueden ser, por ejemplo, alcoholes de cadena larga. Se sitúan en la interfase entre las dos fases inmiscibles, junto al emulsionante.

Según la clasificación de Winsor se distinguen tres tipos diferentes de microemulsiones en función de su comportamiento de fase:

- Tipo I: Microemulsiones O/W en las que el aceite se solubiliza en el interior de las micelas directas en una fase continua acuosa.
- Tipo II: Microemulsiones W/O, en las que la fase acuosa se solubiliza en el interior de las micelas inversas en una fase continua oleosa.
- Tipo III: Microemulsiones en las que la fase acuosa y oleosa están en equilibrio con una tercera fase rica en tensioactivo llamada la fase media de la microemulsión, la cual puede contener una emulsión bicontinua.

Las microemulsiones tienen un gran número de aplicaciones en cosmética, en la descontaminación de suelos y aguas, para la elaboración de productos alimentarios, farmacéuticos o algunos pesticidas, etc. El gran interés en el uso de las microemulsiones para distintas aplicaciones industriales, se basa sobre todo en su alta capacidad de solubilización de componentes tanto hidrofílicos como lipofílicos (Wormuth y cols., 1990).

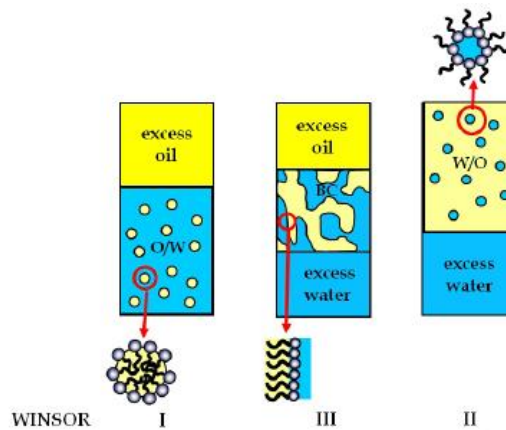


Figura 12.- Clasificación de Winsor de las microemulsiones.

4.5 SELECCIÓN DE AGENTES EMULSIFICANTES

La elección del agente emulsificante tiene un papel fundamental en la preparación de una formulación que sea una emulsión. De ella va a depender la estabilidad de dicha formulación. Si se tiene en cuenta que los preparados suelen contener un elevado número de compuestos, es muy difícil encontrar un único emulsionante que presente todas las propiedades requeridas para estabilizar la emulsión. Por esta razón, y como ya se ha apuntado con anterioridad, se suelen emplear mezclas de emulsionantes.

Se puede considerar que un emulsionante ideal debería poseer las siguientes características (Schramm, 2005):

- 1.-Reducir la tensión interfacial entre dos fases líquidas inmiscibles.
- 2.-Ser física y químicamente estable, ser inerte y no presentar problemas de incompatibilidad con el resto de los componentes de la formulación.
- 3.- No debe causar irritación o toxicidad a las concentraciones en las que está presente en el preparado.
- 4.-No debe proporcionar olor, sabor o color a la preparación. Es decir, ha de ser organolépticamente inerte.
- 5.-Ha de ser capaz de formar una película coherente alrededor de las gotas de fase dispersa, que evite su coalescencia y de estabilidad a la emulsión.
- 6.-Debe mantener la viscosidad requerida para la preparación. Hay que tener en cuenta que la viscosidad es la propiedad que caracteriza la resistencia que presenta

un fluido, en este caso la emulsión, a desplazarse. Va a determinar la fluidez de la emulsión, lo que tiene una gran importancia a nivel cosmético (Perron, 1978).

4.6 LOS COSMÉTICOS

La Cosmética es una disciplina de las Ciencias de la Salud que tiene como objetivo la preparación de productos, cosméticos, que han sido diseñados para beneficiar y aumentar el bienestar del consumidor, teniendo como finalidad mejorar la imagen y estética de aquel que los utiliza. Así, muchas formulaciones cosméticas se emplean para lavar el cabello o suavizarlo, tener buen olor corporal, hidratar y suavizar la piel, proteger la piel de quemaduras producidas por las radiaciones del sol, etc. Para conseguir estos beneficios las formulaciones deben cumplir una serie de requisitos estándares tales como, textura, consistencia, color y fragancia agradable o facilidad de aplicación, entre otros. Puesto que los productos cosméticos entran en contacto con varios órganos y tejidos corporales, hay que considerar de gran importancia la elección de los ingredientes usados en estas formulaciones y su seguridad médica. Por tanto, los ingredientes empleados no deben producir ninguna alergia, sensibilidad o irritación y deben estar libres de cualquier impureza que contenga efectos tóxicos. Deben ser totalmente biocompatibles (Tadros, 2005). Las formulaciones cosméticas están formadas, en general, por una gran variedad de componentes, cada uno de los cuales tiene una función específica. Así se pueden citar aceites, agua, emulsionantes, agentes colorantes, fragancias, conservantes o vitaminas, entre otros. Dada la gran variedad de cosméticos, este Trabajo Fin de Grado ha focalizado su atención en aquellos cosméticos que van dirigidos hacia el cuidado de la piel, la mayoría de los cuales son emulsiones. Por ello, se empezará por considerar las características de este importante órgano.

4.6.1 La importancia de la piel

Una de las grandes áreas de interés de la formulación cosmética es la interacción con la piel, ya que para un ser vivo, la piel es algo más que una barrera estática entre el ambiente interno y externo. Es una estructura dinámica, cuya finalidad es servir de barrera y a la que hay que mantener hidratada, limitando los efectos químicos, biológicos y físicos a los que se expone. Es el órgano del sentido del tacto, y mediante

secreciones se comporta como un intercambiador de calor, que regula la temperatura corporal. Además, es un sistema de purificación que permite eliminar del cuerpo sustancias nocivas, toxinas, y se puede considerar como un sistema de defensa capaz de dar una respuesta nerviosa ante la presencia de materiales dañinos. No hay que olvidar el papel que juega la piel en el comportamiento psicológico-social de las personas. Su apariencia, tacto y olor juega un papel importante en la interacción entre

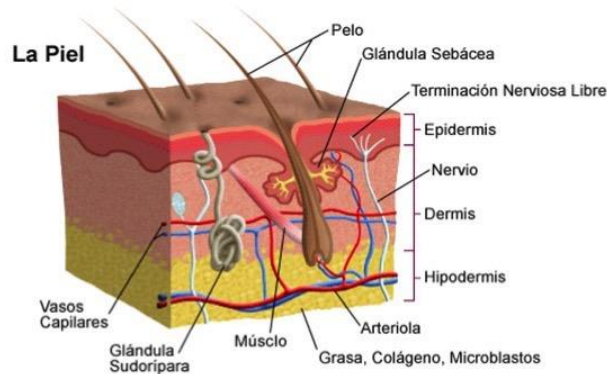


Figura 13.- La piel.

las personas. De alguna forma, las condiciones visibles de la piel reflejan el bienestar de una persona y su estado psicológico. También es un reflejo de las experiencias vividas por cada persona. Por último, la piel es un indicativo claro de la edad.

La piel es el órgano más extenso del cuerpo humano y su grosor depende de la localización anatómica, variando desde <1 mm en los párpados hasta >3 mm en las palmas de las manos y las plantas de los pies. A simple vista la piel tiene apariencia de suavidad y de ausencia de imperfecciones, pero a medida que se amplifica la imagen de la piel, puede observarse que existe una red de surcos, ondulaciones y poros y que está cubierta por vello, a excepción de las palmas de las manos y las plantas de los pies (Polefka, 1999).

La capa superior de la piel, la cual es la principal barrera contra la pérdida de agua, es el estrato o capa córnea, que además protege el cuerpo de los posibles ataques químicos y biológicos. Las funciones del estrato córneo son el refuerzo mecánico de la piel, la hidratación de la misma, su protección contra la radiación ultravioleta y sirve de barrera contra el paso percutáneo de sustancias químicas y agentes microbianos. Esta

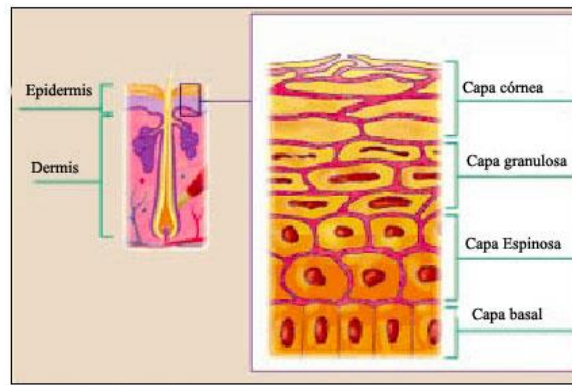


Figura 14.- Estructura de la epidermis y la dermis.

capa es muy fina, de aproximadamente $30\mu\text{m}$, y está compuesta por alrededor de un 10% de lípidos organizados en una estructura de bicapa. Tiene un alto contenido en agua y es transparente y suave. La figura 15 muestra un esquema de la estructura del

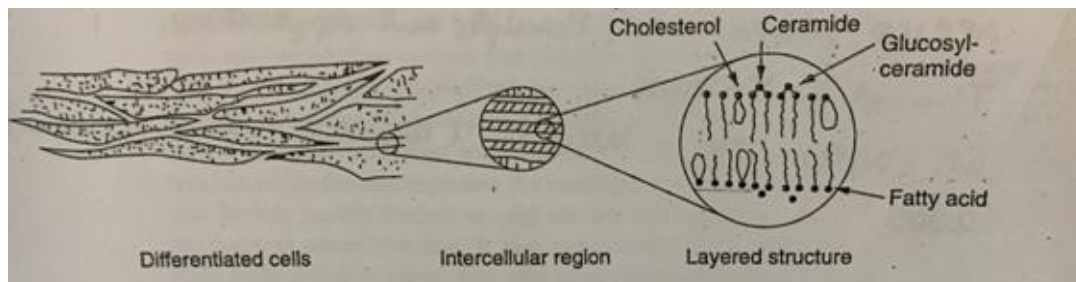


Figura 15.- Estructura del estrato córneo propuesta por Elias et al.

estrato córneo sugerida por Elias et al (Lang y Spengler, 1986). En esta imagen, las ceras eran consideradas los elementos de formación estructural, pero según los trabajos de investigación de Friberg y Osborne (Schramm, 2005) se descubrió que los ácidos grasos (fatty acids) son componentes esenciales para la estructura laminada y que una parte considerable de los lípidos está localizada en el espacio entre los grupos metilos.

La Figura 16 muestra un ejemplo de cómo se considera que es la estructura de la capa córnea en la actualidad. Cuando una formulación cosmética se aplica sobre la piel, interaccionará en primer lugar con el estrato córneo. Es imprescindible que dicha capa mantenga su estructura lipídica y prevenir cualquier cristalización de los lípidos. Esto ocurre cuando el contenido de agua es reducido a un cierto nivel y tiene un efecto drástico sobre la apariencia de suavidad de la piel, dando sensación de sequedad (ver Figura 17).

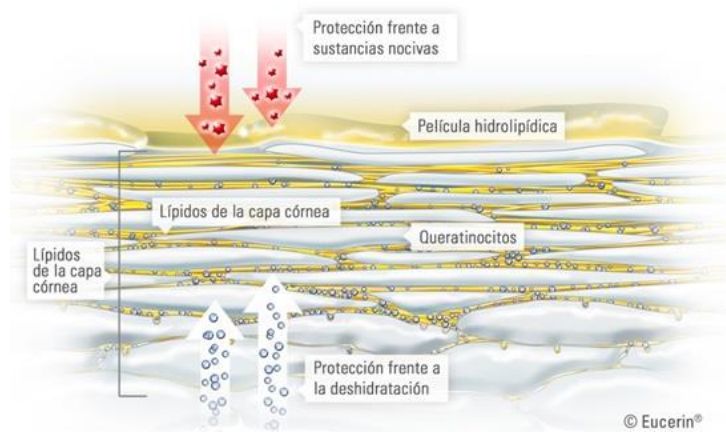


Figura 16: Representación de la estructura del estrato o capa córnea.



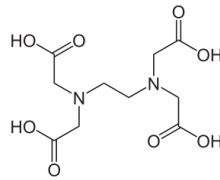
Figura 17.- Ejemplo de sequedad de la piel.

4.6.2 Productos cosméticos para el cuidado de la piel

Los productos de cosmética para el cuidado de la piel deben cumplir requerimientos tanto funcionales como estéticos. Estas formulaciones suelen ser emulsiones, que contienen numerosos ingredientes, entre los que destacan los emulsionantes dado que son estos los responsables de la estabilidad de las mismas. Estos cosméticos tienen funciones primarias como hidratar o proteger la piel de los rayos solares, y funciones secundarias como suavizarla, dando un olor y apariencia agradable. Deben ser estables física, química y microbiológicamente y no producir irritabilidad en la piel (Floyd, 2009). La formulación de cremas en forma de emulsiones favorece la aplicación y absorción del producto, permitiendo que los componentes tanto acuosos como oleosos se encuentren en un mismo producto. La fase acuosa, la cual ocupa entre un 60-80% del volumen, suele contener componentes como (Van Herk y Gilbert, 2013):

- Humectantes. Se utilizan para prevenir la pérdida de agua (glicerina, sorbitol, propilenglicol).
- Codisolventes. Su función es solubilizar las fragancias o los conservantes.

-Agentes quelantes. Se unen a los iones polivalentes metálicos para formar quelatos y, de esta forma, conservan la estabilidad de la emulsión. El más utilizado es el ácido etilendiaminotetraacético (AEDT), que también se usa muy frecuentemente en la industria alimentaria.



AEDT

-Tensioactivos solubles en agua. Suelen ser de tipo iónico y su función es la de emulsionantes para estabilizar la emulsión.

-Tensioactivos catiónicos derivados de aminas cuaternarias. Se añaden a las formulaciones como agentes antimicrobianos, como germicidas, manteniendo la cantidad de microorganismos a un nivel seguro.

-Potenciadores de la viscosidad. Su función es que la formulación no sea demasiado líquida, dándole consistencia y mejorando su estabilidad a temperaturas altas. Suelen utilizarse con este fin gomas, celulosa o minerales arcillosos.

-Proteínas. Ayudan a mantener y mejorar el estado de la dermis. Las más utilizadas son colágeno, elastina, reticulita y queratina.

-Vitaminas solubles en agua. Son muy beneficiosas para la piel. Así, por ejemplo, la vitamina C interviene en la formación de colágeno, mejorando la elasticidad de la piel y la vitamina H ayuda a regular la grasa.

-Minerales. Se están incorporando cada vez más a los productos cosméticos dado que disminuyen mucho el riesgo de alergias, a la vez que limpian y renuevan la piel. Se suelen utilizar arcillas, óxidos de zinc o hierro e incluso diamantes y otras gemas preciosas.

Las lociones y las cremas contienen emolientes, aceites que proporcionan un efecto lubricante y de suavidad cuando se aplican sobre la piel. La fase oleosa (ocupando entre un 20-40% del volumen total) contiene componentes tales como (Lang y Spengler, 1986):

-Aceites y ceras (siliconas, aceites minerales, parafina o lípidos). Los lípidos usados suelen ser triacilglicéridos o ésteres de ceras, los primeros son ésteres de glicerol y

ácidos carboxílicos como el aceite de oliva, mientras que los segundos son ácidos grasos que han sido esterificados en alcoholes grasos como por ejemplo el aceite de jojoba.

- Colorantes y perfumes.

- Tensioactivos solubles en aceite para estabilizar la emulsión. Son tensioactivos no iónicos que actúan de emulsionantes para estabilizar la formulación. Suelen ser alcoholes alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos o ésteres alifáticos.

- Vitaminas liposolubles. La vitamina A favorece la regeneración de la piel, mejorando su elasticidad y proporcionándole firmeza. La vitamina D evita que la piel se deshidrate. La vitamina E favorece la microcirculación, mejorando la hidratación y la elasticidad. Se usa en los cicatrizantes. La vitamina F ayuda a la nutrición de la piel.

En la actualidad, los consumidores prefieren formulaciones obtenidas a partir de ingredientes naturales, por lo que cada vez aumenta más el porcentaje de productos naturales contenidos en las distintas formulaciones.

Aunque es importante crear una barrera de protección en la piel, algunos productos cosméticos contienen ingredientes fisiológicamente activos que mejorarán las condiciones de la piel solo si la penetran. Estas sustancias activas pueden ser encapsuladas en la fase interna acuosa o en la oleosa, dependiendo del tipo de emulsión y de si el principio activo es lipofílico o hidrofílico. Esta difusión a través de la piel puede ser descrita utilizando la Ley de Fick, aunque con algunas aproximaciones debido a que la composición de la formulación cosmética cambia a lo largo del curso de la aplicación (debido a que los ingredientes volátiles, incluyendo el agua, se evaporan). Al tener el producto en forma de emulsión, se favorece una liberación lenta de los ingredientes (Sabater y Mourelle, 2013).

Las emulsiones con fase externa acuosa se utilizan cuando la fracción de sustancias lipófilas en el preparado no es elevada. En este caso el producto no da la sensación de producir grasa sobre la piel, como es el caso de cremas hidratantes faciales. Por el contrario, las emulsiones con fase externa oleosa se suelen utilizar cuando la fracción de sustancias lipófilas en el preparado es alta y se pretende que el producto permanezca más tiempo sin absorberse. Un ejemplo son las cremas emolientes, empleadas tanto para devolver la flexibilidad de la piel como para calmar

su sequedad. Están indicadas en casos de pieles muy secas o con afecciones cutáneas como dermatitis atópica, ictiosis y psoriasis (Varela y cols., 2010).

Cuando los preparados contienen ingredientes terapéuticos, la naturaleza de la emulsión influye en el tiempo de liberación, y por tanto en el tiempo de acción. Por ejemplo, emulsiones tipo W/O que contengan un agente antiséptico tendrán una acción más lenta y prolongada que las de tipo O/W. La liberación del antiséptico en estas últimas será más rápida, pero también presentan un menor tiempo de acción (Coupland y Nichols, 1997).

En la Tabla 2 se recoge la composición de dos preparados cosméticos con diferentes funciones: una crema facial de noche y una crema para un bebé. Puede apreciarse en esta tabla las distintas composiciones.

Tabla 2.- Diferencias entre ingredientes empleados en la formulación de dos cremas diferentes: crema de noche en emulsión O/W frente a crema de bebe tipo W/O.

Tipo de producto	Ingrediente	Concentración (%)	Función
Crema de noche (O/W)	Aceite de pez reloj anaranjado	8	Acondicionador
	Dimeticona de silicona fluida	1	
	Cetil acetato/ Alcohol de lanolina acetilado	1	Emoliente
	Miristato de miristilo	3	Emulsionante
	Estearato de PEG	3	Emulsionante
	Alcohol cetearílico	2	Emulsionante
	Estearato de glicerol	7	Emulsionante
	Propilenglicol	3	
	Colágeno soluble en agua (0,3%)	11	Hidratante
	Agua	hasta 100	
	Perfume, Conservantes	qs*	
Crema de bebé (W/O)	Aloholes de lanolina	2	Emulsionante
	Lanolina	4,5	Emoliente/Hidratante
	Aceite mineral	17	
	Hidroxitoluento butilado (BHT)	0,01	Antioxidante
	Gelatina de petróleo blanco	13,3	
	Glicerina	5	Emoliente
	Agua	hasta 100	
	Óxido de zinc	7	Protector solar
	Perfume, Conservantes, Color	qs*	

qs*: Cantidad suficiente hasta obtener el resultado deseado; PEG: Polietilenglicol

A continuación se considerarán las formulaciones en forma de emulsión más utilizadas en el cuidado de la piel. Puesto que cada una de ellas abarca una amplia gama de productos, trataremos sólo aquellos de uso más habitual.

4.6.2.1 Productos de higiene, rostro y cuerpo

Los cosméticos de higiene, ya sean faciales o corporales, probablemente se encuentran entre los productos cosméticos más demandados, dado que se suelen utilizar varias veces al día. Son productos de consumo habitual que se encuentran en nuestros hogares en cualquiera de sus formas cosméticas. Tienen como función principal la limpieza de la piel, eliminando la suciedad que se acumula sobre su superficie. Para eliminar la suciedad se emplearán sustancias con capacidad de detergencia (proceso de limpieza de una superficie), entre las que se encuentran los tensioactivos (Ribosa, 1979). En estas formulaciones los tensioactivos, no sólo son emulsionantes, sino que actúan como humectantes, reteniendo el agua sobre la piel (no confundir con hidratante) y ayudando al producto a extenderse por su superficie. También actúan como espumantes, aportando la espuma característica de los productos de higiene, y formando una capa de gas entre la suciedad y la superficie de la piel que ayuda en el proceso de limpieza.

-.Emulsiones limpiadoras (leches limpiadoras)

Son formulaciones en forma de emulsión, generalmente de tipo aceite en agua (O/W), que permiten que la fase externa sea fácilmente eliminada durante el aclarado. No suelen contener cantidades elevadas de detergentes, por lo que no resultan agresivos para la piel y suelen ser bien tolerados por todas las tipologías cutáneas. Normalmente el principio activo principal es un detergente sintético, siendo los más empleados los derivados sulfonados de ácidos grasos y otros tensioactivos aniónicos (el más habitual es el lauril sulfato sódico, SDS). También pueden estar presentes en estas formulaciones diferentes tensioactivos anfóteros (Valea, 1990).

Se pueden encontrar emulsiones limpiadoras específicas para cada tipo de piel (seca, mixta o grasa), que se diferenciarán principalmente en los elementos grasos que contienen. Por ejemplo, aquellas para pieles secas incorporan una mayor cantidad de lípidos, para reponer las grasas propias cutáneas que hayan podido ser eliminadas en

el proceso de limpieza. Por otro lado, las limpiadoras para pieles grasas contendrán una mayor cantidad de tensioactivos y activos astringentes que frenen las secreciones, como por ejemplo extractos vegetales ricos en taninos. En las emulsiones para pieles sensibles se suelen introducir activos calmantes, como extractos de tilo o de manzanillas. Si se tratase emulsiones para pieles desvitalizadas, se suelen añadir estimulantes para la piel, como extractos animales o vitaminas. Por último para las pieles de personas de avanzada edad, pieles seniles, se suelen incorporar una mayor cantidad de hidratantes, humectantes, revitalizantes y tensores (Torres y cols., 2001).

-Geles de baño

Sus principales principios activos son los tensioactivos, generalmente aniónicos, del tipo lauril sulfato sódico o lauril éter sulfato sódico. Estos tensioactivos actúan como emulsionantes y detergentes. No obstante, en las formulaciones para baños de espuma, los tensioactivos también actúan como agentes espumantes. Estas formulaciones no deben ser excesivamente desengrasantes, conteniendo en muchos casos sustancias emolientes que darán a la piel una mayor suavidad tras el lavado y evitan la sequedad de la misma.

En los geles son muy importantes los perfumes, dado que los hacen más atractivos. También son importantes los espesantes. Un gel demasiado líquido se desperdicia con facilidad. Como espesantes se suelen utilizar electrolitos, que aumentan la viscosidad (Schramm, 2005).

4.6.2.2 Higiene del cabello

-Champús

El cabello está constantemente expuesto a sustancias que lo ensucian y entre las que podemos citar los contaminantes climáticos (polvos, humos o residuos del ambiente) y el mismo sebo cutáneo. Este último favorece la adhesión de la suciedad y de las células cutáneas, así como la descomposición de éstas. También pueden adherirse el propio sudor de la piel e incluso restos de cosméticos que queden tras un mal aclarado. Los champús se utilizan para limpiar el cabello y el cuero cabelludo, favoreciendo y mejorando su apariencia. No deben ser irritantes y tras el lavado debe dejar el cabello brillante, suave, dócil y fácil de peinar.

Los champús deben tener un buen poder detergente, que permita eliminar todas las sustancias adheridas al cabello. Además, deben presentar un bajo poder desengrasante, para no eliminar la propia emulsión epicutánea, producida por las glándulas sebáceas y sudoríparas del cuero cabelludo y encargada de mantenerlo hidratado, protegido, lubricado y con la proporción de flora microbiana en las cantidades adecuadas. Es importante que tengan un buen poder espumante para dispersar la suciedad, que sea inocuo y no irrite la piel. Su aplicación y aclarado debe ser fácil (debe presentar una viscosidad adecuada), no deben ser sensibles a aguas duras (con altas cantidades de calcio y magnesio) y deben tener una buena presentación con agradables propiedades organolépticas.

Además de los tensioactivos, que actúan como emulsionantes, detergentes y espumantes, suelen estar presentes otros aditivos y correctores como espesantes, opacificantes, suavizantes, antioxidantes, perfumes o correctores de pH, entre otros (Flick,1989).

Se pueden encontrar distintos tipos de champús. Los champús para niños son extremadamente inocuos y no irritantes, con un pH cercano a siete (el que se encuentra en el lagrimal) para evitar la irritación de los ojos y cuyos aditivos y correctores se reducen al máximo, por ello son más líquidos (Ribosa, 1978). Los champús de uso frecuente, para todo tipo de cabello, que no se caracterizan por un alto poder detergente, por lo que tendrán poco poder desengrasante. En este caso los tensioactivos principales son de tipo catiónico. Los champús de tratamiento se enfocan a diferentes afecciones del cabello como pitiriasis, seborrea, alopecia o pediculosis, además de aquellos reestructurantes para cabellos secos y dañados. En cada caso tendrán aditivos específicos.

4.6.2.3 Maquillaje

El término maquillaje se utiliza para describir todo aquel producto o elemento empleado en la decoración de partes del cuerpo a fin de resaltar, colorear, decorar y ocultar ciertos rasgos. Entre los distintos tipos de maquillaje se pueden mencionar sombras para los ojos, rímel para las pestañas, delineadores, lápices de labios, bases y colores para las mejillas, brillos de labios o esmaltes. Entre los principios activos empleados se encuentran los colorantes y los pigmentos. La forma de actuación de

ambos es diferente, ya que los colorantes se depositan sobre la superficie de la piel para que esta cambie su color o se aprecie con color diferente, mientras que los pigmentos actúan químicamente sobre la superficie, provocando el cambio de color.

Según la zona de aplicación en el cuerpo, los maquillajes se clasifican en: a) grupo 1, pueden aplicarse en cualquier zona del cuerpo; b) grupo 2, no pueden aplicarse en la zona periorcular; c) grupo 3, no se pueden aplicar sobre mucosas ni semimucosas (como en labios), y d) grupo 4, que solo pueden entrar en contacto con la piel durante un tiempo breve (Wilkinson y cols. 1990).

-Bases de maquillaje

Las bases de maquillaje se denominan también maquillajes de fondo y aportan color de base sobre la piel, para darle uniformidad cromática y corregir posibles imperfecciones, dándole una mejor apariencia a la piel. Sobre estos cosméticos se pueden aplicar otros como polvos de maquillajes o coloretes. Suelen presentar coloraciones muy similares a la de la piel, para dar un aspecto natural, y deben cubrir bien la piel y servir de soporte para otros cosméticos. Para que cubran bien la piel suelen contener cantidades relativamente elevadas de pigmentos, como dióxido de titanio y óxido de zinc. Éstos además poseen colores neutros, que ayudarán a suavizar y rebajar el color final del resto de pigmentos contenidos en el maquillaje. Para favorecer una aplicación fácil, incorporan humectantes glicéridos e hidroalcoholes, como la glicerina o el propilenglicol, así como gelificantes. Estos productos evitan además que el producto pierda agua (Sabater y Mourelle, 2012).

Cuando van destinados a pieles secas tienen un mayor contenido graso y son emulsiones (W/O), mientras que para pieles grasas se emplean emulsiones (O/W). En este último caso, también contienen talco, caolín y otros polvos adsorbentes, que permiten eliminar la grasa de la piel.

4.6.2.4 Solares y Aftersun

-Solares

La radiación solar provoca numerosos efectos perjudiciales sobre la piel, por lo que es importante su protección para evitar problemas relacionados con la exposición como cánceres de piel, envejecimiento, deshidratación cutánea o hiperqueratosis. Es por ello que la utilización de protectores solares es imprescindible.

Los protectores solares son emulsiones cuyo componente principal es el filtro solar. Es el encargado de detener las radiaciones solares dañinas, es decir los rayos ultravioleta, UV. Otros principios activos importantes de los filtros solares son los hidratantes y, sobre todo, los antioxidantes, puesto que la radiación solar provoca la aparición de radicales libres y sustancias oxidantes. Existen dos tipos distintos de filtros. Los filtros físicos, que forman una película sobre la piel reflejando los rayos solares, y los filtros químicos, que cambian la longitud de onda de las radiaciones UV incidentes en la piel, aumentándola y con ello disminuyendo su impacto sobre la misma. Entre los filtros físicos destacan los óxidos de zinc, hierro y titanio, que pueden pulverizarse hasta tamaños muy pequeños y permiten cubrir la epidermis fácilmente, sin dejar rastro visible. Los filtros químicos son moléculas orgánicas que contienen grupos cromóforos, como acrilatos, derivados de benzimidazoles, derivados de benzofenonas, etc. Los filtros físicos se consideran más eficaces dado que no se dispone de filtros químicos que puedan absorber todo el intervalo de radiación UV, por lo que es necesario que estén presentes más de un filtro químico si se quiere que la crema solar sea efectiva. La tendencia actual es a que los filtros sean de tipo físico para evitar alergias y que el producto sea más natural (Lang y cols., 1986).

Como sustancias antioxidantes se suelen utilizar algunas vitaminas, como las del grupo A, es decir, las que derivan del ácido retinoico (el retinol) y los carotenos. También se emplean las del grupo C, ácido ascórbico y derivados, así como las vitaminas del grupo E o tocoferoles. Otras sustancias antioxidantes muy usadas son los flavonoides y compuestos con grupo -SH, que actúan combatiendo la destrucción de radicales libres. Por último, se han desarrollado activos antioxidantes de última generación basados en la inclusión de enzimas antioxidantes como la superóxido dismutasa (SOD) (Wilkinson y cols., 1990).

-Aftersun

Son productos específicos para después del sol, ideados para corregir o mejorar las condiciones de la piel tras su exposición a dosis relativamente elevadas de radiación solar. Por ello deben tener propiedades reparadoras, antiinflamatorias, regeneradoras, hidratantes y calmantes. Suelen formularse como emulsiones (O/W), aunque para pieles especialmente grasas se encuentran aftersun en forma de geles,

aunque son menos frecuentes. Sus principios activos hidratantes incluyen humectantes, emolientes, aceites y grasas. El producto antiinflamatorio más utilizado es el α -bisalolol, que se obtiene a partir de extractos vegetales ricos en esta sustancia, como el extracto de manzanilla. También se emplean como antiinflamatorios los flavonoides, presentes en extractos de caléndula, malva, manzanilla o aloe. Para reponer la dermis deteriorada se emplean epitelizantes como la alantoína, el pantenol (derivado de la vitamina B5), el ácido ximénico y extractos vegetales como el aguacate, la caléndula o la centella asiática (Flick, 1989).

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado una revisión bibliográfica sobre el empleo de los emulsionantes en los productos cosméticos. De la información recabada se han sacado las siguientes conclusiones:

1.-El papel fundamental que juegan las emulsiones en las formulaciones cosméticas se debe a la necesidad de incorporar en dichas formulaciones diferentes ingredientes de muy distinta polaridad. Es decir, ingredientes de naturaleza tanto hidrófila como lipófila.

2.-Es importante que las formulaciones sean estables y en ello radica que el uso de emulsionantes en cosmética sea imprescindible.

3.-La elección del emulsionante es una pieza clave de las formulaciones cosméticas en forma de emulsión, dado que de ello depende la estabilidad de las mismas. Esa estabilidad es la que va a permitir que realicen la función para las que han sido diseñadas.

4.-El tipo de emulsión dependerá de los distintos ingredientes presentes en la formulación y de sus porcentajes en la misma. Esto, a su vez, determinará su funcionalidad. Por ejemplo, una base de maquillaje destinada a pieles secas tiene un mayor contenido graso y será una emulsión (W/O), mientras que si va destinada a pieles grasas se emplearán emulsiones (O/W).

6. BIBLIOGRAFÍA

Aicart E, Junquera E. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Volumen 6. 2ª ed. New York- London: Somasundaran, P. Editor. Taylor and Francis; 2006. p. 4601.

Aranberri I, Binks B.P, Clint J.H, Fletcher P.D.I. Elaboración y Caracterización de Emulsiones Estabilizadas por Polímeros y Agentes Tensioactivos. Surfactant and Colloid Group. 2006; 7 (3): 211-232.

Aulton M.E. The Science of Dosage Forms Design. Livingstone: Churchill; 2004. p.70-73.

Broze G. Handbook of Detergents, Part A: Properties. Boca Raton (Florida, USA): Marcel Dekker, INC; 1999.

Clyde E. Emulsifiers. Practical guides for the food industry. St Paul: Eagan Press Handbook Series. American Association of Cereal Chemists, INC; 1999.

Coupland K, Nichols J.A. Lipids, Their Use in Personal Care Products in Lipid Technologies and Applications. New York: Gunstone, F.D; 1997.

Flick E.W. Cosmetic and Toiletry Formulations, Volume 4. Park Ridge, New Jersey, U.S.A: 1989.

Floyd D. Applications of Amphoteric-Based Formulations. En: Zoller U, editor. Handbook of Detergents, Part E: Applicatios. Boca Raton (FL, USA): CRC Press; 2009.

Griffin, W. Classification of Surface-Active Agents by HLB. J. Soc. Cosmetics Chemists 1949, (1): 311-326.

Israelachvili, J. Intermolecular and Surface Forces. California, Santa Barbara: Academic Press; 1985.

Kovalchuk N.M, Trybala A, Starov V, Matar O, Ivanova N. Fluoro- vs hydrocarbon surfactants: Why do they differ in wetting performance?. Adv. Colloid Interface Sci. 2014; (210): 65-71.

Lang G, Spengler J. Surfactants in Cosmetic Formulations: Skin Irritacy and Physical Properties. Proc. Internat. Federation Societies of Cosmetic Chemists (IFSCC). Barcelona: 1986; 29 (1): 34-45.

Leal-Calderón F, Schmitt V, Bibette J. Emulsion Science. Basic Principles. 2ª ed. New York: Springer; 2007.

Lin T.J. Manufacturing Cosmetic Emulsions: Pragmatic Troubleshooting and Energy Conservation, 1ª. ed. Alluredbooks, Carol Stream; 2010.

Montejano Gaitán J.G. Estado de dispersión. En: Badui S, director. Química de los Alimentos. 4ª ed. México: Pearson Educación; 1999. p.547-563.

Morales D, Gutiérrez J.M, García-Celma M.J, Solans C. A Study of the Relation between Bicontinuous Microemulsions and Oil/Water Nano-emulsion Formation. Langmuir. 2003; 19 (19): 7196-7200.

Perron R. Aspectos recientes del estudio de las emulsions. En: Ribosa P, director. La Ecología en relación con los Tensioactivos, Emulsionantes, Detergentes líquidos y Tensioactivos en Cosmética. VII Jornadas del Comité Español de la Detergencia. Barcelona: CED; 1978. p.121-133.

Polefka T.G. Surfactant Interactions with Skin. En: Broze G, editor. Handbook of Detergents. Part A: Properties. Boca Ratón (Florida, USA): Marcel Dekker, INC; 1999. p.433-468.

Ribosa P. La Ecología en relación con los Tensioactivos, Emulsiones Detergentes Líquidos y Tensioactivos en Cosmética. VII Jornadas del Comité Español de la Detergencia. Barcelona: CED; 1978.

Ribosa P. Tensioactivos: Físico-Química, Ecología y Aplicaciones y Tensioactivos en Cosmética. X Jornadas del Comité Español de la Detergencia. Barcelona: CED; 1979.

Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 3ªed. New York: Surfactant Research Institute, Brooklyn College, The City University of New York; 2004.

Sabater I, Mourelle L. Cosmetología para estética y belleza. Madrid: Mc Graw- Hill/ Interamericana de España; 2012.

Salager J.L, Antón R, Anderez J, Aubry J.M. Formulación de microemulsiones por el Método del HLD [en línea]. Mérida- Venezuela: 2015. [Consultado en Marzo 2016]. Disponible en:

<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S211T.pdf>

Schramm L.L. Emulsions, Foams and Suspensions. Weinheim (República Federal Alemana): Wiley-VCH; 2005.

Solans C, Esquena J, Azemar N, García Celma M.J. Sistemas tensioactivos coloidales: microemulsiones y sus aplicaciones como medios de solubilización y reacción. Química e Industria. 2001; 522 (522): 423-430.

Tadros T.F. Applied Surfactants. Principles and Applications. Weinheim (República Federal Alemana): Wiley-VCH; 2005.

Tadros T.F. Emulsion Formation and Stability. Weinheim (República Federal Alemana): Wiley-VCH; 2013.

Torres R, Jiménez L.C, Azuara S. Fichas de Elaboración de Cosméticos y Nociones de Anatomía y Fisiología de la Piel Aplicadas a las Imagen Personal. Murcia: EDITA, Centro de Impresión Digital, S.L; 2001.

Urbina-Villalba G. An Algorithm for emulsion Stability Simulations: Account of Flocculation, Coalescence, Surfactant Adsorption and the Process of Ostwald Ripening. Int. J. Mol. Sci. 2009; 10 (10): 761-804.

Valea Ángel, González M.L. Comportamiento de los Tensioactivos en Disolución. Bilbao: Editorial Universidad del País Vasco; 1990.

Varela Hernández A, Alfonso C.J.P, Sansó Soberats F.J, Márquez M, Álvarez Sintés R y cols. Guía terapéutica para la Atención Primaria en Salud. Cuba: bvs cuba; 2010.

Van Gruijthuisen K, Ruffer C, Phou T, Obiols-Rabasa M, Stradner A. Light and neutrón scattering study of PEG-oleate and its use in emulsion polymerization. Langmuir. 2012; 28 (28): 10381-10388.

Van Herk A.M, Gilbert R.G. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation. 2ªed. John Wiley & Sons, Ltd; 2013.

Verma S, Kumar V. Relationship between oil-water interfacial tension and oily soil removal in mixed surfactants systems. *J. Colloid Interface Sci.* 1998; 207 (1): 1-10.

Wilkinson J.B, Moore R.J, Rodríguez Navarro M.A, Rodríguez Devesa. *Cosmetología de Harry*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos; 1990.

Wormuth K.R, Cadwel K.A, Kaler, E.W. Solubilization of Dyes in Microemulsions. *Langmuir*. 1990; 18 (10): 3822-3828.