



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN DE LA MEZCLA
PARA DOS AGROQUÍMICOS LÍQUIDOS (FUNGICIDA Y FERTILIZANTE)**

Sergio Luis Surám Chicas

Asesorado por el Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez

Guatemala, agosto de 2012

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN DE LA MEZCLA
PARA DOS AGROQUÍMICOS LÍQUIDOS (FUNGICIDA Y FERTILIZANTE)**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

SERGIO LUIS SURÁM CHICAS

ASESORADO POR EL ING. VÍCTOR MANUEL MONZÓN VALDEZ

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, AGOSTO DE 2012

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympto Paiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón
VOCAL IV	Br. Juan Carlos Molina Jiménez
VOCAL V	Br. Mario Maldonado Muralles
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympto Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Federico Guillermo Salazar Bizland
EXAMINADOR	Ing. Jorge Rodolfo García Carrera
EXAMINADOR	Ing. Manuel Gilberto Galván Estrada
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN DE LA MEZCLA PARA DOS AGROQUÍMICOS LÍQUIDOS (FUNGICIDA Y FERTILIZANTE)

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 23 de mayo de 2011.



Sergio Luis Surám Chicas



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Guatemala, 02 de mayo de 2012

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
Director de la Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente

Señor Director:

Por este medio hago constar que el informe final del trabajo de graduación titulado: "EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN DE LA MEZCLA PARA DOS AGROQUÍMICOS LÍQUIDOS (FUNGICIDA Y FERTILIZANTE)" elaborado por el estudiante **Sergio Luis Surám Chicas**, identificado con carné número: 200515191, cumple con los requisitos necesarios y por tanto es aprobado por el suscrito.

Atentamente,

Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez
Asesor Trabajo de Graduación

Ing. Qco. Víctor Manuel Monzón Valdez
Colegiado No. 656



Guatemala, 23 de mayo de 2012
 Ref. EI.Q.TG-IF.024.2012

Ingeniero
 Williams Guillermo Álvarez Mejía
 DIRECTOR
 Escuela Ingeniería Química
 Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el Acta TG-203-2011-IF le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN

Solicitado por el estudiante universitario: **Sergio Luis Surám Chicas**

Identificado con número de carné: **2005-15191**

Previo a optar al título de INGENIERO QUÍMICO.

Siguiendo los procedimientos de revisión interná de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN DE LA MEZCLA PARA DOS AGROQUÍMICOS LÍQUIDOS (FUNGICIDA Y FERTILIZANTE)

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por el Ingeniero: **Víctor Manuel Monzón**.

Habiendo encontrado el referido informe final del trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑADA TODOS"

[Firma]
 Ing. César Alfonso García Guerra
 COORDINADOR DE TERNA
 Tribunal de Revisión
 Trabajo de Graduación



ESCUELA DE
 INGENIERIA QUIMICA

C.c.: archivo

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA.
 ACREDITADO POR
 Agencia Centroamericana de Acreditación de
 Programas de Arquitectura y de Ingeniería
 Período 2009 - 2012



ACAAI

Agencia Centroamericana de Acreditación de
 Programas de Arquitectura y de Ingeniería



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Ref.EIQ.TG.129.2012

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante, **SERGIO LUIS SURÁM CHICAS** titulado: "EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN DE LA MEZCLA PARA DOS AGROQUÍMICOS LÍQUIDOS (FUNGICIDA Y FERTILIZANTE)". Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, agosto de 2012

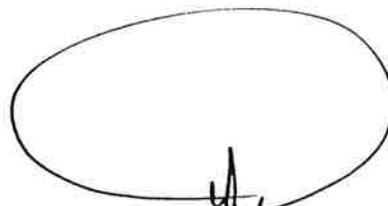
Cc: Archivo
VMMV/ale



DTG. 393.2012

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN DE LA MEZCLA PARA DOS AGROQUÍMICOS LÍQUIDOS (FUNGICIDA Y FERTILIZANTE)**, presentado por el estudiante universitario **Sergio Luis Surám Chicas**, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Ing. Murphy Olimpo Paiz Recinos
Decano

Guatemala, 23 de agosto de 2012.

/gdech



ACTO QUE DEDICO A:

- Dios** Por cada día de vida que me regala, por todos los sueños que me ha permitido hacer realidad y sobre todo por permitirme finalizar con éxito esta etapa de mi vida.
- Mi madre** Ana Chicas Martínez, por cada palabra de aliento y todo el apoyo brindado durante el tiempo que estuvo a mi lado. Porque sé, que donde quiera que se encuentre, está disfrutando este logro; quizá más que yo.
- Mis hermanos** Nancy Lorena Chicas, Leidy Diana y Luis Gilberto Surám Chicas; por ser un pilar importante en los años de universidad y sobre todo el cumplimiento de cada meta que me he trazado en la vida.
- Mi padre** Gilberto Gaspar Surám Já; por enseñarme que todo en esta vida requiere de un esfuerzo y sólo después de esto vendrá la recompensa.

AGRADECIMIENTOS A:

- Dios** Por la sabiduría y paciencia con lo que afronto cada día de mi vida; y sobre todo por permitirme darle esta alegría a los seres que amo.
- Mi familia** Por acompañarme y apoyarme cada instante de mi vida.
- Ing. Victor Monzón** Por su contribución y asesoría al presente trabajo; además de su paciencia y conocimientos compartidos.
- Ingenieros** Estuardo Sazo y Federico Fuentes, por la ayuda brindada en la realización de este trabajo.
- Mis catedráticos** De la Escuela de Ingeniería Química, por los conocimientos compartidos, los consejos y los ideales que formaron durante mis años de estudio.

Mis compañeros

Y amigos; Erick Girón, Alicia Luna, Verónica González, Juan Luis Fuentes, Jorge Estuardo Chavarría, Luis Daniel López, Adolfo de la Cruz, José Lira, Hugo Gomar, Doris Vega, Flor Flores, Fabio González, Douglas Gallo, Fernando Chajón, Luis Cal, Elvis Caal Cac y todos a los que no puedo nombrar porque no alcanzarían varias páginas, por acompañarme en la aventura llamada Ingeniería Química; sus buenas y malas, sobre todo porque sin ustedes esto no hubiese sido posible.

Marvin Caal

Por el apoyo brindado, en todo momento durante los primeros años de carrera.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	V
LISTA DE SÍMBOLOS	VII
GLOSARIO	XI
RESUMEN	XV
OBJETIVOS/HIPÓTESIS	XVII
INTRODUCCIÓN	XIX
1. ANTECEDENTES	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1. Plaguicida	3
2.1.1. Clasificación de los plaguicidas	3
2.1.1.1. El tipo de organismo que se desea combatir	4
2.1.1.2. El grupo químico del ingrediente activo	4
2.1.1.3. Su persistencia al ambiente	7
2.1.1.4. Su toxicidad aguda (OMS)	7
2.1.2. Formulación de los plaguicidas	8
2.1.2.1. Tipos de formulaciones	9
2.1.3. Técnicas de aplicación de plaguicidas	18
2.2. Emulsiones	19
2.2.1. Rotura de la emulsión	20
2.2.2. Tipos de emulsiones	20
2.2.3. Estabilidad de las emulsiones	21

2.2.3.1.	“ <i>Creaming</i> ”/sedimentación	21
2.2.3.2.	Floculación	22
2.2.3.3.	Coalescencia	23
2.2.3.4.	Engrosamiento de gotas (<i>Ostwald ripening</i>)	23
2.2.4.	Introducción a la teoría DLVO	24
2.2.5.	Estabilización	26
2.2.5.1.	Teoría de la viscosidad	27
2.2.5.2.	Teoría de la película absorbida	28
2.2.5.3.	Teoría de la tensión superficial	28
2.2.5.4.	Teoría de la cuña orientada	28
2.2.6.	Agente emulsificante	29
2.2.6.1.	Los agentes sintéticos	29
2.2.6.2.	Agentes emulsificantes de origen natural	30
3.	DISEÑO METODOLÓGICO	31
3.1.	Variables	31
3.1.1.	Tiempo de estabilidad	31
3.1.2.	Temperatura	31
3.1.3.	Proporciones	32
3.1.4.	Factores de operación del agitador	32
3.2.	Delimitación del campo de estudio	35
3.2.1.	Área de investigación	35
3.2.2.	Línea de investigación	35
3.3.	Recursos humanos disponibles	36
3.3.1.	Investigador	36
3.3.2.	Asesor	36
3.3.3.	Coasesores	36

3.4.	Recursos materiales disponibles	37
3.5.	Técnica cualitativa o cuantitativa	39
3.5.1.	Técnica cualitativa	39
3.5.2.	Técnica cuantitativa	39
3.5.2.1.	Determinación del emulsificante	41
3.5.2.2.	Determinación de la proporción mínima de emulsificante	42
3.5.2.3.	Determinación de los valores de pH, densidad, viscosidad, gota superficie, penetración e ingrediente activo de la emulsión resultante	42
3.6.	Recolección y ordenamiento de la información	46
3.6.1.	Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los componentes y mezclas establecidas	46
3.6.2.	Determinación del tiempo de emulsificación de la mezcla final en función de la concentración de cada uno de los tipos de emulsificantes	46
3.6.3.	Determinación de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de la mezcla final de agroquímicos	47
3.7.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la Información	47
3.8.	Análisis estadístico	47
4.	RESULTADOS	51
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	57
	CONCLUSIONES	61
	RECOMENDACIONES	63

BIBLIOGRAFÍA	65
APÉNDICES	69
ANEXO	81

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Estructura del Aldrín (Organoclorado)	5
2.	Estructura química general de los plaguicidas organofosforados	6
3.	Estructura química general de los carbamatos	6
4.	Esquema de la operación de la etapa de premezcla en la formulación seca de plaguicidas	10
5.	Etapa de trituración final y combinación en la formulación seca de plaguicidas	11
6.	Formulación húmeda de plaguicidas	15
7.	Mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones	22
8.	Esquema de potencial de interacciones en función de la distancia entre dos partículas o gotas que se encuentran dispersas en una emulsión	27
9.	Estructura típica de un agente emulsificante sintético	30
10.	Procedimiento a realizar para el cumplimiento de los objetivos	40
11.	Procedimiento a seguir para la preparación de la emulsión de la mezcla de los agroquímicos líquidos, con agitación constante	45
12.	Tiempo de estabilidad de la emulsión en función de la concentración de un emulsificante de origen natural, agregado a la mezcla de agroquímicos	52
13.	Tiempo de estabilidad de la emulsión en función de la concentración de un acomplejante, agregado a la mezcla de agroquímicos	53

14.	Tiempo de estabilidad de la emulsión en función de la concentración de PVA, agregado a la mezcla de agroquímicos	54
-----	--	----

TABLAS

I.	Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad	7
II.	Clasificación de los plaguicidas según toxicidad aguda expresada en DL50	8
III.	Técnicas de aplicaciones de plaguicidas según el rango de volumen utilizado	19
IV.	Listado de variables del sistema	33
V.	Listado de variables a manipular	34
VI.	Matriz de datos obtenidos en la observación experimental de la estabilización de la mezcla de agroquímicos evaluada	48
VII.	Análisis de varianza	50
VIII.	Datos correlativos de la figura 12	52
IX.	Datos correlativos de la figura 13	53
X.	Datos correlativos de la figura 14	54
XI.	Concentración óptima de emulsificante de origen natural, para la estabilización de la mezcla binaria oligoelementos carbamatos en función del tiempo mínimo	55
XII.	Propiedades fisicoquímicas y reológicas de la mezcla binaria oligoelementos carbamatos estabilizada para el tiempo mínimo requerido	55

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
<i>g</i>	Aceleración de la gravedad
HV	Aplicaciones de alto volumen
LV	Aplicaciones de bajo volumen
VLV	Aplicaciones de muy bajo volumen
MV	Aplicaciones de volumen medio
C	Carbamatos
<i>D</i>	Coeficiente de las especies disueltas
[<i>G</i>]	Concentración de goma Xantan
EC	Concentrados emulsionables
ULV	Concentrados líquidos para aplicación de ultra bajo volumen
SL	Concentrados solubles

Z	Confiabilidad
ρ_o	Densidad de la fase continúa
ρ	Densidad de la fase dispersa
D	Distancia entre gotas
DL50	Dosis letal media
V_R	Energía de repulsión
E	Error
\emptyset	Fracción de volumen
V_A	Fuerzas de Van der Waals
GR	Granulados
WR	Gránulos dispersables
μm	Micrómetros
N	Número de corridas
OMS	Organización Mundial de la Salud
OC	Organoclorados

OF	Organofosforados
WP	Polvos mojables
DP	Polvos secos de aplicación directa
SP	Polvos solubles
%	Porcentaje
<i>V</i>	Potencial total de interacción
<i>P</i>	Probabilidad de éxito
<i>Q</i>	Probabilidad de fracaso
<i>a_c</i>	Radio crítico de gota
<i>a</i>	Radio de la gota
<i>c</i>(∞)	Solubilidad molecular
SC	Solución concentrada
<i>T</i>	Temperatura
<i>γ</i>	Tensión superficial
<i>t</i>	Tiempo

w

Velocidad de engrosamiento de gotas

η

Viscosidad absoluta

V_m

Volumen molar

GLOSARIO

Acaricida	Producto que sirve para matar acáridos o ácaros; los ácaros son parásitos vegetales.
Ácido Fenoxiacético	Se utiliza como precursor en la fermentación de antibióticos, especialmente a la penicilina V y es un esqueleto principal de reguladores de crecimiento y herbicidas. Se utiliza como producto intermedio para la fabricación de tintes, productos farmacéuticos, plaguicidas y fungicidas.
Avicida	Sustancia (plaguicida) utilizada para eliminar pájaros.
Bipiridilo	Sustancia química utilizada para la formulación de herbicidas (por ejemplo; 1, 1´ -dimetil- 4,4´ bipiridilo).
Conservante	Sustancia que retarda el deterioro de los alimentos.

Cumarina	Es un compuesto químico que posee el esqueleto de un anillo bencénico unido a un solo oxígeno. Deriva de un fenilpropanoide al que se le delecionaron dos carbonos de la cadena propánica. Utilizada para defensa de las plantas.
Exfoliante	Producto que elimina las células muertas en la piel.
Fungicida	Agente que destruye los hongos.
Herbicida	Compuesto químico utilizado para destruir las malas hiervas en terrenos cultivados.
Hidrólisis	Es una reacción química entre una molécula de agua y otra molécula, en la cual la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a formar parte de otra especie química. Esta reacción es importante por el gran número de contextos en los que el agua actúa como disolvente.
Humectantes	Se emplean cuando el polvo no se humecta, se usan con el fin de facilitar la liofilia.
Insecticida	Producto que sirve para matar insectos.
Lipofilicidad	Afinidad por grasas y lípidos de alta solubilidad.

Molusquicida	Pesticida utilizado para eliminar moluscos (por ejemplo los caracoles).
Nematicida	Tipo de pesticida que es utilizado para eliminar el parasito nematodo. (Nematodo; parasito que se alimenta de las raíces de las plantas).
Penetración (Cobb)	Cantidad en gramos, que se absorbe en un área de 0,01 metros cuadrados una mezcla de agroquímicos en un cartón de Liner 56 (56 libras por 1 000 pies cuadrados). Se relaciona muchas veces con el diámetro de la gota y el número de ellas por centímetro cuadrado.
Piretroides	Las piretrinas y los piretroides son insecticidas que se aplican a cosechas, plantas de jardines, animales domésticos y también directamente a seres humanos.
Rodenticida	Es un pesticida que se utiliza para matar o eliminar, controlar, prevenir, repeler o atenuar la presencia o acción de los roedores.

Surfactantes

Son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases (p.ej., dos líquidos insolubles uno en otro). Cuando se utilizan en la tecnología doméstica se denominan como emulgentes o emulsionantes; esto es, sustancias que permiten conseguir o mantener una emulsión.

Triazina

La estructura de la triazina es la de un anillo heterocíclico, análogo al anillo de benceno pero con tres átomos de carbono remplazados por átomos de nitrógeno. Se utilizan derivados de esta para fabricar herbicidas.

RESUMEN

Se estabilizó la emulsión con la mezcla de dos agroquímicos líquidos, formulados; uno como una suspensión concentrada (SC) y el otro como una solución concentrada (multiminerales): dicha mezcla presentaba en un tiempo aproximado de dos minutos, separación de las fases individuales.

La estabilidad de esta se evaluó: adicionando un agente quelante, un agente espesante y un emulsificante sintético; a la mezcla de los dos agroquímicos, un adherente y agua para 500 mililitros de solución final; con la dosis a la que cada uno de ellos era requerida; según el área de plantación a la que serían aplicados. Se observaron y determinaron los tiempos de estabilidad de la muestra proporcionados por los agentes antes mencionados, variando el porcentaje de cada uno de ellos; empezando con un porcentaje mínimo (0,05%) y un porcentaje relativamente alto (0,5%).

En función de estos resultados, se determinó el porcentaje óptimo; tomando en cuenta el tiempo de estabilidad y la concentración utilizada para ello. Así la Goma Xantan fue elegida como agente emulsificante y con el 0,1% (peso de goma/peso de mezcla total) se estabilizó la mezcla para el tiempo mínimo requerido (45 minutos).

Posteriormente a la estabilización, se determinaron las propiedades fisicoquímicas de la emulsión, con la finalidad de caracterizar la mezcla y con ello evaluar la viabilidad para ser desarrollada en un tanque de mezcla a reflujo. Esto se realizó y la aplicación de la mezcla producida en el tanque fue estable.

OBJETIVOS

General

Evaluar el diseño de mezcla de dos agroquímicos, para determinar su estabilidad en función de un tiempo mínimo, realizándolo a nivel laboratorio y de aplicación de emulsión.

Específicos

1. Evaluar el desempeño de un agente emulsificante y seleccionarlo, con base en variaciones de concentración volumen/volumen o peso/peso; en función del tiempo mínimo requerido en minutos de estabilidad, para la mezcla final de agroquímicos.
2. Establecer la proporción óptima de emulsificante orgánico; necesario para estabilizar la mezcla binaria oligoelementos carbamatos en función del tiempo mínimo.
3. Determinar las propiedades fisicoquímicas y reológicas, de la emulsión estable para su aplicación en los cultivos de banano.
4. Comprobar la adecuabilidad de preparación de la emulsión estable, en un tanque específico para preparación de la emulsión en el campo, en función de las especificaciones del diseño de tanques de agitación

HIPÓTESIS

Al crear un obstáculo mecánico entre la unión de los glóbulos de aceite se facilita la emulsificación y con ello la estabilidad de las emulsiones aumenta.

- Hipótesis nula

Al agregar un agente espesante a la emulsión de la mezcla de dos agroquímicos líquidos, ésta es estable por un tiempo mínimo de 45 minutos.

- Hipótesis alternativa

Al agregar un agente espesante a la emulsión de la mezcla de dos agroquímicos líquidos, ésta no es estable por un tiempo mínimo de 45 minutos.

INTRODUCCIÓN

La aplicación de los agroquímicos para cualquier agricultor, es una actividad importante y necesaria, para obtener mejores beneficios a la hora de la cosecha. Es sabido que la mezcla de agroquímicos que muestran acciones diferentes o combaten diferentes plagas; presentan interacciones beneficiosas, sin embargo, hay que tomar en cuenta la compatibilidad química y física que los agroquímicos al ser mezclados, presentan. Dado la variedad de formulaciones para agroquímicos, la probabilidad de una mezcla homogénea es muy baja, más aún cuando se trabaja con formulaciones de suspensiones concentradas (SC), concentrados emulsionables (EC) y polvos mojables (WP).

La inestabilidad de una emulsión puede darse por cuatro mecanismos; la sedimentación, la floculación, la coalescencia y el engrosamiento de las gotas, cada uno de estos mecanismos se basan principalmente en las estructuras moleculares de la fase dispersa y dispersante respectivamente, así como al tipo de emulsión. Más adelante se muestra el procedimiento y argumentos necesarios, para evaluar la mezcla de un fungicida formulado como una suspensión concentrada, con un fertilizante que se presenta como una solución concentrada; utilizando un emulsificante natural, un agente quelante y un agente emulsificante sintético.

Debido a que la mezcla final de los agroquímicos, no muestra las propiedades individuales de alguno de ellos; se deben establecer valores de las propiedades fisicoquímicas y con ello caracterizar la emulsión obtenida.

El trabajo tiene como propósito primordial la aplicación de ambos agroquímicos en conjunto, con ello reducir costos de aplicación y aumentar los beneficios en la utilización de éstos.

1. ANTECEDENTES

Las emulsiones en general son de gran importancia en la industria de producción de los alimentos, cosméticos y agroquímicos. Debido a esto se han realizado varios estudios con relación a su estabilidad y generalidades.

En la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad de San Carlos de Guatemala, es donde se han realizado trabajos de graduación relacionados con emulsiones, por ejemplo:

- *“Consideraciones generales sobre emulsiones y breve estudio comparativo de la eficacia de varios agentes emulsificantes”* de Yvonne Ymbert Quevedo, de la Facultad de Química y Farmacia de Universidad de San Carlos de Guatemala en 1962; este trabajo discute la importancia que las emulsiones significan para las industrias de alimentos, cosméticos y plaguicidas, las generalidades sobre emulsiones y el resultado que algunos tipos de emulsificantes proporcionan a la estabilización de éstas.

En la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala; también existen trabajos de graduación, sin embargo, al igual que los de la Facultad de Ciencias Químicas ninguno muestra relación con agroquímicos;

- *“Evaluación del efecto de las variables en las emulsiones”* de Guisella Medinilla Rodríguez, en 1989.

- *“Estandarización del pH en la formulación de emulsiones”* de Lucy Margarita Palencia Juárez, en 1990.

En ellos se hace referencia a las variables que afectan la estabilidad de las emulsiones y la utilización de agentes emulsificantes para estabilizarlas.

A parte de los proyectos mencionados, el artículo:

- *“Recomendaciones para realizar mezclas de tanques de los productos SYNGENTA”* de la distribuidora de agroquímicos SYNGENTA.

Establece la posibilidad de las mezclas con condiciones específicas de algunos productos similares a los que se utilizaron en la investigación.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Plaguicida

“Sustancia o mezcla de sustancias, capaz de evitar, repeler, destruir o mitigar cualquier tipo de plaga, incluyendo los mecanismos que estas utilizan para transmitir enfermedades humanas o animales. Combaten además las especies de animales o plantas que interfieren en la producción, almacenamiento, distribución o comercialización de alimentos, productos agrícolas, maderas o alimentos de animales. Otras definiciones; sustancias en que actúan como reguladores del crecimiento de las plantas, como exfoliantes o desecantes, como conservantes de la madera, agentes que se aplican para evitar la caída prematura de las frutas y las sustancias que se aplican antes y después de la cosecha para proteger los alimentos durante su transporte y almacenamiento”.¹

Otras definiciones de agroquímicos se refieren a las sustancias utilizadas en el agro, las que separan en plaguicidas propiamente y otras que no lo son como los abonos, los exfoliantes, desecantes, etcétera.

2.1.1. Clasificación de los plaguicidas

Los plaguicidas se clasifican básicamente; según el tipo de organismo que combaten, su ingrediente activo, su persistencia al ambiente y su toxicidad aguda.

¹ GARCÍA HERRERA, Alejandro. Plaguicidas. p. 148.

2.1.1.1. El tipo de organismo que se desea combatir

Insecticidas (insectos), acaricidas (ácaros), fungicidas (hongos), herbicidas (maleza), nematicidas (nematodos), molusquicidas (moluscos), rodenticidas (roedores), avicidas (aves); cada uno tomando en cuenta adversidades que puedan presentar a las plantaciones.

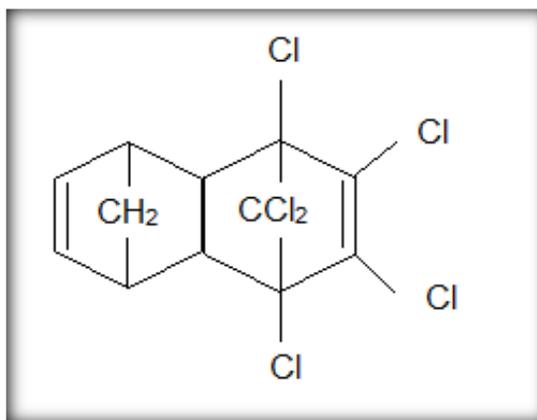
2.1.1.2. El grupo químico del ingrediente activo

Compuestos organofosforados, compuestos carbamatos, compuestos organoclorados, peritroides, derivados del bupiridilo, triazina, tiocarbamatos, derivados del ácido fenoxiacético, derivados de la cumarina, derivados del cloronitrofenol, compuestos organomercuriales, entre otros. Por la importancia que tienen algunos plaguicidas, debido a su funcionalidad, persistencia en el ambiente, ingrediente activo, además de la demanda de uso que poseen es importante mencionarlos.

“Los organoclorados (OC) son los plaguicidas más utilizados, su estructura química corresponde a la de los hidrocarburos clorados, lo que le da alta estabilidad física y química, esto los hace insolubles en agua, no volátiles y muy solubles en solventes orgánicos. Estas características favorecen su persistencia en el ambiente y su lenta biodegradabilidad, su vida útil puede alcanzar hasta los 5 años, aunque pueden variar según el producto, a causa de su lipofilidad se acumulan principalmente en el tejido subcutáneo, en el componente graso de la leche materna y de la sangre”.²

² RAMÍREZ, J.A.; LACASAÑA, M. Plaguicidas: uso, toxicología y medición de la exposición. p. 68.

Figura 1. **Estructura del Aldrín (Organoclorado)**



Fuente: CALVA, Laura Georgina; TORRES, María del Rocío. Plaguicidas organoclorados. p. 36.

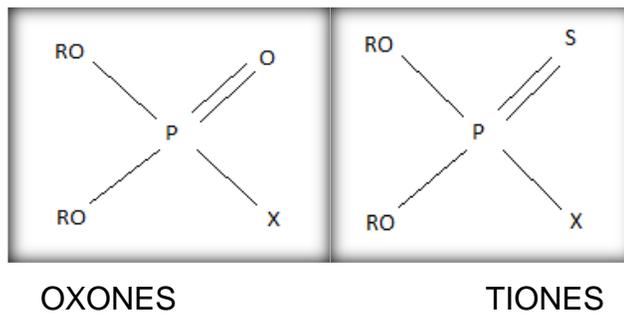
“Los compuestos organofosforados (OF), que son ésteres, amidas o tioles derivados de los ácidos: fosfórico, fosfónico y fosfortoico, forman otro grupo de plaguicidas. Se descomponen con mayor facilidad en comparación con los organoclorados, se degradan por hidrólisis y oxidación, dando lugar a su solubilidad en agua, tentativamente poco persistentes y poco acumulables en el organismo humano”.³

“Los carbamatos (C), pueden ser de tres tipos: derivados de ésteres carbamatados, comúnmente usados como insecticidas; derivados del ácido tiocarbámico, usado generalmente como fungicidas y carbamatos propiamente dichos, que se emplean como herbicidas.

³ RAMÍREZ, J.A.; LACASAÑA, M. Plaguicidas: uso, toxicología y medición de la exposición. p. 69.

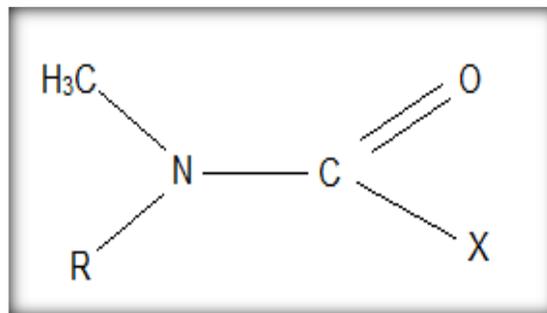
Todos son relativamente inestables, se les atribuye un tiempo corto de persistencia ambiental y cuentan con cierta selectividad. Su degradación se realiza por oxidación y sus metabolitos finales son hidrosolubles pudiendo excretarse por la orina y heces fecales”.⁴

Figura 2. **Estructura química general de los plaguicidas organofosforados**



Fuente: CALVA, Laura Georgina; TORRES, María del Rocío. Plaguicidas organoclorados. p. 37.

Figura 3. **Estructura química general de los carbamatos**



Nota: donde X es un alcohol.

Fuente: CALVA, Laura Georgina; TORRES, María del Rocío. Plaguicidas organoclorados. p. 38.

⁴ RAMÍREZ, J.A.; LACASAÑA, M. Plaguicidas: uso, toxicología y medición de la exposición. p. 69.

2.1.1.3. Su persistencia al ambiente

Los plaguicidas generalmente tienden a tener tiempo de degradación altos, en base a esto se clasifican en: permanentes, persistentes, moderadamente persistentes, no persistentes.

Tabla I. **Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad**

Persistencia	Vida media
No persistentes	De días hasta 12 semanas
Moderadamente persistentes	De 1 a 18 meses
Persistentes	De varios meses a 20 años
Permanentes	indefinidamente

Fuente: RAMÍREZ, J.A.; LACASAÑA, M., Plaguicidas: uso, toxicología y medición de la exposición. p. 69.

2.1.1.4. Su toxicidad aguda (OMS)

“Esta se basa en la toxicidad por vía oral en ratas y ratones (ver tabla II), usualmente la dosis se registra como el valor de Dosis Letal Media (DL50) que se describe como la dosis necesaria para matar al 50% de la población de animales de muestra y se expresa en milígramo/kilogramo de peso del cuerpo del animal”.⁵

⁵ GARCÍA HERRERA, Alejandro. Plaguicidas. p. 150.

Tabla II. **Clasificación de los plaguicidas según toxicidad aguda expresada en DL50**

Clase	Por vía oral		Por vía dérmica	
	Sólidos	Líquidos	Sólidos	Líquidos
<i>I_a</i> Sumamente tóxico	≤ 5	≤ 20	≤ 10	≤ 40
<i>I_b</i> Muy tóxico	5 – 50	20 – 200	10 – 100	40 – 400
<i>II</i> Moderadamente tóxico	50 – 500	200 – 2 000	100 – 1 000	400 – 4 000
<i>III</i> Poco tóxico	> 500	> 2 000	> 1 000	> 4 000

Fuente: RAMÍREZ, J.A.; LACASAÑA, M., Plaguicidas: uso, toxicología y medición de la exposición. p. 69.

2.1.2. **Formulación de los plaguicidas**

Se denomina formulación a la mezcla del ingrediente activo con otro tipo de ingredientes que son inactivos o inertes. Los motivos por los que se realiza la formulación, puede residir en que las propiedades físicas de los ingredientes activos no permitan su aplicación directa sobre la plaga o que sean compuestos muy tóxicos en su forma pura o que las dosis requeridas sean difíciles de dispersar a concentraciones altas. De esta forma los ingredientes no activos permiten la mezcla, dilución y aplicación de los plaguicidas, además de proporcionarles estabilidad.

Los ingredientes inertes no deben tener ningún efecto sobre la plaga que se desea combatir. Entre los ingredientes inertes utilizados se pueden mencionar; los surfactantes, humectantes, colorantes, conservantes y disolventes.

2.1.2.1. Tipos de formulaciones

Existen dos tipos de formulaciones, las cuales son específicas según la aplicación que ha de realizarse y el requerimiento que las diferentes plantaciones presentan; estas son las formulaciones sólidas y líquidas.

- **Formulaciones sólidas**

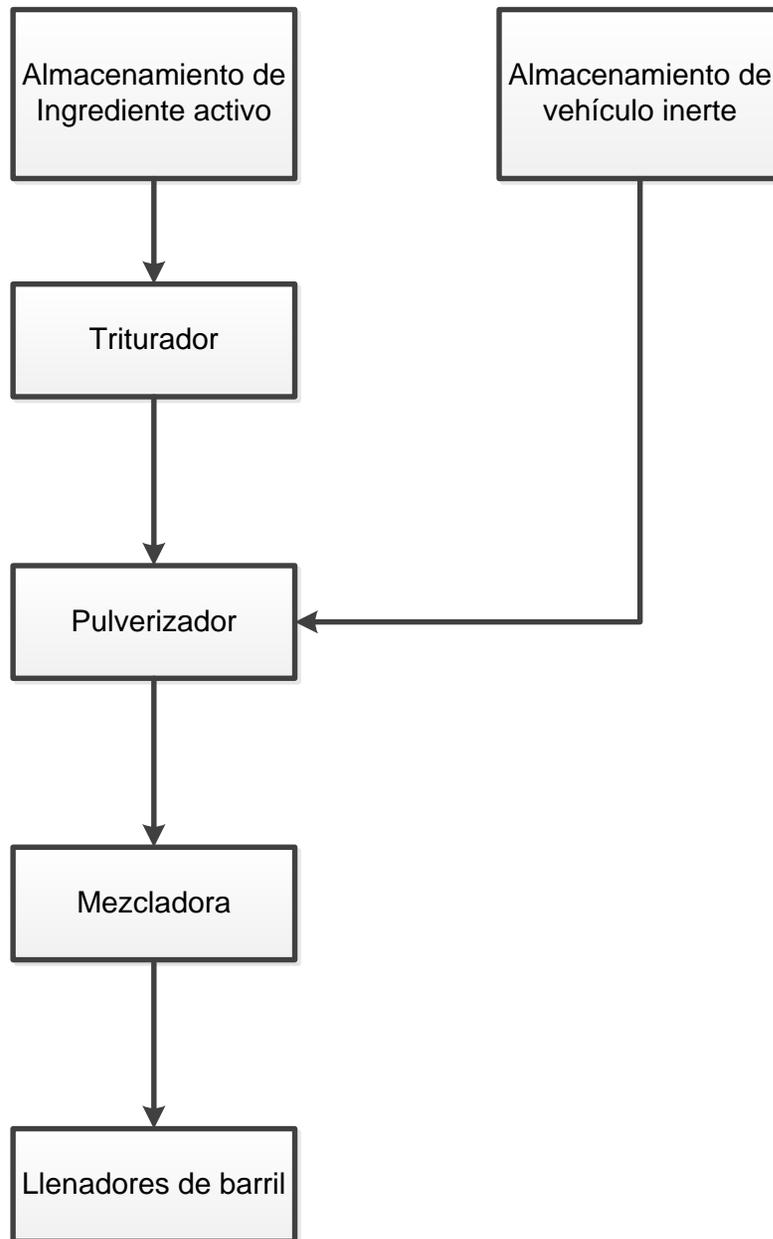
“Las preparaciones secas más comunes son las hechas a base de polvos finos, polvos, gránulos y comprimidos. Los polvos finos y los polvos se fabrican mezclando el agente activo o plaguicida de calidad técnica, con un adecuado vehículo inerte. En los casos en que el ingrediente activo es un líquido, este se introduce al mezclador a través de una boquilla pulverizadora”.⁶

“La formulación seca habitualmente incluye dos etapas. En la primera, el vehículo y el compuesto activo se pulverizan y luego se mezclan; posteriormente se les almacena un tiempo para que se produzca la maduración de la mezcla. El diagrama de flujo presentado en la figura 4, resume una primera etapa “tipo” en la formulación seca”.⁷

⁶ Comisión Nacional del Medio Ambiente, Región Metropolitana. Guía para el control de la contaminación industrial, fabricación de plaguicidas, pesticidas, insecticidas y fungicidas. p. 10.

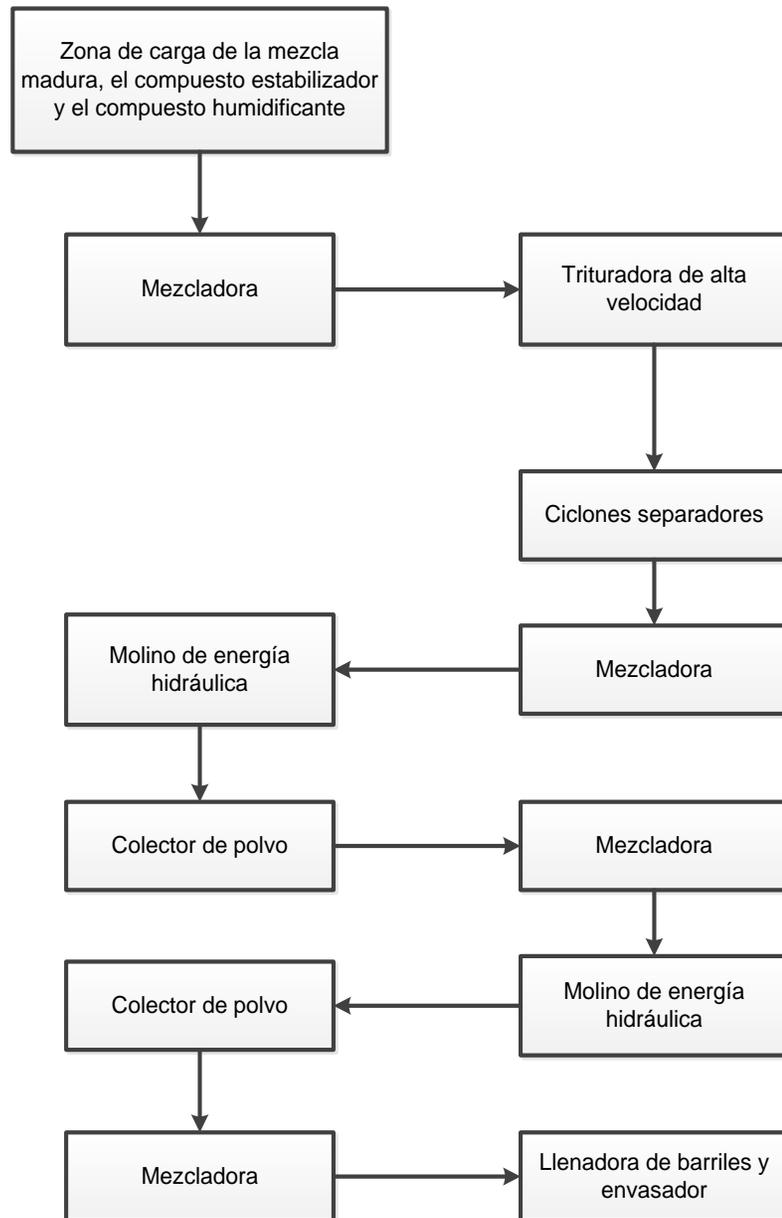
⁷ *Ibíd.*

Figura 4. **Esquema de la operación de la etapa de premezcla en la formulación seca de plaguicidas**



Fuente: Comisión Nacional del Medio Ambiente, Región Metropolitana. Guía para el control de la contaminación industrial, fabricación de plaguicidas, pesticidas, insecticidas y fungicidas. p. 10.

Figura 5. **Etapa de trituración final y combinación en la formulación seca de plaguicidas**



Fuente: Comisión Nacional del Medio Ambiente, Región Metropolitana. Guía para el control de la contaminación industrial, fabricación de plaguicidas, pesticidas, insecticidas y fungicidas. p. 11.

El proceso descrito se conoce como premezcla. Luego de que la mezcla ha madurado, se realiza el proceso de trituración final y combinación (figura 5). En esta etapa de producción se agregan agentes estabilizantes y humidificantes, para obtener una buena unión entre el vehículo y el compuesto activo. Posteriormente, se combinan y pasan por una serie de nuevas trituraciones y combinaciones para llegar al producto final.

- Polvos secos de aplicación directa (DP)

Este tipo de formulaciones consiste en una mezcla, muy finamente dividida, de un pesticida combinado con un soporte mineral seco. En general suelen tener bajas proporciones de principio activo, la mayoría están por debajo del 10%, pero es posible con concentraciones mayores, tal es el caso de azufre ventilado que contiene azufre prácticamente puro (100%). Los polvos son efectivos cuando no se pueden usar líquidos por los riesgos que pueden significar, cuando la visualización del polvo no sea problema o cuando las condiciones de la plaga lo exijan, como en el caso de insuflado de polvos en hormigueros.

- Polvos solubles (SP)

Un polvo soluble es una formulación similar a la de un polvo mojable, pero tanto el pesticida como los otros componentes de la formulación pueden disolverse completamente en el agua formulando un sistema homogéneo. Una vez lograda la completa disolución de un SP no se requiere agitación adicional y no tiene poder abrasivo sobre los elementos de aplicación (picos y bombas). Son pocos los principios activos que permiten su formulación como polvo soluble (dalapón, sulfato de cobre, sulfato neutro de oxiquinoleina), pues en su mayoría se comportan como insolubles en agua.

- Polvos mojables (WP)

Son formulaciones consistentes en un ingrediente activo, combinado con un material sólido, seco y muy finamente dividido, generalmente es arcilla, tierras diatomeas, polvo industrial, etcétera, al cual se le agregan elementos que influyen en la suspensibilidad, dispersabilidad y estabilidad. En estos la cantidad de ingrediente activo es variable, desde polvos mojables al 75% y otros a bajas concentraciones; por ejemplo polvos mojables al 15%.

- Polvos floables secos o gránulos dispersables (WG)

El ingrediente activo de un polvo floable seco (también llamado granulo dispersable) está incorporado junto con los dispersantes y otros componentes de la formulación en forma similar a un polvo mojable. Sin embargo, aún siendo un polvo mojable se presenta formulado como gránulos que se mezclan con agua para su aplicación. En ellos se utiliza menos inertes por lo que tienen un alto contenido de ingrediente activo.

- Granulados (GR)

La formulación granulada consiste en una mezcla del principio activo con el soporte universal y un agente que les da cohesión. Los gránulos tienen un tamaño entre 4 y 80 mallas (mesh). Las formulaciones más comunes están entre 15 y 30 mallas.

- Materiales microencapsulados

Una partícula líquida o sólida puede ser cubierta de un material sintético para producir un material microencapsulado, para ser liberado gradualmente y con ello cumplir el objetivo para el cual es requerido.

Un pesticida puede ser mezclado con agua y ser aplicado como un polvo mojable, una emulsión concentrada o polvo soluble, después de la aplicación el ingrediente activo puede ser liberado gradualmente a medida que la cobertura que lo forma se va deteriorando. Entre las ventajas de la aplicación de los microencapsulados están:

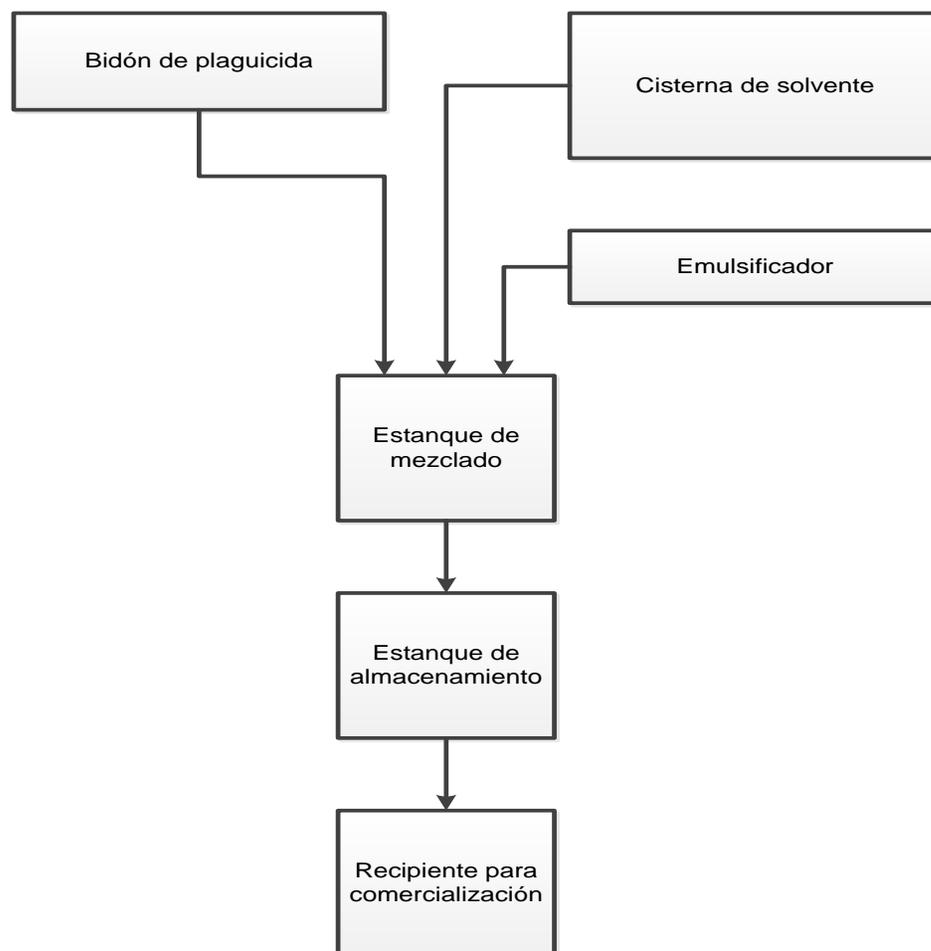
- Productos de gran toxicidad se hacen más seguros para operarios de campo.
 - La liberación gradual del activo aumenta la eficacia del tratamiento, permitiendo menos aplicaciones y menos variación en la precisión en el momento de aplicación.
 - El producto sufre menos volatilización y menos deriva, produce menos olores, libera pequeñas cantidades de producto durante tiempos prolongados y ofrece más seguridad.
- Formulaciones líquidas

“Los plaguicidas también se pueden presentar como un líquido (ej.: soluciones en solventes o concentrados oleosos). El ingrediente activo puede ser un líquido o un sólido. Los sólidos se introducen en un sustrato líquido en presencia de un emulsificante; los líquidos simplemente se disuelven en un diluyente. Las mezclas se hacen en proporciones establecidas para cada plaguicida”.⁸

⁸ Comisión Nacional del Medio Ambiente, Región Metropolitana. Guía para el control de la contaminación industrial, fabricación d plaguicidas, pesticidas, insecticidas y fungicidas. p. 12.

Los vehículos líquidos pueden ser acuosos o solventes orgánicos. El vehículo cumple un rol importante en lo que se refiere a generar eventuales riesgos de contaminación o riesgos a la salud (en el caso de los orgánicos se pueden encontrar por ejemplo xileno y ciclohexano).

Figura 6. **Formulación húmeda de plaguicidas**



Fuente: Comisión Nacional del Medio Ambiente, Región Metropolitana. Guía para el control de la contaminación industrial, fabricación de plaguicidas, pesticidas, insecticidas y fungicidas. p. 12.

Los estanques de mezclado habitualmente son abiertos, usan agitadores de paletas y pueden contar con otros equipos; como controladores de temperatura. En ciertas ocasiones el producto formulado pasa por etapas de filtración para separar precipitados o algún otro tipo de impurezas sólidas.

- Concentrados solubles, soluciones (SL)

Esta denominación corresponde a la formulación líquida en la que el activo puede ser disuelto en agua. Una vez preparada, no requiere mezclado ni agitación adicional para conservar sus características.

- Concentrados emulsionables (EC)

Muchos principios activos no pueden disolverse en agua pero pueden disolverse en diferentes solventes orgánicos, aromáticos o alifáticos, normalmente se les ha denominado como líquidos emulsionables. Estos productos llevan como soporte un solvente y las sustancias acompañantes que mejoran sus características, tales como emulsificantes (derivados del nonilfenol) y otros coadyuvantes.

Los solventes no son solubles en agua y se mezclan con ella con dificultad, pero la presencia de los emulsificantes permite que puedan mezclarse en forma homogénea, formando emulsiones de aspecto lechoso, una vez hecha la emulsión es necesario mantener cierta agitación para conservar la homogeneidad de la misma dentro del tanque de mezcla o equipo de aplicación. Puede penetrar en materiales porosos (papel, madera, suelos, etcétera).

- Floables o suspensiones concentradas (SC)

El término floable es un neologismo que corresponde al concepto más ajustado de suspensión concentrada. Una formulación SC combina las cualidades de un concentrado emulsionable con el polvo mojable. Esta formulación se utiliza cuando el ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y también insoluble en solventes orgánicos. El mismo se muele muy finamente y se mezcla con un líquido conjuntamente con emulsificantes y dispersantes, hasta formar una suspensión concentrada estable.

A veces el ingrediente activo se disuelve en un solvente orgánico muy volátil, con esta solución se impregna una inerte el cual es luego sometido al proceso de formulación como suspensión concentrada. Tienen poder abrasivo en las boquillas y bombas. Tienden a formar precipitados en el fondo de los envases por lo que es necesario agitar enérgicamente antes de abrirlos.

- Concentrados líquidos para aplicaciones de ultra bajo volumen (ULV)

Son formulaciones líquidas cuyo contenido de ingrediente activo está directamente relacionado con la dosis a utilizar. Son aplicaciones con o sin diluyentes orgánicos, muy raramente con agua. Se utilizan con equipos especiales para aplicar muy pequeñas cantidades de producto en grandes superficies, las gotas producidas por las formulaciones ULV no se evaporan con facilidad como ocurre con las emulsiones acuosas.

- Emulsiones invertidas

Las emulsiones invertidas son formulaciones en las que pequeñas gotas de agua están suspendidas en aceite, opuestamente a las emulsiones normales que el agua contiene pequeñas gotas de aceite.

Las emulsiones invertidas ayudan a reducir los riesgos de deriva y fueron ensayadas primeramente con este propósito. La deriva es a menudo un problema con las emulsiones corrientes, pues el agua de las gotas tiende a evaporarse antes de llegar a su objetivo y ellas se tornan muy pequeñas y son arrastradas por el viento lejos de los cultivos.

Como los aceites se evaporan menos que el agua, las gotas de una emulsión invertida se mantienen más tiempo sin cambios, por ello, es más producto el que llega al objetivo. El aceite ayuda a reducir el chorreo y aumenta la resistencia al lavado por la lluvia. Asimismo, actúa como un adherente-dispersante mejorando la cobertura y absorción.

2.1.3. Técnicas de aplicación de plaguicidas

La tendencia actual es hacer las aplicaciones con el menor volumen considerando los requisitos de mojado que tienen los diferentes productos y su acción en los organismos causantes.

En aplicaciones de insecticidas la superficie cubierta se puede disminuir por la movilidad de los insectos o por que la aplicación se efectúa con un producto sistémico. Con un fungicida es necesario aplicar mayores volúmenes y mejor cobertura por la inmovilidad de los hongos.

Con herbicidas sistémicos un bajo volumen puede controlar la maleza, en cambio si este es de contacto es necesario mojar toda la planta usándose mayor volumen. De este modo las aplicaciones pueden ser de alto volumen, volumen medio, bajo volumen, muy bajo volumen y ultra bajo volumen como se indica en la tabla III.

Tabla III. **Técnicas de aplicaciones de plaguicidas según el rango de volumen utilizado**

Rango de volumen (L/Ha)	Cultivos bajos	Árboles y arbustos
Alto Volumen (HV)	> 600	> 1 000
Volumen Medio (MV)	200 – 600	500 – 1 000
Bajo Volumen (LV)	50 – 200	200 – 500
Muy Bajo Volumen (VLV)	5 – 50	50 – 200
Ultra Bajo Volumen (ULV)	< 5	< 50

Fuente: PAL S. K.; DAS GUPTA S. K.; *Pesticide Application. International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics Patancheru 502 324. p. 3.*

2.2. Emulsiones

“Una dispersión termodinámicamente inestable de dos o más líquidos inmiscible o parcialmente miscibles. Los rangos de las gotas que se encuentran dispersas se encuentran entre el rango de 0,1 a 20 micrómetros. Aunque se traten de dispersiones termodinámicamente inestables, las emulsiones pueden volverse cinéticamente estables gracias a la presencia de agentes tensioactivos que presentan la capacidad de absorción en las superficies de las gotas. En la mayoría de las emulsiones una de las fases es acuosa y la otra es aceite”.⁹

En las emulsiones se identifican dos fases:

- Fase dispersa: líquido que se dispersa en pequeñas gotitas, también se le conoce como interna o discontinua.

⁹ ARRANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 212.

- Fase dispersante: líquido como medio de dispersión, también llamada externa o discontinua.

En el sector de los cosméticos, las cremas hidratantes, protectoras para los rayos UV, etcétera, también son emulsiones de partículas aceitosas dispersas en agua. En el sector farmacéutico, las emulsiones pueden servir para encapsular los fármacos activos y después liberarlos cuando se encuentran en la corriente sanguínea.

2.2.1. Rotura de la emulsión

“Cuando ambas fases se separan completamente y vuelven a su estado inicial; no pudiendo ser reconstruida la emulsión por simple agitación, se dice que está rota”.¹⁰

2.2.2. Tipos de emulsiones

“Las emulsiones con aceite como fase dispersa se conocen como emulsiones de aceite en agua (*oil-in-water, o/w*) y las emulsiones donde la fase dispersa es agua se conocen como emulsiones de agua en aceite (*water-in-oil, w/o*)”.¹¹

¹⁰ QUEVEDO, Yvonne Ymbert. Consideraciones generales sobre emulsiones y breve estudio comparativo de la eficacia de varios agentes emulsificantes. p. 11.

¹¹ ARRANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 212.

2.2.3. Estabilidad de las emulsiones

“El proceso de ruptura de las emulsiones puede ocurrir por cuatro mecanismos de inestabilidad diferentes; donde la sedimentación y *creaming* son procesos similares”.¹²

2.2.3.1. “*Creaming*”/sedimentación

Este proceso es causado por la acción de la gravedad y produce un gradiente de concentración de las gotas sin variar el tamaño de la distribución de las mismas. Para las emulsiones aceite en agua, las gotas de aceite son menos densas que la fase continúa y acuosa, por lo tanto, en ellas ocurre con más facilidad la sedimentación. Par una gota de emulsión aislada, la velocidad de sedimentación viene dada por la ecuación 2.1.

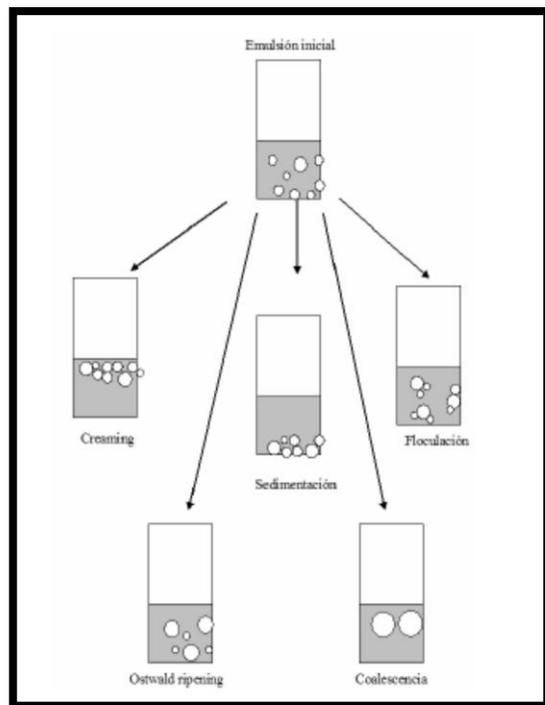
$$v = 2a^2 \frac{(\rho_o - \rho)g}{9\eta}$$

Ecuación 2.1.

Siendo a el radio de la gota, ρ_o y ρ la densidad de la fase continúa y dispersa respectivamente, g la aceleración de la gravedad y η la viscosidad absoluta de la fase continua.

¹² ARRANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 212.

Figura 7. **Mecanismos que contribuyen a la inestabilidad de las emulsiones**



Fuente: ARANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 213.

2.2.3.2. Floculación

“Es la adhesión de las gotas sin fusionarse, también no existe una distribución en el tamaño de gotas. El proceso de floculación está controlado por un equilibrio global entre las fuerzas electrostáticas de Van der Waals y repulsivas del tipo estéricas y de hidratación”.¹³

¹³ ARRANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 213.

2.2.3.3. Coalescencia

“Es la fusión de gotas para crear una gota más grande con la eliminación de parte de la interfase líquido-líquido. Este cambio irreversible requeriría un aporte extra de energía para restablecer la distribución del tamaño de partícula original. A pesar de que el proceso de inestabilidad debido a la coalescencia no se comprende en su totalidad, se cree que está relacionado con la curvatura preferida y con la rigidez de la capa de tensioactivo que estabiliza la emulsión”.¹⁴

2.2.3.4. Engrosamiento de gotas (*Ostwald ripening*)

“Se debe al crecimiento de las gotas más grandes a costa de las más pequeñas hasta que estas últimas prácticamente desaparecen. La velocidad de este proceso es función de la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua, y se debe a que la presión interna de las gotas es mayor en las gotas más pequeñas. Una propuesta de la velocidad de engrosamiento de las gotas dispersas es:

$$w = \frac{da_c^3}{dt} = \frac{8c(\infty)\gamma DV_m}{9RT} f(\phi)$$

Ecuación 2.2.

¹⁴ ARRANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 214.

Siendo t el tiempo , a_c el radio crítico de gota, para el cual las gotas ni crecen ni se encogen y aproximadamente al valor medio del radio de las gotas, D es el coeficiente de las especies disueltas en la fase acuosa, γ es la tensión superficial de la interfase agua-aceite, V_m es el volumen molar del aceite, $c(\infty)$ es la solubilidad molecular de la fase dispersa en la fase continua y $f(\phi)$ es el factor de corrección que tiene en cuenta que la velocidad de engrosamiento es función de la fracción volumen ϕ , e igual a 1 en el límite $\phi \rightarrow 0$, R es la constante de gases y T la temperatura. Experimentalmente w se determina a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al representar a_c^3 frente al tiempo”.¹⁵

“En general, el complejo proceso de la inestabilidad de las emulsiones suele ocurrir mediante la combinación de los cuatro posibles procesos de inestabilidad que pueden suceder simultáneamente a diferentes velocidades. De hecho, la mayoría de las veces, dos de los procesos anteriormente citados se suelen acoplar. Por ejemplo, las velocidades de flotación en las emulsiones diluidas son más rápidas en sistemas floculados que en los no-floculados debido al aumento del tamaño de partícula flotante en el primer caso”.¹⁶

2.2.4. Introducción a la teoría DLVO

La desestabilización de las dispersiones coloidales (y de emulsiones más concretamente) es debido a una serie de procesos que ocurren a escalamicroscópica.

¹⁵ ARRANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 214.

¹⁶ *Ibíd.*

La teoría general DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) puede utilizarse para describir cualitativamente las interacciones entre las gotas. La teoría DLVO asume que la estabilidad coloidal es debida principalmente a las interacciones de largo alcance que ocurren entre las gotas.

“Esta teoría considera dos tipos de fuerzas: las fuerzas de Van der Waals (V_A) que son atractivas y de largo alcance y las fuerzas electrostáticas que son repulsivas debido a las cargas que se encuentran en las superficies de las gotas (tanto por agentes tensioactivos como por los iones específicamente adsorbidos) crean una energía de repulsión (V_R). El potencial total de interacción V se define como:

$$V = V_A + V_R$$

Ecuación 2.3

Siendo V_A y V_R función de la distancia (d) que existe entre las gotas. Dependiendo de las intensidades relativas de los potenciales de atracción y repulsión, se puede dibujar una curva de potencial de interacción frente a la distancia entre las gotas. El término de atracción V_A puede dominar el término V_R cuando d es muy grande o muy pequeño (entre los dos mínimos).¹⁷

¹⁷ ARRANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 215.

A separaciones intermedias, las repulsiones que ocurren superan a los términos o potenciales atractivas y se crea una barrera energética que anula la coagulación, es decir, cuando las superficies están cargadas y los iones adsorbidos específicamente no apantallan dichas cargas superficiales existentes en las gotas. Generalmente, el primer mínimo es tan profundo que una vez las gotas lo superan, la agregación entre ellas se vuelve irreversible.

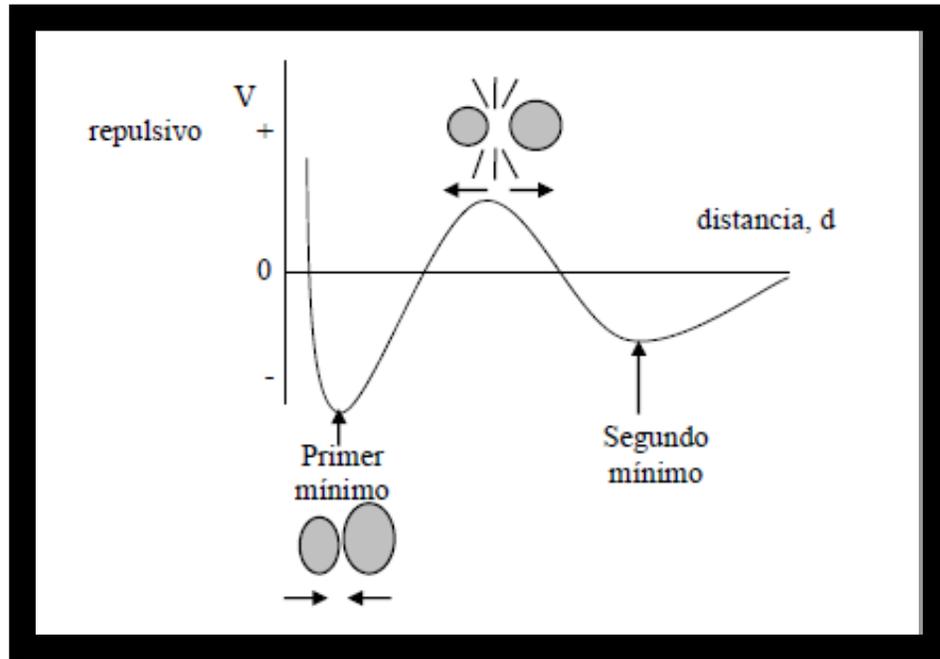
“En una emulsión, si la distancia media existente entre las gotas es mayor que la distancia correspondiente al segundo mínimo, el sistema crece en energía agregando las gotas y por lo tanto las gotas acabarán floculando. Una vez que las gotas se acercan bien por floculación o bien por flotación, puede que coagulen dentro del primer mínimo (y mantendrán su identidad como gotas separadas). Si la capa que los agentes tensioactivos forman alrededor de las gotas se desestabilizan, es cuando ocurre la coalescencia. Y esta es la etapa final en la vida de una gota dentro de una emulsión”.¹⁸

2.2.5. Estabilización

La adición de un agente emulsificador altera las propiedades del sistema para producir emulsiones más estables, evitando así el desarrollo de los mecanismos de inestabilidad, el cual se explica según varias teorías.

¹⁸ ARRANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 215.

Figura 8. **Esquema de potencial de interacciones en función de la distancia entre dos partículas o gotas que se encuentran dispersas en una emulsión**



Fuente: ARRANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 215.

2.2.5.1. Teoría de la viscosidad

“La viscosidad se opone a la unión de los glóbulos de aceite de las emulsiones estabilizándolas. Obstáculo mecánico que pone la viscosidad a la unión de los glóbulos de aceite, facilitando la emulsificación, (la viscosidad no es causante de la emulsificación)”.¹⁹

¹⁹ QUEVEDO, Yvonne Ymbert. Consideraciones generales sobre emulsiones y breve estudio comparativo de la eficacia de varios agentes emulsificantes. p. 13.

2.2.5.2. Teoría de la película absorbida

“Para que una sustancia pueda servir de agente emulsificante, es preciso que sea absorbida en la superficie entre el aceite y agua, y que forme ahí una película coherente que envuelva glóbulos de uno de los líquidos. La solubilidad del agente emulsificante o el conocimiento de si será el aceite o el agua lo que humedecerá preferentemente al agente emulsificante, permite predecir la posible clase de emulsión que ha de resultar, si bien tiene también parte importante otros factores, tales como los volúmenes relativos de las fases, la técnica, etcétera”.²⁰

2.2.5.3. Teoría de la tensión superficial

“También conocida como tensión interfacial, que con la película absorbida cooperan una con la otra; siendo el fenómeno de la formación de la película de absorción el mecanismo en cuya virtud se consigue reducir la tensión interfacial (factor intensidad), es posible que haya gran área de superficie (factor capacidad), sin mucha energía libre de superficie y por consiguiente ser muy estable el sistema de emulsión”.²¹

2.2.5.4. Teoría de la cuña orientada

“Para que una molécula pueda colocarse en la interfase de agua y aceite, la molécula debe poseer un grupo polar y uno no polar. La relación en magnitud, entre el grupo polar y el no polar, en un agente emulsificante determinará si una emulsión será de aceite en agua o agua en aceite”.²²

²⁰ QUEVEDO, Yvonne Ymbert. Consideraciones generales sobre emulsiones y breve estudio comparativo de la eficacia de varios agentes emulsificantes. p. 13.

²¹ *Ibíd.* p. 14

²² *Ibíd.*

2.2.6. Agente emulsificante

“En ausencia de un agente emulsificante el aceite puede ser dispersado en agua hasta un máximo del 2%. Para la preparación y estabilización de emulsiones más concentradas, conteniendo de 10 a 80% de la fase interna, es necesaria la adición de agentes emulsificantes. Pueden ser divididos en dos grupos: sintéticos y naturales”.²³

2.2.6.1. Los agentes sintéticos

Se clasifican como; aniónicos, catiónicos y no-iónicos: dependiendo si el anión, el catión o la molécula entera no disociada, tiene acción emulsificante. Y para su funcionalidad se debe evaluar la polaridad de la sustancia en la cual se utilizará.

- Agentes aniónicos

Entre estos agentes están: los jabones; sales alcalinas de uno o más ácidos grasos con 12 o más átomos de carbono, por ejemplo; estearato, oleato y palmitato de sodio; los sulfatos de alcoholes alifáticos; sulfato de sodio laurilo; etcétera.

- Agentes catiónicos

Los principales son las sales Cuaternarias de Amonio, siendo el más usado el Cloruro de Benzalconio. Aunque en este caso se debe tomar en cuenta las cargas que están disueltas en la solución a la que se va a adicionar.

²³ QUEVEDO, Yvonne Ymbert. Consideraciones generales sobre emulsiones y breve estudio comparativo de la eficacia de varios agentes emulsificantes. p. 14.

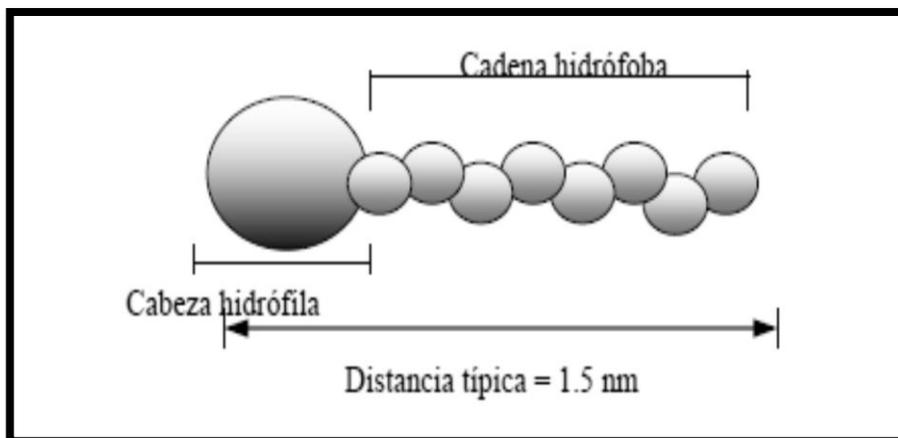
- Agentes no-iónicos

Constan de moléculas que contienen fragmentos hidrófilos y lipófilos que no sufren ionización en grado considerable cuando se pone en agua la sustancia; a este grupo pertenecen los ésteres y éteres de ácidos grasos de alcoholes.

2.2.6.2. Agentes emulsificantes de origen natural

“Aquí se encuentran agentes cuya estructura química es principalmente Carbohidrato o Proteína; estos son: goma arábica, goma tragacanto, yema de huevo, gelatina, extracto de Malta, lecitina, carragahen, etcétera”.²⁴

Figura 9. Estructura típica de un agente emulsificante sintético



Fuente: ARRANBERRI, I., *et al.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. p. 216.

²⁴ QUEVEDO, Yvonne Ymbert. Consideraciones generales sobre emulsiones y breve estudio comparativo de la eficacia de varios agentes emulsificantes. p. 15.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

Como resultado de la revisión bibliográfica sobre los factores que influyen en la estabilidad de las emulsiones, se determinó que el tiempo de estabilidad de la mezcla de los agroquímicos utilizada se ve afectada directamente por la temperatura, debido al lugar en que esta se desarrolla y aplica, las proporciones de los componentes de la mezcla, agua, adherente, fungicida y fertilizante, además de los factores de operación del agitador en el cual se prepara la mezcla.

3.1.1. Tiempo de estabilidad

Periodo mínimo en que se observe en la emulsión no separación de fases. Basado en la observación de turbidez de la mezcla aún en reposo. Por otro lado se puede evaluar con la incorporación de la mezcla en una probeta para establecer la cantidad de sedimentación que puede presentarse.

3.1.2. Temperatura

Temperatura especificada a la cual se realiza la mezcla para obtener la emulsión a nivel del laboratorio y de campo. En el laboratorio la mezcla se realizó a la temperatura ambiente del municipio de Amatitlán, mientras en el campo se desarrolló a la temperatura de Coatepeque.

3.1.3. Proporciones

Diseño de mezclas en porcentaje volumen/volumen de las formulaciones diluidas (volumen/volumen) y emulsificante orgánico (peso/peso). La formulación fue proporcionada por la empresa Bayer CropScience, planta Amatitlán.

3.1.4. Factores de operación del agitador

Potencia del motor del impeler y revoluciones por minutos para la mezcla de agitación. En este caso se desarrolló la mezcla en un tanque de mezcla por agitación, de tal forma los factores de operación quedaron a criterio del beneficiario.

Tabla IV. Listado de variables del sistema

#	Variable	Dimensional	Factor potencial de estudio		Factores perturbadores	
			Independiente	Dependiente	Controlable	No controlable
Análisis de ambiente externo						
1	Tiempo de Estabilidad	min		X	X	
2	Temperatura	°C	X			X
3	Presión	atm	X			X
Análisis de experimentación						
4	pH	----		X		X
5	Densidad	$\frac{g}{ml}$ ó $\frac{g}{cm^3}$		X		X
6	Viscosidad	$Pa * s$		X		X
7	Proporción	$\% (v/v)$ ó $\% (p/p)$	X		X	
8	Gota-superficie	mm^2		X		X
9	Penetración	g/mm^2		X		X
10	Ingrediente Activo	$\% (p/p)$	X		X	
11	Velocidad de Agitación	RPM		X	X	

Fuente: elaboración propia.

Tabla V. **Listado de variables a manipular**

No.	Variable	Dimensional	Rango de variación
1	Composición de la emulsión	% volumen/volumen ó % peso/peso	
2	Tiempo de estabilidad	Minutos	> 45 <i>minutos</i>
3	Velocidad de agitación	Revoluciones por minuto	---
4	Temperatura de estabilización	°C	$22 < T < 30$

Fuente: elaboración propia.

- Selección de variables de respuesta o salida:

La variable de salida de la investigación es la proporción del agente emulsificante, con la cual la emulsión llegó a ser estable por al menos 45 minutos.

3.2. Delimitación del campo de estudio

El campo de estudio de la investigación son los agroquímicos, en específico agroquímicos líquidos formulados como suspensiones concentradas y multiminerales (soluciones concentradas).

3.2.1. Área de investigación

El área de la investigación son las emulsiones en general, tomando en cuenta la estabilidad, rotura y los agentes emulsionantes que pueden utilizarse en el área de agroquímicos específicamente.

3.2.2. Línea de investigación

La línea de investigación es la de las propiedades fisicoquímicas de las emulsiones. Además, las propiedades reológicas y el desarrollo de estas en agitadores o mezcladores.

3.3. Recursos humanos disponibles

Personas que participaron directa o indirectamente en la realización de la investigación, dígase investigador, asesor y los coasesores. Además, se contó con la colaboración de los ingenieros agrónomos Mynor Rosales y Sergio Cordero.

3.3.1. Investigador

Sergio Luis Surám Chicas, encargado de desarrollar el trabajo de investigación. Análisis de muestras, desarrollo de mezclas, responsable de la información obtenida para el trabajo de investigación.

3.3.2. Asesor

Ingeniero Químico Víctor Manuel Monzón Valdez; responsable del asesoramiento y conducción del trabajo de investigación. Por medio de la revisión y aportación de ideas para el desarrollo del mismo.

3.3.3. Coasesores

Ingeniero Químico José Estuardo Sazo; Ingeniero Químico Héctor Federico Fuentes; responsables del asesoramiento indirecto de la investigación. Además de proporcionar los materiales para el desarrollo del trabajo.

3.4. Recursos materiales disponibles

Para la obtención de los resultados de la presente investigación se utilizaron los equipos de laboratorio listados a continuación, se utilizaron para la obtención de las propiedades fisicoquímicas y reológicas.

- Densímetro
- pH-metro
- Viscosímetro
- Medidor de partículas
- Planchas para agitación
- Balanza analítica
- Cronómetro
- Equipo de protección personal
- Cromatógrafo de líquidos

Es necesario, para el desarrollo de la fase experimental las mezclas y muestras analizadas para la obtención de los resultados fueron las que a continuación se enumeran.

- Beacker de 100 ml
- Beacker de 200 ml
- Beacker de 500 ml
- Beacker de 1000 ml
- Probeta de 100 ml
- Probeta de 250 ml
- Goteros
- Balón aforado de 6000 ml

- Agitador magnético
- Bureta de 25 ml
- Varilla de agitación

Los reactivos necesarios para el desarrollo de la fase experimental se enumeran a continuación, cabe mencionar que el fungicida vario de suspensiones concentradas a polvos mojables.

- Agua desmineralizada y agua preparada a 350 ppm de dureza
- Adherente
- Fungicida (ingrediente activo ditiocarbamato)
- Fertilizante (multimineral)
- Trilón B
- Goma Xantan
- Alcohol polivinílico (cocinado al 20%)

3.5. Técnica cualitativa o cuantitativa

Para este caso la investigación se dividió en dos partes, la observación de las mezclas desarrolladas en el laboratorio para determinar el tiempo de estabilidad y la medición y determinación de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de esta.

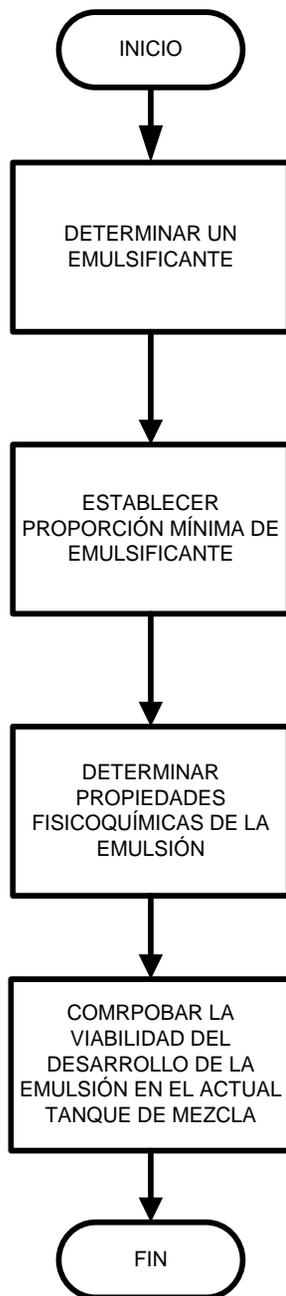
3.5.1. Técnica cualitativa

Se observaron las cualidades y propiedades de la emulsión con el transcurso del tiempo, con la finalidad de evaluar su estabilidad, tomando en cuenta el aparecimiento de turbiedad y la separación final de la mezcla.

3.5.2. Técnica cuantitativa

Se realiza un experimento basado en la mezcla de los componentes de la emulsión, para obtener las variables y concluir en función de los resultados obtenidos. Ver figura 10.

Figura 10. **Procedimiento a realizar para el cumplimiento de los objetivos**



Fuente: elaboración propia.

3.5.2.1. Determinación del emulsificante

- En un beacker de 500 mililitros se agregó un porcentaje de agua, igual al 50% del total de la mezcla. Iniciando la agitación.
- En agitación a revoluciones por minuto constante, se agregó un porcentaje de emulsificante (iniciando con 0,01%). Durante 20 minutos; o hasta que la mezcla se observó homogénea.
- Enseguida se agregó el adherente a un porcentaje de 0,9%, a la misma velocidad de agitación.
- De la misma forma se agregó el fungicida al porcentaje establecido (8,7%) y se esperó a que la homogenización fuese completa. Aproximadamente 15 segundos.
- Inmediatamente se agregó otro porcentaje de agua; 33,8% menos el porcentaje de emulsificante utilizado. Por al menos 10 segundos.
- Por último se agregó el porcentaje de fertilizante establecido (6,6%) y se dejó en agitación por 2 minutos.
- Para terminar se observó el tiempo de estabilidad de la emulsión.
- Se repitieron los pasos anteriores hasta la estabilización de la emulsión; y obtención de la cantidad de emulsificante utilizado para ello.

3.5.2.2. Determinación de la proporción mínima de emulsificante

- Se realizaron mezclas con proporciones de 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 y 0,50 de emulsificante (peso/peso).
- Se tomaron tiempos de estabilidad (en minutos) para cada una de las proporciones, antes descritas.

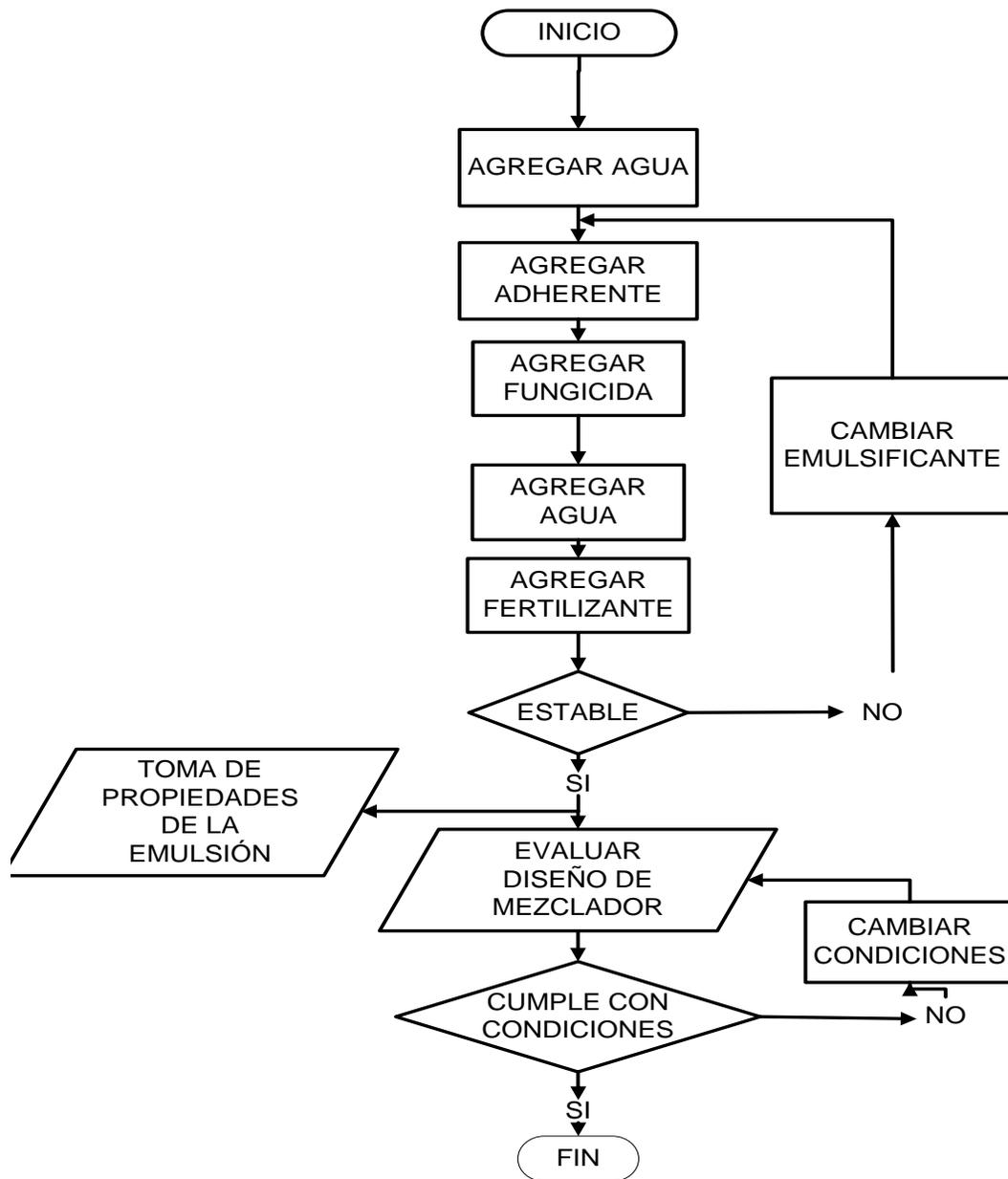
3.2.5.3. Determinación de los valores de pH, densidad, viscosidad, gota superficie, penetración e ingrediente activo de la emulsión resultante

- Determinación con un potenciómetro del pH de la mezcla final.
- Determinación de la densidad de la mezcla final.
 - Se diluyó la mezcla final en 50% de agua.
 - Con la mezcla diluida se determinó la densidad con un densímetro.
 - Se utilizó la ecuación $\left(\rho = \frac{x}{2-x}\right)$, donde x es la densidad dada por el densímetro.
- Por medio de un viscosímetro se determinó la viscosidad de la mezcla final.

- Se determinó el ingrediente activo; a través de un Cromatógrafo de líquidos, utilizando el método interno del laboratorio.
- Se determinó la penetración; usando como base la prueba Cobb; normalmente usada para determinar la absorción de los tipos de cartones (según su peso por área). El cartón utilizado fue el de 56 libras por 1 000 pies. El procedimiento se basa en la cantidad de agua que absorbe el cartón en un área de 100 centímetros cuadrados, en un tiempo de 2 minutos.
- Se determinó la gota-superficie de la mezcla final; usando un gotero y aplicándola en una superficie que la absorbiera y se midió el diámetro de la gota que esta forma al tocar la superficie.
- Comprobación de la viabilidad del desarrollo de la emulsión en el actual tanque de mezcla.
- Determinación de las condiciones actuales del tanque de mezcla: se visitó el lugar de aplicación de la mezcla final y se observó el tanque de preparación de la mezcla.
 - Con la viscosidad de la mezcla agua-emulsificante, se calcularon las condiciones del tanque de mezcla.
 - Comparación de las condiciones de los incisos anteriores: aunque se determinaron condiciones del tanque de mezcla y estas fueron diferentes al utilizado actualmente. La mezcla se realizó y los resultados fueron satisfactorios.

- Conclusión en función del resultado del inciso anterior: la mezcla se realizó con total satisfacción y la aplicación por avioneta no mostró inconveniente alguno, en lo que respecta a taponamientos en los aspersores.

Figura 11. **Procedimiento a seguir para la preparación de la emulsión de la mezcla de los agroquímicos líquidos, con agitación constante**



Fuente: elaboración propia.

3.6. Recolección y ordenamiento de la información

Se realizó una evaluación de la mezcla de los agroquímicos, tomando en cuenta observaciones en el tiempo hasta que se presentaron las rupturas de cada una de ellas.

3.6.1. Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los componentes y mezclas establecidas

Como primer punto se tomaron la viscosidad, densidad y el pH de los componentes de la mezcla, con el fin de establecer parámetros que al final podría presentar la mezcla de estos. Además, de formar una idea de la posibilidad de utilizar agitadores sencillos para las pruebas de laboratorio. Estas propiedades se tomaron en 8 corridas y se establecieron los promedios de estas.

3.6.2. Determinación del tiempo de emulsificación de la mezcla final en función de la concentración de cada uno de los tipos emulsificantes

Después de obtener las propiedades de cada uno de los componentes, se realizaron mezclas de los componentes agregando a cada una de ellas; porcentajes variados de cada uno de los agentes emulsificantes evaluados. Y después de homogenizar cada una de las mezclas se tomó los tiempos hasta que estas presentaron ruptura.

Así, después de observar y realizar las variaciones de los agentes se escogió uno de ellos para utilizarse en la aplicación de la mezcla final; tomando en cuenta la cantidad y el tiempo de emulsificación proporcionados con cada uno de ellos.

3.6.3. Determinación de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de la mezcla final de agroquímicos

Después de estabilizar la emulsión de la mezcla de los agroquímicos; al igual que con los componentes de esta, se determinaron las propiedades fisicoquímicas y reológicas con el fin de caracterizarla y evaluar la posibilidad de desarrollarla en un tanque de mezcla a reflujo.

3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

Los datos y resultados obtenidos experimentales de la emulsión final, se ordenaron en tablas y gráficas con base en lo especificado en el protocolo del trabajo de graduación.

3.8. Análisis estadístico

Se aplicó un análisis estadístico a los datos obtenidos del experimento y así se determinaron los resultados bajo el análisis de varianza ANOVA, con el cual se determinó la diferencia o variación significativa entre los tiempos de estabilidad de la muestra en función de las variaciones de la concentración de goma Xantan.

Tabla VI. **Matriz de datos obtenidos en la observación experimental de la estabilización de la mezcla de agroquímicos evaluada**

Porcentaje de agente (goma Xantán)	Tiempo de estabilidad (min)								Total	Promedio	
	Corridos										
	1	2	3	4	5	6	7	8			
0,05	8,01	7,80	8,02	8,00	8,01	8,02	8,00	8,02	7,90	63,68	7,96
0,10	50,02	50,15	50,12	50,06	50,01	50,00	50,03	50,02	50,05	400,41	50,05
0,15	75,05	75,04	74,58	74,98	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	600,01	75,00
0,20	90,00	89,90	90,90	92,40	90,80	90,01	90,30	90,70	90,62	725,01	90,62
0,25	120,20	120,01	120,01	119,80	119,90	119,01	119,80	119,80	119,82	958,53	119,82
										2747,64	343,45

Fuente: elaboración propia.

Determinación de la suma de cuadrados total (SS_T):

$$\begin{aligned}SS_T &= \sum_{i=1}^8 \sum_{j=1}^8 Y_{ij}^2 - \frac{y}{N} \\&= (8,01)^2 + (7,80)^2 + \dots + (119,80)^2 + (119,80)^2 - \frac{(2\,747,64)^2}{40} \\&= 246\,107,7694 - 188\,138,139 = 57\,369,6302\end{aligned}$$

Determinación de la suma de cuadrados de tratamientos ($SS_{Tratamientos}$):

$$\begin{aligned}SS_{Tratamientos} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^8 y_i^2 - \frac{y}{N} \\&= \frac{1}{8} [(63,68)^2 + (400,41)^2 + (600,01)^2 + (725,01)^2 + (958,53)^2] \\&\quad - \frac{(2\,747,64)^2}{40} = 57\,363,68221\end{aligned}$$

Determinación de la suma de cuadrados de error (SS_E):

$$SS_E = SS_T - SS_{Tratamientos} = 57\,369,6302 - 57\,363,68221 = 5,94795$$

Determinación del cuadrado medio entre tratamientos:

$$MS_{Tratamientos} = \frac{SS_{Tratamientos}}{a - 1} = \frac{5,94795}{8 - 1} = 8\,194,81$$

Determinación del cuadrado medio del error:

$$MS_E = \frac{SS_E}{N - a} = \frac{5,94795}{32} = 0,185873$$

Determinación del valor para la distribución F:

$$F_o = \frac{MS_{Tratamientos}}{MS_E} = \frac{8\,194,81}{0,185873} = 44\,088,1271$$

Tabla VII. **Análisis de varianza**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_o
Entre tratamientos	57 363,68221	8 – 1 = 7	8 194,81	44 088,1271
Error	5,94795	40 – 8 = 32	0,185873	
Total	57 369,6302	40 – 1 = 39		

Fuente: elaboración propia.

Se determinó como estadístico de prueba la distribución F, para ello, se busca en los valores de la tabla de la distribución F (ver anexo) el valor para un 0,1 (90% de rechazo de la hipótesis nula) con 7 grados de libertad del numerador y 32 del denominador. De donde $F_o = 1,873$.

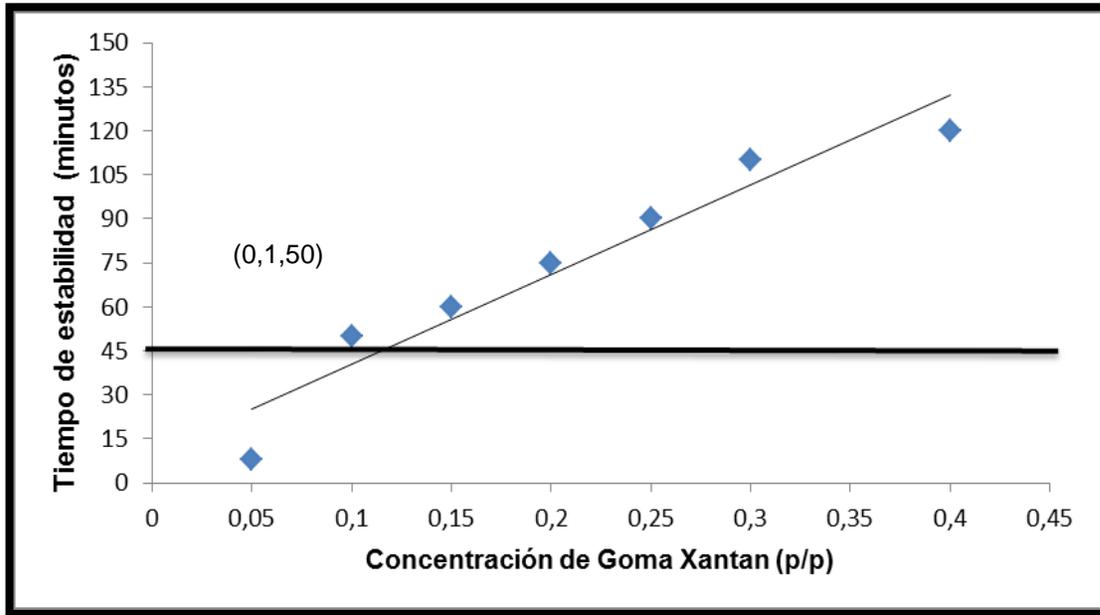
4. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de la variación del tiempo de estabilidad de la mezcla de agroquímicos evaluada en función de la concentración de cada uno de los emulsificantes (goma Xantan, alcohol polivinílico y EDTA). Cada uno de los emulsificantes se agregó según el procedimiento antes mencionado.

Y para cada uno de ellos se graficó la tendencia y se determinó una ecuación para ella, con el fin de facilitar para las próximas investigaciones la elección para una mezcla diferente; que requiera tiempos de estabilidad más cortos o más largos.

Además, se presenta la concentración de goma Xantan utilizada para estabilizar la mezcla de agroquímicos para el tiempo requerido. También, las propiedades fisicoquímicas y reológicas ya que pueden ser de gran utilidad al momento de diseñar un tanque de agitación.

Figura 12. **Tiempo de estabilidad de la emulsión en función de la concentración de un emulsificante de origen natural, agregado a la mezcla de agroquímicos**



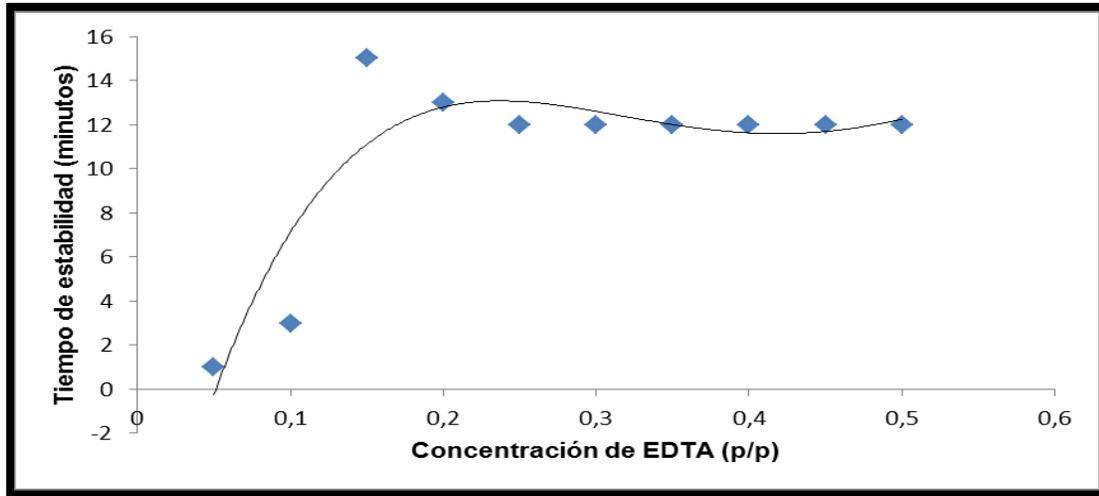
Fuente: elaboración propia.

Tabla VIII. **Datos correlativos de la figura 12**

Modelo matemático	Correlación R^2	Incertidumbre máxima en variable dependiente	Incertidumbre máxima en variable independiente	Intervalo de validez
$t = 312,3[G] + 9,1935$	0,9411	$\pm 0,0167$ minutos	$\pm 0,0001$ gramo/gramo	$0 < [G] < 0,45$

Fuente: elaboración propia.

Figura 13. **Tiempo de estabilidad de la emulsión en función de la concentración de un acomplejante, agregado a la mezcla de agroquímicos**



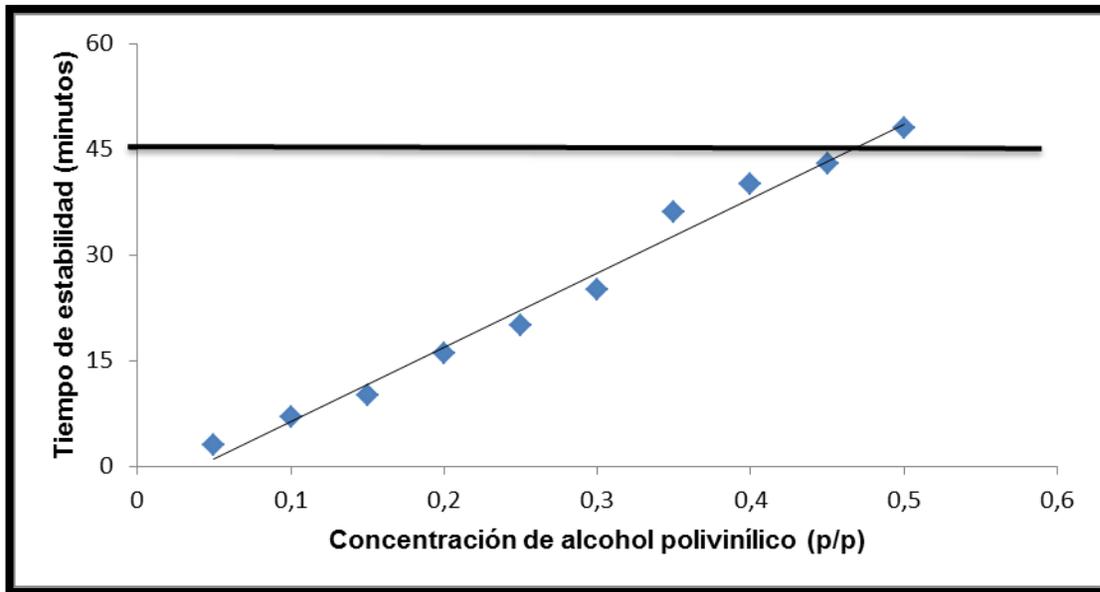
Fuente: elaboración propia.

Tabla IX. **Datos correlativos de la figura 13**

Modelo Matemático	Correlación R^2	Incertidumbre máxima en variable dependiente	Incertidumbre máxima en variable independiente	Intervalo de validez
t $= -1\,118,9[G]^4$ $+ 1\,964,3[G]^3$ $- 1\,191,8[G]^2$ $+ 293,54[G]$ $- 12,167$	0,8099	$\pm 0,0167$ minutos	$\pm 0,0001$ gramo/gramo	$0 < [G] < 0,50$

Fuente: elaboración propia.

Figura 14. **Tiempo de estabilidad de la emulsión en función de la concentración de PVA, agregado a la mezcla de agroquímicos**



Fuente: elaboración propia.

Tabla X. **Datos correlativos de la figura 14**

Modelo Matemático	Correlación R ²	Incertidumbre máxima en variable dependiente	Incertidumbre máxima en variable independiente	Intervalo de validez
$t = 105,7[G] - 4,2667$	0,9857	± 0,0167 minutos	± 0,0001 gramo/gramo	0 < [G] < 0,50

Fuente: elaboración propia.

Tabla XI. **Concentración óptima de emulsificante de origen natural, para la estabilización de la mezcla binaria oligoelementos carbamatos en función del tiempo mínimo**

Orden	Componente	Proporción % (v/v)
1	Agua (350 pm)	50,00
2	Emulsificante (goma Xantan)	0,10
3	Adherente	0,90
4	Fungicida	8,70
5	Agua (350 ppm)	33,70
6	Fertilizante	6,60

Fuente: elaboración propia.

Tabla XII. **Propiedades fisicoquímicas y reológicas de la mezcla binaria oligoelementos carbamatos estabilizada para el tiempo mínimo requerido**

Propiedad	Valor
Densidad	1,080 gramo/mililitro
Viscosidad	0,700 Pascales*segundo
Temperatura	25 grado celcius
pH	6,150
Gota-superficie	5,000 milímetros cuadrados
Ingrediente activo	0,575 gramo/gramo
Penetración (Cobb)	0,256 gramo/metro cuadrado

Fuente: elaboración propia.

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Según las figuras 13 y 15. El aumento en la concentración de goma Xantan y alcohol polivinílico; como emulsificante para la mezcla de los agroquímicos evaluada, es directamente proporcional al tiempo que la mezcla permanece sin ruptura (ver apéndice 4); esto es, separación de la mezcla, en las fases iniciales. La forma lineal que presenta el gráfico de la figura 13, de tiempo contra concentración de goma Xantan; muestra que con la concentración entre 0,08 a 0,12% (peso de goma/peso total de la mezcla) de esta, se llega al tiempo mínimo requerido, entonces; para este tipo de emulsificante la formación del obstáculo mecánico deseado entre la fase dispersa y la fase dispersante soluciona el problema de ruptura.

Esto quiere decir, que tanto la goma Xantan, como el alcohol; forman una película que envuelve los glóbulos de las fases líquidas que han sido mezcladas, y así evitan que se dé cualquiera de los mecanismos de inestabilidad de las emulsiones (sedimentación, floculación, coalescencia y engrosamiento de gotas). Cabe mencionar que por las características de la goma Xantan; suspensión, espesamiento, resistencia a la sal, temperatura, ácido y álcali, etcétera, esta es utilizada no sólo en la industria de los alimentos sino además en la de farmacia, pesticidas, teñido, manufactura del papel, extinción, etcétera.

Aunque la teoría de la viscosidad es la que se toma en cuenta en la estabilización de la mezcla de los agroquímicos, la teoría de película absorbida, tensión superficial y cuña orientada son aplicables, debido a que ambas; contienen a la de la viscosidad. La teoría de la cuña orientada es proporcionada por la estructura molecular de la goma. Dejando claro que las interacciones intermoleculares es un tema que puede ser estudiado a profundidad en otro tipo de investigación.

El utilizar el alcohol polivinílico para evitar la ruptura de la emulsión (ver figura 15), ofrece resultados satisfactorios; aunque la variación de la viscosidad de la mezcla final que este proporciona, es muy alta y hace que se descarte por el costo que esto supondría en el diseño del tanque de mezcla; o problemas que daría en el tanque utilizado actualmente. El alcohol para utilizarse como un espesante, debe cocinarse a 90 grados Celsius en un procedimiento en el que la concentración del mismo depende del grado de hidrolisis que presenta. Entonces, el proceso de cocimiento y la variación considerable de la viscosidad, hacen de este tipo de emulsificante; una solución de costo económico alto. Aunque no descarta totalmente la posibilidad de evaluaciones posteriores.

Debido a que el fertilizante utilizado en la mezcla, es un complejo de sales metálicas, se tomó en cuenta el EDTA como una opción; además de presentar elementos químicos comunes con el agente fungicida utilizado en la mezcla. El gráfico de la figura 14 presenta las mismas variables de la figura 13, pero tiene una forma particularmente indeseable; porque después de llegar a un tiempo de estabilidad de 15 minutos, el incremento en la concentración disminuye el tiempo de estabilidad. Esto se debe a que el agente quelante (EDTA; TRILÓN B); hasta cierto punto representó el obstáculo mecánico entre las fases de la emulsión; por la capacidad que tiene de formar compuestos de coordinación; hasta saturar los seis átomos donadores que presenta.

Es necesario mencionar que las tres opciones evaluadas, presentan resultados que llaman la atención en función del pH final de la mezcla (ver apéndice 3); aunque se haya decidido trabajar con la goma Xantan, las otras opciones estabilizan el pH en un intervalo de 6,2 a 6,5; aumentándolo del pH 5,129 que presenta la emulsión rota. Esto indica que además de los mecanismos de inestabilidad, puede haber una interacción molecular; rompiendo la emulsión.

La temperatura a la que la mezcla se realizó no influyó en los resultados, por tal motivo se presenta el valor de temperatura ambiente promedio. Por otro lado, aunque hubo una variación en la viscosidad de la mezcla final comparada con la mezcla original, este no influye al momento de utilizar el tanque de mezclado, porque las viscosidades proporcionan flujo laminar.

De la misma forma en la tabla X se observa que el porcentaje óptimo para estabilizar la mezcla al menos por 45 minutos es de 0,1%. Con dicho porcentaje la mezcla no muestra una variación considerable, respecto a las propiedades fisicoquímicas y reológicas de la mezcla de agroquímicos original (sin goma). Este porcentaje es mucho menor al mayor porcentaje que se recomienda utilizar para estabilizar emulsiones (2%); lo que indica que hay una larga brecha para mejorar los resultados. Y al mismo tiempo permite utilizar un tanque de mezcla que realiza la agitación a través de un sistema a reflujo (actualmente instalado; ver apéndice 4).

A partir del análisis de varianza; donde el valor del estadístico de prueba de distribución F donde $F_o = 44\ 088,1271$, que es mucho mayor al valor de la distribución $F_o = 1,873$ de las tablas (ver anexo). Se valida la hipótesis nula, ya que esto indica la variación del tiempo de estabilidad en función de la concentración de goma arábica en la mezcla final. Porque como el valor es mucho más grande, significa que los tiempos de estabilidad aumentan indeterminadamente en función de la concentración de la goma.

Para finalizar; la aplicación por avioneta, se llevó a cabo corroborando los resultados obtenidos a nivel laboratorio. La emulsión permaneció estable durante el recorrido de la avioneta y los aspersores al final de la aplicación no presentaron inconvenientes; esta aplicación se llevó a cabo para un área de 40 hectáreas; con dosis de 1,4 litros de fertilizante, 2 litros de fungicida y 0,2 litros de adherente por hectárea respectivamente. La mezcla se homogenizó durante 15 minutos, sin el fertilizante; y 5 con él en una tolva de Rotoplast de 1 200 litros, conectada a una bomba que la surtía de agua y una que retornaba la mezcla a la tolva; además de llevar la mezcla finalmente al tanque de la avioneta destinada para la aplicación.

CONCLUSIONES

1. El tiempo de estabilidad de la emulsión de la mezcla evaluada, es directamente proporcional a la concentración del agente emulsificante de origen natural (goma Xantan).
2. La estabilización de la mezcla binaria oligoelementos carbamatos fue efectiva con el porcentaje mínimo del 0,1 de goma Xantan para el tiempo requerido.
3. La densidad y viscosidad final de la mezcla binaria evaluada, permite que esta pueda realizarse en un tanque con agitación a reflujo; instalado en la finca de aplicación.
4. El producto final fue aplicada por aspersion aérea ultra bajo volumen, con dosis de 2,0 y 1,4 litros por hectárea de fungicida y fertilizante respectivamente; con aspersores distanciados por 15 centímetros con un gasto igual a 23 litros por hectárea y a una distancia de 5 metros de la lámina foliar; para un período de 4 a 5 meses.
5. El rango de tiempo de estabilización obtenido con el porcentaje de goma Xantan, superó en 5 minutos al tiempo mínimo requerido; dando una holgura tomando en cuenta inconvenientes que pueden presentarse al momento de la aplicación.

6. El diseño de mezcla propuesto se desarrolló utilizando agua con una dureza de 350 ppm; lo que proporciona ventajas en la utilidad de la mezcla en regiones donde el agua tiene dureza que se encuentre en este rango.

RECOMENDACIONES

1. Si se desea un tiempo de estabilidad mayor a los 45 minutos, con el aumento en la concentración del emulsificante; se recomienda establecer las nuevas propiedades fisicoquímicas y reológicas de la mezcla binaria final. Además de la estabilidad de la mezcla.
2. Para una mezcla de agroquímicos diferente (al menos uno), se debe determinar la viabilidad del uso de la goma Xantan como agente emulsificante.
3. El uso de un conservante como el formaldehído evita la descomposición de la goma Xantan, de forma tal que su uso puede ser beneficioso al momento de almacenar la mezcla por un tiempo prolongado.
4. Se recomienda el diseño y la implementación de un mezclador de aspas, con el cual se disminuirá el tiempo de incorporación de todos los componentes de la mezcla evaluada.
5. Realizar un estudio, combinando el agente quelante de metales (EDTA) con goma Xantan; para observar el comportamiento de la mezcla utilizando aguas muy duras.

BIBLIOGRAFÍA

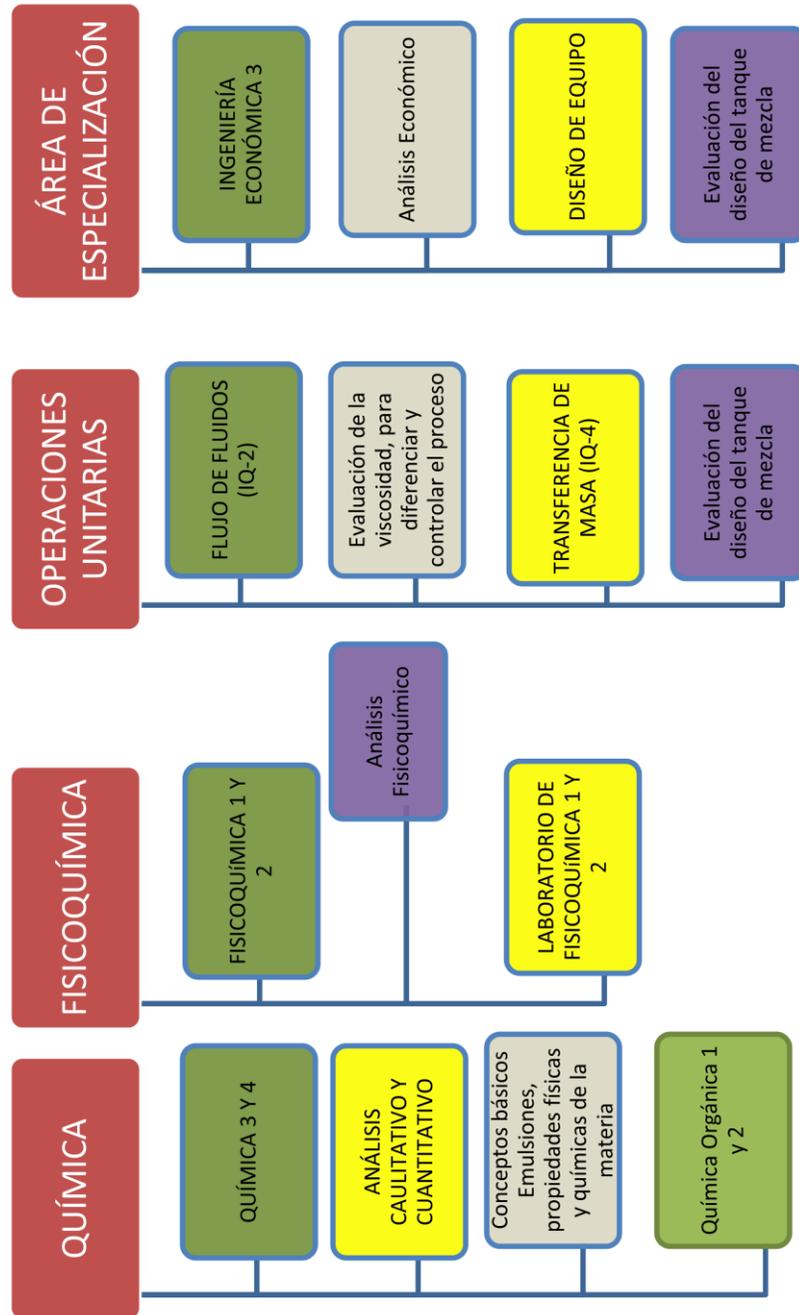
1. ARANBERRI, I., *et al.* *Revista Iberoamericana de Polímeros. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos* [en línea]. <<http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/AGO06/aranberri.pdf>>. [Consulta: 16 de abril de 2011].
2. BROWN, Theodore L., *et al.* *Química: la ciencia central*. México: PEARSON EDUCACIÓN, 2004. 1 043 p. ISBN 970-26-0468-0.
3. CALVA, Laura Georgina; TORRES, María del Rosario. *Plaguicidas Organoclorados* [en línea]. <<http://www.izt.uam.mx/contactos/n30ne/pdf/plaga.pdf>>. [Consulta: 20 de mayo de 2011].
4. COMISIÓN NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE. *Guía para el Control de la Contaminación Industrial. Fabricación de Plaguicidas, Pesticidas, Insecticidas y Fungicidas* [en línea]. <<http://www.ingenieroambiental.com/4014/fab-plagui.pdf>>. [Consulta: 20 de mayo de 2011].
5. GARCÍA HERRERA, Alejandro. *Plaguicidas* [en línea]. <<http://www.cienciaytrabajo.cl/pdfs/26/pagina%20147.pdf>>. [Consulta: 16 de abril de 2011].

6. GEANKOPLIS, Christie J. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. México: Continental, 1998. 992 p. ISBN 968-26-1316-7.
7. MEDINILLA RODRÍGUEZ, Guisella. *Evaluación del efecto de las variables en las emulsiones*. Trabajo de graduación de Ing. Química. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, 1989. 58 p.
8. PALENCIA JUÁREZ, Lucy Margarita. *Estandarización del pH en la formulación de emulsiones*. Trabajo de graduación de Ing. Química. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, 1990. 94 p.
9. QUEVEDO, Yvonne Ymbert. *Consideraciones generales sobre emulsiones y breve estudio comparativo de la eficacia de varios agentes emulsificantes*. Trabajo de graduación de Química Farmacéutica. Facultad de Química y Farmacia, Universidad de San Carlos de Guatemala, 1962. 33 p.
10. RAMÍREZ, J.A.; LACASAÑA, M. *Plaguicidas: uso, toxicología y medición de la exposición* [en línea]. <<http://www.scsmt.cat/Upload/TextCompleto/2/1/216.pdf>>. [Consulta: 16 de abril de 2011].
11. PAL S. K.; DAS GUPTA S. K. *Pesticide Application* [en línea]. <<http://www.icrisat.org/what-we-do/learning-opportunities/lspdfs/sds.17.pdf>>. [Consulta: 29 de abril de 2012].

12. WALPOLE, Ronald E., *et al. Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*, México: PEARSON EDUCACIÓN, 2007. 816 p. ISBN 978-970-26-0936-0.

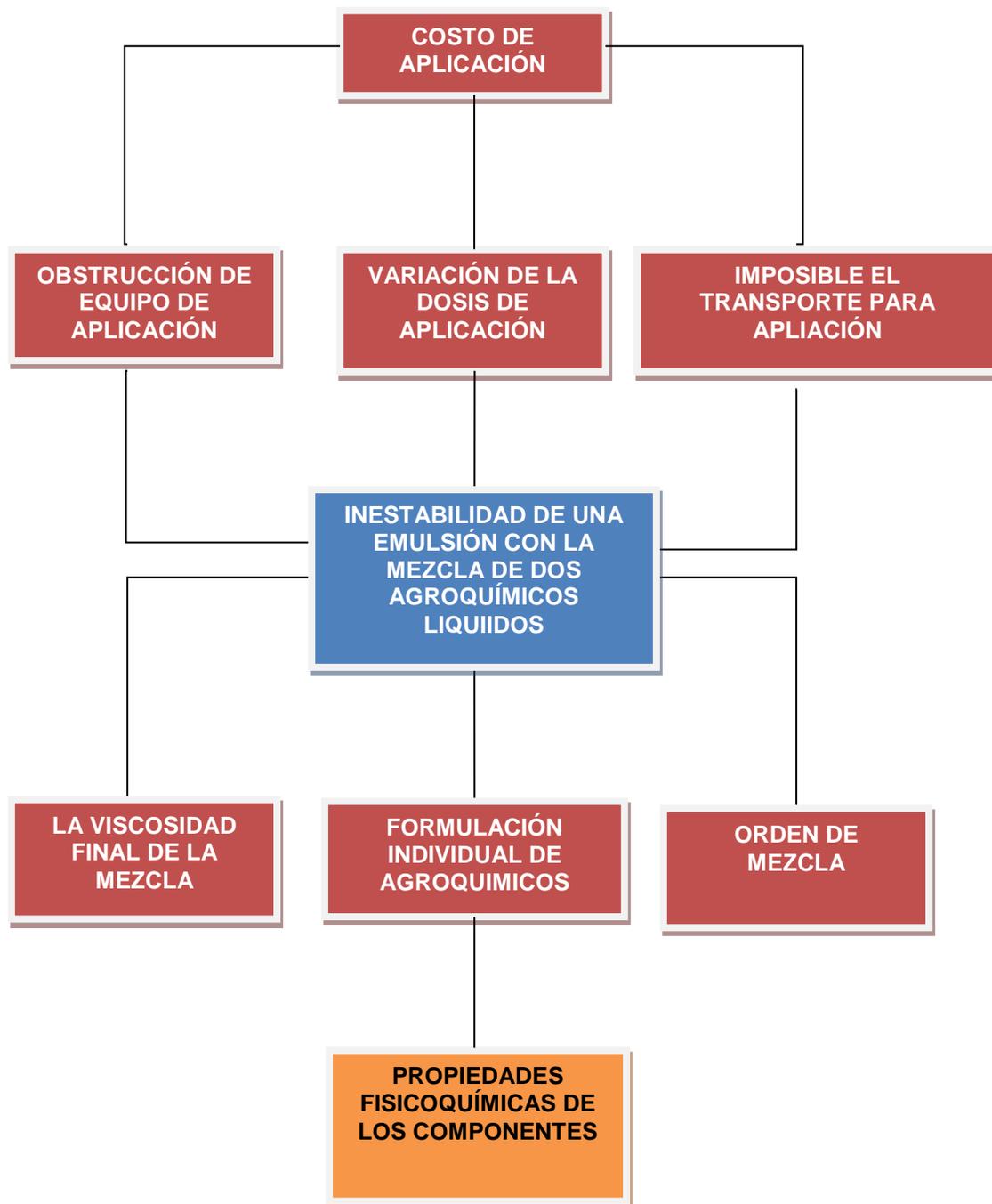
APÉNDICES

Apéndice 1. **Tabla de requisitos académicos**



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 2. **Árbol de problemas**



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 3. **Datos obtenidos en la fase experimental**

Tabla 3.1. **Control de las propiedades fisicoquímicas de los componentes y mezclas establecidas en el desarrollo experimental**

Componente/ mezcla	pH
Fungicida	6,205
Mezcla de fungicida y adherente	6,667
Mezcla; fungicida, adherente y fertilizante	5,129
Mezcla final con emulsificante natural	6,150
Mezcla final con EDTA	6,430
Mezcla final con alcohol polivinílico	6,215

Fuente: elaboración propia.

Tabla 3.2. **Tiempo de emulsificación de la mezcla final en función de la concentración del emulsificante natural**

Concentración de Goma Xantan	Tiempo de estabilidad (minutos)
0,05	8
0,10	50
0,15	60
0,20	75

Continuación de la tabla 3.2.

0,25	90
0,30	110
0,40	120

Fuente: elaboración propia.

Tabla 3.3. **Tiempo de emulsificación de la mezcla final en función de la concentración de EDTA**

Concentración de EDTA	Tiempo de estabilidad (minutos)
0,05	1
0,10	3
0,15	15
0,20	13
0,25	12
0,30	12
0,35	12
0,40	12
0,45	12
0,50	12

Fuente: elaboración propia.

Tabla 3.4. **Tiempo de emulsificación de la mezcla final en función de la concentración de alcohol polivinílico**

Concentración de PVA	Tiempo de estabilidad (minutos)
0,05	3
0,10	7
0,15	10
0,20	16
0,25	20
0,30	25
0,35	36
0,40	40
0,45	43

Fuente: elaboración propia.

Tabla 3.5. **Control de tiempo de estabilidad de la emulsión de la mezcla binaria**

Orden	Componente	Proporción % (v/v)	Observaciones
1	Agua (350 ppm)	50,00	
2	Emulsificante	X	
3	Adherente	0,90	
4	Fungicida	8,70	
5	Agua (350 ppm)	33,80	
6	Fertilizante	6,60	

Fuente: elaboración propia.

Nota: las proporciones de los agroquímicos y adherente no pueden variar, debido a que están calculados en función de la dosis por hectárea específica. La concentración del emulsificante se resta a la cantidad de agua agregada en el paso 5; con ello se completa el 100%.

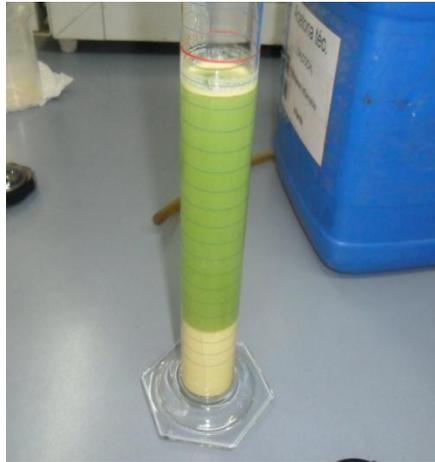
Tabla 3.6. **Propiedades fisicoquímicas y reológicas de la mezcla de final de agroquímicos**

Corrida	Densidad (g/ml)	Viscosidad Pa*s	pH	Gota superficie (mm ²)	Ingrediente activo (g/g)	Penetración (g/m ²)
1	1,078	0,690	6,14	4,50	0,5784	0,2681
2	1,082	0,710	6,15	5,00	0,5775	0,2576
3	1,078	0,720	6,20	5,00	0,5845	0,2581
4	1,081	0,690	6,11	5,00	0,5776	0,2498
5	1,080	0,710	6,16	6,00	0,5746	0,2493
6	1,079	0,700	6,13	4,50	0,5685	0,2485
7	1,079	0,700	6,14	6,00	0,5742	0,2587
8	1,083	0,700	6,17	5,00	0,5666	0,2592
Media	1,080	0,702	6,15	5,12	0,5752	0,2561

Fuente: elaboración propia.

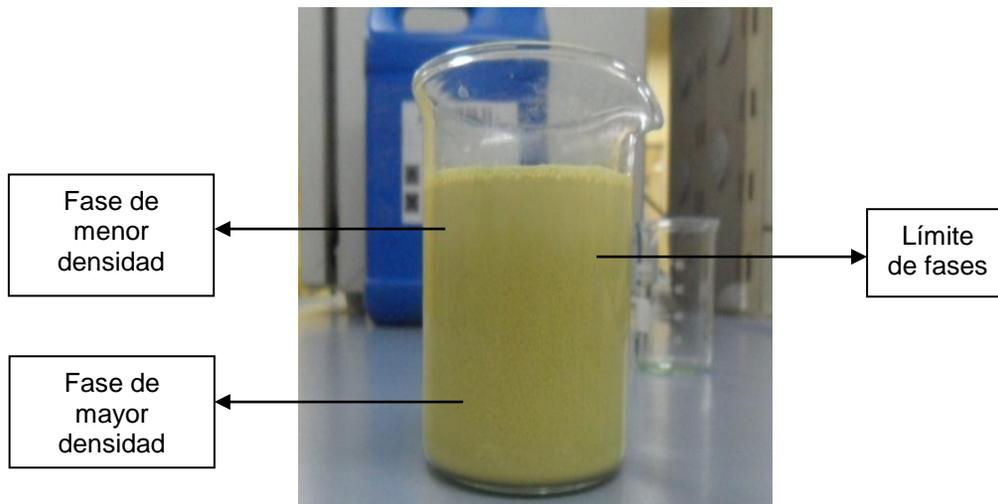
Apéndice 4. **Fotografía del problema**

Figura 4.1. **Separación de la mezcla de agroquímicos**



Fuente: laboratorio, Bayer CropScience planta Amatlán.

Figura 4.2. **Rompimiento de la emulsión**



Fuente: laboratorio, Bayer CropScience planta Amatlán.

Figura 4.3. **Tanque de mezcla utilizado en el lugar de aplicación**



Fuente: Poza Onda, Coatepeque.

ANEXO

Anexo 1. Tabla de valores F de la distribución F de Fisher

Tabla 5. VALORES F DE LA DISTRIBUCIÓN F DE FISHER

$1 - \alpha = 0.9$ v_1 = grados de libertad del numerador
 $1 - \alpha = P (F \leq f_{\alpha, v_1, v_2})$ v_2 = grados de libertad del denominador

$v_2 \backslash v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	39.864	49.500	53.593	55.833	57.240	58.304	58.906	59.439	59.857	60.195	60.473	60.705	60.902	61.073	61.220	61.350	61.465	61.566	61.658	61.740
2	8.526	9.000	9.162	9.243	9.293	9.326	9.349	9.367	9.381	9.392	9.401	9.408	9.415	9.420	9.425	9.429	9.433	9.436	9.439	9.441
3	5.538	5.462	5.391	5.343	5.309	5.285	5.266	5.252	5.240	5.230	5.222	5.216	5.210	5.205	5.200	5.196	5.193	5.190	5.187	5.184
4	4.545	4.325	4.191	4.107	4.051	4.010	3.979	3.955	3.936	3.920	3.907	3.896	3.886	3.878	3.870	3.864	3.858	3.853	3.848	3.844
5	4.050	3.780	3.619	3.520	3.453	3.405	3.368	3.339	3.316	3.297	3.282	3.268	3.257	3.247	3.238	3.230	3.223	3.217	3.212	3.207
6	3.776	3.463	3.289	3.181	3.108	3.055	3.014	2.983	2.958	2.937	2.920	2.905	2.892	2.881	2.871	2.863	2.855	2.848	2.842	2.836
7	3.589	3.257	3.074	2.961	2.883	2.827	2.785	2.752	2.725	2.703	2.684	2.668	2.654	2.643	2.632	2.623	2.615	2.607	2.601	2.595
8	3.458	3.113	2.924	2.806	2.726	2.668	2.624	2.589	2.561	2.538	2.519	2.502	2.488	2.475	2.464	2.454	2.446	2.438	2.431	2.425
9	3.360	3.006	2.813	2.693	2.611	2.551	2.505	2.469	2.440	2.416	2.396	2.379	2.364	2.351	2.340	2.330	2.321	2.312	2.305	2.298
10	3.285	2.924	2.728	2.605	2.522	2.461	2.414	2.377	2.347	2.323	2.302	2.284	2.269	2.255	2.244	2.233	2.224	2.215	2.208	2.201
11	3.225	2.860	2.660	2.536	2.451	2.389	2.342	2.304	2.274	2.248	2.227	2.209	2.193	2.179	2.167	2.156	2.147	2.138	2.130	2.123
12	3.177	2.807	2.606	2.480	2.394	2.331	2.283	2.245	2.214	2.188	2.166	2.147	2.131	2.117	2.105	2.094	2.084	2.075	2.067	2.060
13	3.136	2.763	2.560	2.434	2.347	2.283	2.234	2.195	2.164	2.138	2.116	2.097	2.080	2.066	2.053	2.042	2.032	2.023	2.014	2.007
14	3.102	2.726	2.522	2.395	2.307	2.243	2.193	2.154	2.122	2.095	2.073	2.054	2.037	2.022	2.010	1.998	1.988	1.978	1.970	1.962
15	3.073	2.695	2.490	2.361	2.273	2.208	2.158	2.119	2.086	2.059	2.037	2.017	2.000	1.985	1.972	1.961	1.950	1.941	1.932	1.924
16	3.048	2.668	2.462	2.333	2.244	2.178	2.128	2.088	2.055	2.028	2.005	1.985	1.968	1.953	1.940	1.928	1.917	1.908	1.899	1.891
17	3.025	2.645	2.437	2.308	2.218	2.152	2.102	2.061	2.028	2.001	1.978	1.958	1.940	1.925	1.912	1.900	1.889	1.879	1.870	1.862
18	3.007	2.624	2.416	2.286	2.196	2.130	2.079	2.038	2.005	1.977	1.954	1.933	1.916	1.900	1.887	1.875	1.864	1.854	1.845	1.837
19	2.990	2.606	2.397	2.266	2.176	2.109	2.058	2.017	1.984	1.956	1.932	1.912	1.894	1.878	1.865	1.852	1.841	1.831	1.822	1.814
20	2.975	2.589	2.380	2.249	2.158	2.091	2.040	2.000	1.965	1.937	1.913	1.892	1.875	1.859	1.845	1.833	1.821	1.811	1.802	1.794
21	2.961	2.575	2.365	2.233	2.142	2.075	2.023	1.982	1.948	1.920	1.896	1.875	1.857	1.841	1.827	1.815	1.803	1.793	1.784	1.776
22	2.949	2.561	2.351	2.219	2.128	2.060	2.008	1.967	1.933	1.904	1.880	1.859	1.841	1.825	1.811	1.798	1.787	1.777	1.768	1.759
23	2.937	2.549	2.339	2.207	2.115	2.047	1.995	1.953	1.919	1.890	1.866	1.845	1.827	1.811	1.796	1.784	1.772	1.762	1.753	1.744
24	2.927	2.538	2.327	2.195	2.103	2.035	1.983	1.941	1.906	1.877	1.853	1.832	1.814	1.797	1.783	1.770	1.759	1.748	1.739	1.730
25	2.918	2.528	2.317	2.184	2.092	2.024	1.971	1.929	1.895	1.866	1.841	1.820	1.802	1.785	1.771	1.758	1.746	1.736	1.726	1.718
26	2.909	2.519	2.307	2.174	2.082	2.014	1.961	1.919	1.884	1.855	1.830	1.809	1.790	1.774	1.760	1.747	1.735	1.724	1.715	1.706
27	2.901	2.511	2.299	2.165	2.073	2.005	1.952	1.909	1.874	1.845	1.820	1.799	1.780	1.764	1.749	1.736	1.724	1.714	1.704	1.695
28	2.894	2.503	2.291	2.157	2.064	1.996	1.943	1.900	1.865	1.836	1.811	1.790	1.771	1.754	1.740	1.726	1.715	1.704	1.694	1.685
29	2.887	2.495	2.283	2.149	2.057	1.988	1.935	1.892	1.857	1.827	1.802	1.781	1.762	1.745	1.731	1.717	1.705	1.695	1.685	1.676
30	2.881	2.489	2.276	2.142	2.049	1.980	1.927	1.884	1.849	1.819	1.794	1.773	1.754	1.737	1.722	1.709	1.697	1.686	1.676	1.667
40	2.835	2.440	2.226	2.091	1.997	1.927	1.873	1.829	1.793	1.763	1.737	1.715	1.695	1.678	1.662	1.649	1.636	1.625	1.615	1.605
50	2.809	2.412	2.197	2.061	1.966	1.895	1.840	1.796	1.760	1.729	1.703	1.680	1.660	1.643	1.627	1.613	1.600	1.588	1.578	1.568
60	2.791	2.393	2.177	2.041	1.945	1.875	1.819	1.775	1.738	1.707	1.680	1.657	1.637	1.619	1.603	1.589	1.576	1.564	1.553	1.543
70	2.779	2.380	2.164	2.027	1.931	1.860	1.804	1.760	1.723	1.691	1.665	1.641	1.621	1.603	1.587	1.572	1.559	1.547	1.536	1.526
80	2.769	2.370	2.154	2.016	1.921	1.849	1.793	1.748	1.711	1.679	1.653	1.629	1.609	1.590	1.574	1.559	1.546	1.534	1.523	1.513
90	2.762	2.363	2.146	2.008	1.912	1.841	1.785	1.739	1.702	1.670	1.643	1.620	1.599	1.581	1.564	1.550	1.536	1.524	1.513	1.503
100	2.756	2.356	2.139	2.002	1.906	1.834	1.778	1.732	1.695	1.663	1.636	1.612	1.592	1.573	1.557	1.542	1.528	1.516	1.505	1.494
200	2.731	2.329	2.111	1.973	1.876	1.804	1.747	1.701	1.663	1.631	1.603	1.579	1.558	1.539	1.522	1.507	1.493	1.480	1.468	1.458
500	2.716	2.313	2.095	1.956	1.859	1.786	1.729	1.683	1.644	1.612	1.583	1.559	1.537	1.518	1.501	1.485	1.471	1.458	1.446	1.435
1000	2.711	2.308	2.089	1.950	1.853	1.780	1.723	1.676	1.638	1.605	1.577	1.552	1.531	1.511	1.494	1.478	1.464	1.451	1.439	1.428

Elaborada por Irene Patriola Valdez y Alfaro.

Fuente: <<http://dcb.fi-c.unam.mx/profesores/irene/Notas/tablas/Fisher.pdf>>. [Consulta: abril de 2012]