

Inversión de emulsiones incluyendo acrilatos en la formulación

Inversion of emulsions included acrylates in the formulation

Celis, María-Teresa^{1,2*}; Calderón, Jesús¹; Manchego, Lisbeth¹; Mercado, Ronald¹; Avendaño, Jorge¹ y Salager, Jean-Louis¹

¹Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP)

²Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL)

Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. ULA

Mérida, 5101-Venezuela

*celismt@ula.ve

Recibido: 16-06-2008

Revisado: 31-07-2009

Resumen

El efecto de la viscosidad de la fase acuosa sobre el comportamiento de fase y la línea de inversión estándar han sido estudiados en sistemas al equilibrio, así como la inversión catastrófica en régimen dinámico, en la dirección anormal normal ($C^+ \rightarrow A^+$ y $B^- \rightarrow A^-$), para los sistemas formados por dodecil benceno sulfonato de sodio (DBSS)-dodecil sulfato de sodio (DSS)-agua-querósén-pentanol. El cambio de la viscosidad de la fase acuosa se produce por la adición de poliacrilato (textilan 567) a las soluciones acuosas, a las cuales se les ajusta el pH por adición de hidróxido de amonio. Los resultados indican que la adición de poliacrilato altera la formulación, la cual da lugar a la variación en el comportamiento de fase y en la inversión estándar. Un aumento de la viscosidad de la fase acuosa produce un desplazamiento de la rama catastrófica (zona B/A) de la línea de inversión estándar, lo que reduce la zona de emulsiones O/W. Adicionalmente, el aumento de la viscosidad de la fase acuosa en un proceso de inversión dinámica, ocasiona el desplazamiento de la línea de inversión B/A hacia porcentajes de agua superiores, y el de la frontera C/A hacia porcentajes menores de agua.

Palabras clave: Formulación, polímeros, emulsiones, inversión, viscosidad.

Abstract

The effect of the aqueous phase viscosity on phase behavior and standard inversion boundary has been studied on equilibrated systems and the dynamic emulsion inversion in the direction abnormal normal ($C^+ \rightarrow A^+$ and $B^- \rightarrow A^-$), has been always discussed on systems formed by sodium dodecyl benzene sulphonate (SDBS)-sodium dodecyl sulphate (SDS), water, kerosene and pentanol. The change of the aqueous phase viscosity is produced by adding polyacrylate (textilan 567) to aqueous solutions, in where the pH is adjusted with the addition of ammonium hydroxide. The results indicate that the addition of polyacrylate alters the formulation, which results in variations in phase behavior and standard inversion boundary. An increase in the viscosity of the aqueous phase shifts the catastrophic branch of the standard inversion line (B/A-), hence reducing the region of O/W emulsions. In addition, an increase in the viscosity of the aqueous phase in dynamic inversion process leads to a change of inversion line in the direction (B-/A- and C+/A+) toward higher and lower water percentages respectively.

Key words: Formulation, polymers, emulsions, inversion, viscosity.

1 Introducción

La inversión de una emulsión es el proceso mediante el cual una emulsión pasa del tipo aceite en agua O/W a agua en aceite W/O, y puede ocurrir mediante dos maneras distintas: una, cambiando la formulación física-química del

sistema o por un cambio en la relación agua-aceite. Los cambios de formulación pueden llevarse a cabo modificando una variable capaz de cambiar la afinidad del surfactante bien sea por la fase acuosa o por la fase oleica. De acuerdo a Winsor (Winsor, 1954), esta se produce por una alteración de las interacciones hidrofílicas-lipofílicas en la interface, entre el surfactante adsorbido y las moléculas de aceite y de

agua. Las variables de formulación están relacionadas con la naturaleza de los componentes del sistema (Salager JL, 1999). Es decir, la fase aceite puede ser caracterizada por el número de átomos de carbono de alcano (ACN) cuando es un n- alcano, y por su equivalente (EACN) cuando no lo es. El parámetro fisicoquímico que da la naturaleza de la fase acuosa es su fuerza iónica o salinidad, es decir, el contenido de electrolitos. La caracterización de la naturaleza fisicoquímica del surfactante requiere al menos un parámetro, por ejemplo, el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) o la diferencia de afinidad del surfactante (SAD). El efecto de la relación agua-aceite, se ve reflejado en el contenido de fase interna y tipo de emulsión, pues se tiene que cuando la proporción volumétrica de la fase interna excede un cierto valor (alrededor de 70-80%), se puede producir un fenómeno de inversión de fase, lo que quiere decir que la fase dispersa se vuelve continua y viceversa. El efecto de estas variables sobre el comportamiento de fase y el tipo de emulsión han sido ampliamente estudiados (Davis, 1993, Reed y col., 1977, Salager, y col., 1983).

Una manera de representar el comportamiento de fase, el tipo de emulsión y otras propiedades en función de la formulación y de la relación agua-aceite (dos de las variables más significativas) a una concentración constante de surfactante, es a través de los mapas bidimensionales (Fig. 1). En el centro del diagrama existe una línea en forma de escalón (Salager, 1998) con una parte horizontal al centro, que coincide con la formulación óptima, y dos líneas laterales a bajo y alto contenido de agua.

Esta línea separa los dos tipos de emulsiones según sea su fase externa O/W ó W/O. Así mismo este diagrama está dividido en seis regiones, la región A es donde se encuentran emulsiones aproximadamente con iguales proporciones de agua y aceite, en las regiones B y C emulsiones con bajo y alto contenido de agua respectivamente. La formulación está determinada por el signo del SAD si es (+) las interacciones por la fase aceite dominan, si por el contrario las interacciones son mayores por la fase acuosa entonces el signo será (-). Dichas emulsiones son preparadas cuando se agita un sistema SOW equilibrado, y siguiendo un protocolo de emulsión denominado "estándar". A esta línea se le ha llamado "línea de inversión estándar".

Entre otras variables, la viscosidad de las fases afecta la línea de inversión estándar, por ejemplo si se aumenta la viscosidad del aceite, la rama vertical de la línea de inversión A^+/C^+ se desplaza hacia la izquierda haciéndose más difícil que este sea la fase externa de la emulsión, aunque la formulación lo favorezca (Fig. 1). El efecto es análogo del otro lado del diagrama cuando la viscosidad de la fase acuosa aumenta, es decir, se desplaza la rama vertical B^-/A^- hacia la derecha, reduciendo la zona A^- . De manera general se puede decir que cuando la viscosidad de una de las fases aumenta, se reduce la extensión de la región donde se producen emulsiones normales en las cuales esta es la fase externa. (Celis, 1993 ; Márquez L, 2001 ; Pérez-Sánchez M. 1994 ; Rondón M, 1997).

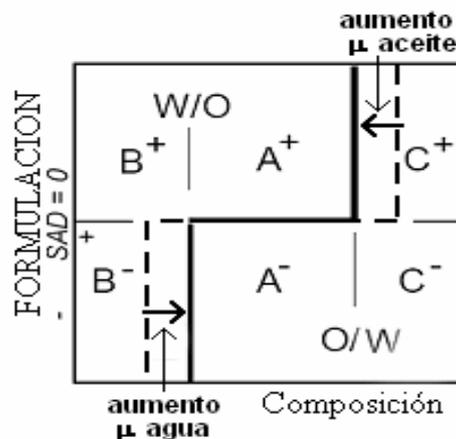


Fig. 1. Influencia de la viscosidad de las fases sobre la línea de inversión de una emulsión en el mapa formulación-composición (Márquez L, 2001)

Se debe mencionar también que cuando se cambia la viscosidad de una fase, se cambia a menudo la formulación, ya sea modificando la naturaleza del aceite o añadiendo polielectrólitos. Como consecuencia se produce también un desplazamiento de la rama horizontal de la línea de inversión (Rondón M, 1997; Márquez L, 2001), si la escala se refiere a la salinidad o al ACN, u otra variable particular de barrido.

En la práctica la inversión de una emulsión también puede ocurrir por un cambio continuo en la formulación o la composición, con respecto al tiempo, que desplaza el punto que representa la formulación y la composición de una emulsión sobre el mapa, de un lado de la línea de inversión al otro lado. A esta clase de inversión se le denomina "inversión dinámica". En la práctica el sistema es primero equilibrado y luego emulsionado para producir la emulsión inicial. A partir de esta emulsión, se produce bien sea un cambio de formulación o de composición, mientras se mantiene bajo agitación, generalmente con una intensidad menor o igual a la que se utilizó para fabricar la emulsión inicial. Durante el proceso dinámico se mide la conductividad en continuo para así detectar la inversión.

En la Fig. 2 se muestra el aspecto general de las líneas de inversión dinámica sobre el mapa formulación-composición. Las flechas indican la dirección del cambio, las blancas indican el punto de inversión a lo largo de una formulación y las negras el cambio en la composición. Dependiendo de cual rama sea cruzada, se encuentra uno de los posibles tipos de inversión. Si la modificación de la emulsión se hace variando la formulación a composición constante, tal que se cruce la rama horizontal de la línea de inversión estándar, el límite de inversión hallado será el mismo que el esperado según la línea de inversión estándar, por lo que esta rama no cambia de posición. Debido a esta característica de reversibilidad, a este tipo de inversión se le ha llamado "inversión transicional" (Salager, 2000a).

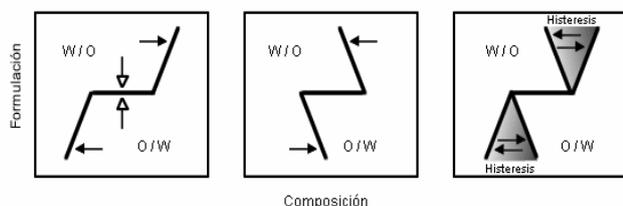


Fig. 2. Líneas de inversión dinámica (Salager, 2000a)

La inversión dinámica por cualquiera de las ramas verticales de la línea de inversión es diferente. En ambos cruces de las fronteras B/A^- como A^+/C^+ , la composición cambia, de modo que la proporción de fase interna de la emulsión aumenta en la dirección en la cual ocurre la inversión (flechas negras, Fig. 2). Observando que la posición de las ramas verticales de la línea de inversión depende de la trayectoria, pareciera que estas ramas se desplazarán en la dirección del cambio de composición como si se demorará la inversión. Por otro lado se nota que el desplazamiento aumenta cuando la formulación se aleja de la formulación óptima. (Celis, 1993; Manchego L, 2006; Márquez L, 2001; Rondón M, 1997; Santangelo D, 2004; Silva F, 1984; Valero JA, 1998). Al unir ambas direcciones de cambio de composición se origina una zona sombreada (Fig. 2, derecha). Una emulsión ubicada en esta zona puede corresponder a un tipo u otro de emulsión (O/W ó W/O), dependiendo de la trayectoria que la llevó hasta este sitio. Estas zonas sombreadas han sido llamadas zonas de histeresis (Salager, 1988), puesto que exhiben un fenómeno de historia de la emulsión inicial. La línea de inversión estándar se localiza en algún sitio dentro de la región de histeresis, y no necesariamente en el medio. Se ha logrado interpretar este fenómeno mediante la teoría de las catástrofes, razón por la cual es empleado el adjetivo "catastrófico" para denominar este tipo de inversión (Dickinson E, 1981). El fenómeno de histeresis y la inversión dinámica de una emulsión son empleados en muchos procesos industriales, como por ejemplo, el retardo en la inversión en el sentido normal-anormal es utilizado en la fabricación de mayonesa, pues a través de esta trayectoria se pueden obtener emulsiones O/W con alto contenido de fase interna. Mientras que la industria de pinturas y recubrimientos obtiene emulsiones O/W cruzando la línea de inversión catastrófica en el sentido anormal-normal, pues le permite obtener tamaños de gotas muy pequeños que por agitación convencional sería muy difícil y costoso lograr (Zerfa y col., 2001).

El aumento de la viscosidad de una de las fases favorece la reducción de las zonas donde dicha fase constituye la fase externa (Fig. 3), este comportamiento es análogo al observado en los sistemas al equilibrio. Se ha encontrado que existe una disminución en el retardo de la inversión dinámica, en el sentido anormal-normal en la zona $B^- \rightarrow A^-$, a medida que se aumenta la viscosidad de la fase aceite, hasta un punto a partir del cual no parece variar más (Santangelo D, 2004). También observaron que la línea de inversión di-

námica tiene una tendencia similar a la frontera de inversión estándar. Asimismo, la frontera de inversión tiende a permanecer constante sólo en un rango de viscosidades relativamente altas, todo esto según la representación en un diagrama viscosidad-fracción agua.

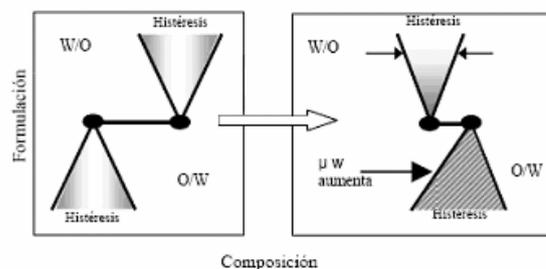


Fig. 3. Influencia de la viscosidad de la fase acuosa sobre las zonas de histeresis (Márquez L, 2001)

En algunos estudios se ha encontrado que un aumento en la viscosidad de la fase acuosa, produce un desplazamiento de las fronteras B/A^- y A^+/C^+ , hacia valores de mayor fracción volumétrica de fase acuosa (Fig. 3), tanto por encima como por debajo de la formulación óptima, y para ambos sentidos de inversión dinámica (normal-anormal y anormal-normal) (Rondón, 1997). Mientras que en otros estudios (Márquez, 2001), se determinó que un incremento de la viscosidad de la fase orgánica, desplaza la frontera B/A^- , a fracciones de agua superiores.

El objetivo de esta investigación, es usar un polímero sintético (poliacrilato) como espesante de la fase acuosa a fin de estudiar su efecto sobre la inversión de emulsiones. El polímero sintético utilizado es el poliacrilato (texilan 567). Los poliacrilatos son polímeros super-absorbentes debido a su estructura. En el caso del poliacrilato de sodio, los grupos carboxilato de sodio ($-\text{COONa}$) cuelgan de la cadena principal y al contacto con el agua se desprenden iones sodio (Na^+), dejando libres grupos negativos ($-\text{COO}^-$). Estos al estar cargados negativamente, se repelen entre sí, por lo que el polímero se "desenrolla" y absorbe agua. Estos sirven como estabilizantes de sistemas dispersos en aplicaciones de nanotecnología (Ong B.C. y col. 2008), como anticorrosivos (Lai MC, y col., 2007), en el desarrollo de antibióticos (Turos E. 2007) y en la industria de cerámica (Tang E, 2007).

2 Experimental

2.1 Rango de pH de la solución de agua viscosa

Debido a que el poliacrilato (texilan 567) en solución logra un aumento de viscosidad a pH básico, es necesario determinar el rango en el cual la viscosidad es independiente de la variación de pH. Para ello se toman varias soluciones de texilan 567 (fabricado por Intequim), de igual concentración (1,004g/100ml de agua), a las que se le añaden distintas cantidades de hidróxido de amonio al 10%v/v

(Merck, pureza 25% v/v) ya que al ser ésta una base débil podrá estar en solución con su ácido conjugado y conformar una solución buffer para lograr diferentes valores de pH. El pH fue medido en un pHmetro marca Orion modelo 720-A. Luego, a cada solución se le determina la viscosidad en la región de altas tasas de corte (η_{∞}), a partir de los valores de viscosidad y tasa de corte reportados por el Reometro Rheometric Scientific SR-5000. Se observa una menor desviación de la viscosidad, en un rango de pH comprendido entre 8,8 y 10 unidades, por lo que se toma como valor de pH a ser alcanzando, $9,1 \pm 1,5$ unidades para todas las soluciones de poliacrilato preparadas. Cabe señalar, que las soluciones viscosas de poliacrilato se encuentran dentro de la clasificación de fluidos no Newtonianos, porque no exhiben una relación lineal entre el esfuerzo (τ) y la tasa de corte ($\dot{\gamma}$). En este tipo de fluidos la viscosidad no presenta un único valor a temperatura constante, y en el caso más simple, depende de la tasa de corte o del esfuerzo, como en los fluidos con viscosidad estructural. Por esto se introduce el calificativo de viscosidad aparente (η), como variable para cuantificar la resistencia a fluir a unas condiciones de flujo dadas ($\dot{\gamma}$ ó τ). Los fluidos con viscosidad estructural se caracterizan por comportarse como un fluido reofluidizante a tasas de corte intermedias, es decir, disminuye su viscosidad aparente con el aumento de la tasa de corte. Mientras que a muy bajas y muy altas tasas de corte, se comporta como un fluido Newtoniano. Este tipo de conducta se puede representar a través del modelo de Carreau (Carreau P. 1972, Briceño M.I. 1999), el cual incluye cuatro parámetros ajustables, como son: la asíntota de viscosidad en la región de bajas tasas de corte (η_o), la asíntota de viscosidad en la región de altas tasas de corte (η_{∞}), el índice de fluidez (p), y la constante de tiempo (λ) dado en ecuación 1.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_o - \eta_{\infty})}{(1 + (\lambda * \dot{\gamma})^2)^p} \quad (1)$$

Por esto los valores de viscosidad reportados de las soluciones de poliacrilato, corresponden a los de la asíntota en la región de altas tasas de corte (η_{∞}), ya que además de ser independiente de ésta, representa la viscosidad en un proceso de mezclado donde se proporcionan altas tasas de corte, como en la emulsión.

2.2 Curva de viscosidad del agua vs. concentración de poliacrilato

La fig. 4 muestra la viscosidad de distintas soluciones acuosas de poliacrilato en función de su concentración, obtenidas por el ajuste de los datos reportados por el equipo Rheometric Scientific SR-5000 a la ecuación de Carreau.

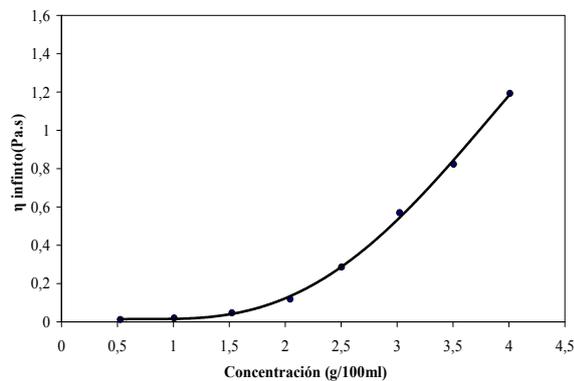


Fig. 4. Viscosidad de las soluciones acuosas de poliacrilato a diferentes concentraciones (g de polímero/100 ml agua)

Luego de obtenida la gráfica de viscosidad vs. concentración de poliacrilato, se calcularon las concentraciones de polímero necesarias para alcanzar las viscosidades de la fase acuosa deseadas (0,045; 0,09; 0,2 y 1 Pa.s).

Una vez preparada la fase acuosa con la viscosidad deseada, de esta solución fueron tomadas las cantidades necesarias para preparar las soluciones de surfactantes, y sal. Se debe mencionar que las soluciones poliméricas son utilizadas sólo durante 48 horas después de ajustado el pH, para evitar el efecto de la variación de viscosidad con el tiempo.

2.3 Comportamiento de FACE y línea de inversión estándar

Para estudiar el comportamiento de fase y determinar la línea de inversión estándar, se realizaron barridos bidimensionales formulación-composición para las diferentes viscosidades. La variable de formulación usada es la relación molar de la mezcla de surfactantes Dodecil Sulfato de Sodio DSS (manufacturado por Aldrich y con una pureza del 98%p/p) y Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio DBSS (de la casa Sharlau; pureza 95%p/p), expresada como fracción molar de DBSS. La variable de composición es la relación agua-aceite, expresada como fracción de agua (fw) en el sistema.

Las muestras para el estudio, fueron preparadas en el siguiente orden de adición: solución madre de DBSS, solución madre de DSS (1% p/v de la mezcla de surfactantes con respecto al volumen total), agua dependiendo de la viscosidad en estudio, salmuera (NaCl 2,2% p/v; J.T.Baker), querosén ($u=1,3cP$) y por último n-pentanol (2%v/v) de grado analítico proveniente de Sigma Chemical Co utilizado como cosurfactante.

Los sistemas preparados son tapados, agitados suavemente y de forma manual, dejándolos en reposo durante una semana aproximadamente en un baño a $25 \pm 1^\circ C$, para que las condiciones de equilibrio sean alcanzadas.

2.3 Medición de propiedades

- Comportamiento de fase: el comportamiento de fase es analizado por inspección visual, utilizando luz polarizada para determinar la birrefringencia y las posibles mesofases presentes, y luz láser para identificar la fase que contiene al surfactante, ya que al estar presentes agregados micelares, se produce la difusión del haz de luz láser como una línea recta nítida.
- Tipo de emulsión: para determinar la línea de inversión estándar, cada muestra preequilibrada es agitada de forma manual, y emulsionada durante 30s a 500 r.p.m. a través de un agitador eléctrico marca IKA Labortechnik modelo RW 20DZM.n, colocando una turbina de agitación tipo Rushton de seis aspas en la fase acuosa y a una altura constante del fondo del recipiente. Seguidamente se mide la conductividad de las emulsiones formadas mediante un Conductímetro marca MeterLab modelo CDM 210, y una celda de conductividad marca Radiometer analytical modelo CDC745-9. En este trabajo se fijó el siguiente criterio en cuanto al valor de conductividad, para definir el tipo de emulsión formada y delimitar el lugar geométrico de la línea de inversión estándar: se dice que una emulsión es del tipo O/W si su conductividad es mayor a 1mS/cm, y es del tipo W/O si su conductividad es menor a 0,1mS/cm.

2.5 Estudio de la inversión dinámica catastrófica de emulsiones

El estudio de la inversión dinámica se realizó en el sentido anormal-normal, $C^+ \rightarrow A^+$ y $B^- \rightarrow A^-$, para viscosidades de la fase acuosa de 0,001 y 0,09 Pa.s, y una velocidad de agitación de 500 r.p.m., la misma que para inversión estándar. Variando la fracción volumétrica de agua (f_w) para distintas relaciones molares de la mezcla de surfactantes DBSS-DSS (fracción molar DBSS), según sea el sentido de la inversión. La Fig. 5 muestra el diagrama del equipo utilizado y se presenta una breve explicación del funcionamiento de cada dispositivo:

- Tanque T1: contiene la fase a ser añadida continuamente a la celda de emulsión para producir el cambio de composición.
- Agitador A1: empleado para mantener homogénea la mezcla a ser añadida. Esta compuesto por una agitador eléctrico marca T-Line laboratory modelo 1102, y por una turbina tipo Rushton de seis aspas.
- Bomba B1: suministra el flujo de la fase a agregar del tanque T1 a la celda de emulsión. Esta es una bomba marca MicroPump de 2,5Amp modelo 81406-087, cuya potencia es regulada a través un reóstato.
- Válvula V1: empleada para ajustar el caudal de adición de fase, cuando no pueda ser alcanzado por manipulación del reóstato de la bomba B1.
- Tanque T2: es la llamada celda de emulsión, donde se realiza la emulsión y posteriormente la inversión. A es-

ta celda entra el flujo proveniente del tanque T1 a través de la bomba B1. La celda posee un rebose para mantener un volumen constante.

- Agitador A2: utilizado para mezclar la fase inicial con la fase entrante y formar la emulsión. Corresponde al mismo equipo de agitación empleado en la inversión estándar.
- Conductímetro C: usado para tomar los datos de conductividad en tiempo real. La celda del conductímetro será colocada en el acceso inclinado de la celda de emulsión en contacto continuo con la emulsión. Durante el proceso de inversión dinámica, el conductímetro enviara una señal analógica a la tarjeta de adquisición de datos (National Instrument, PCI- 6025E), que transformara la señal en digital, la cual será enviada al ordenador que procesará la información a través del programa realizado en LabView. Este equipo se compone de un conductímetro digital marca MeterLab modelo CDM 210 y una celda de conductividad marca Radiometer analytical modelo CDC745-9, igual que el usado en inversión estándar. En cada corrida se partió de fase puras, es decir, para el caso $C^+ \rightarrow A^+$ se parte de la fase acuosa ($f_{w_{inicial}}=1$), añadiendo fase orgánica para producir el cambio de composición, y en el caso $B^- \rightarrow A^-$ la fase inicial es la orgánica ($f_{w_{inicial}}=0$), siendo la fase acuosa, la agregada al sistema. Cada fase es preparada de forma tal que contengan igual porcentaje de DBSS, DSS y de alcohol; teniendo en cuenta que el electrolito solo se añade en la fase acuosa. El caudal de adición de fase para este trabajo es fijado en 12 ± 2 ml/min. Cuando se añadió la fase inicial en el tanque T2, se daba inicio al programa de adquisición de datos al mismo tiempo que se pone en funcionamiento el agitador en el T2. Se esperaron 90s antes de comenzar la inyección de fase, para que la mezcla inicial se homogeniza para dar inicio al proceso de inversión. Se detuvo la prueba luego de comprobar la inversión del sistema por un cambio brusco de conductividad. Dependiendo del sentido de la inversión el cambio será de valores altos de conductividad (en el orden de los 10000 μ S/cm) a valores muy bajos (orden de 100 μ S/cm), si se trata de $C^+ \rightarrow A^+$, y viceversa si es en el sentido $B^- \rightarrow A^-$. Una vez finalizada la prueba se calculó la fracción volumétrica de agua a la cual ocurrió la inversión del sistema, tomando en cuenta que al tiempo de inversión reportado por el programa se le deben sustraer 90s, ya que el proceso de inversión se inicia con la adición de fase y no con el arranque del programa. La fracción volumétrica de agua de la mezcla formada en la celda de emulsión para un tiempo t , puede ser calculada a través de la expresión 2 resultado de un balance de masa dinámico:

$$f_w(t) = (f_{w_a} - f_{w_{celda}}) * \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + f_{w_{celda}} \quad (2)$$

donde:

f_{w_a} : fracción volumétrica de agua de la fase agregada

$f_w(t)$: fracción volumétrica de agua de la mezcla que sale de

la celda de emulsión, en función del tiempo
 $f w_{celda}$ = fracción volumétrica de agua en la celda de emulsión inicial.

t : tiempo (min)

τ : V_{celda}/q

q : caudal de la fase añadida. (ml/min)

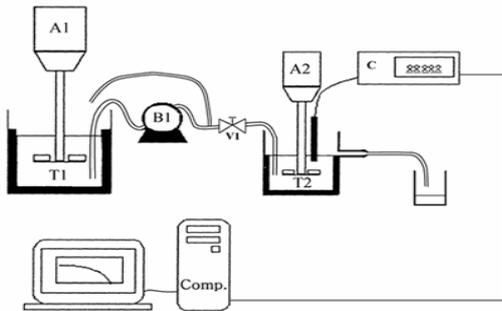


Fig. 5. Esquema del equipo de inversión dinámica.

3 Resultados y discusión

Las Figs. 6 y 7 muestran el comportamiento de fase y la línea de formulación óptima (línea punteada), en un mapa bidimensional fracción molar DBSS vs. $f w$ (fracción de agua), para los sistemas surfactante-agua-polímero-querosén con viscosidad de fase acuosa igual a 0,001 y 0,045 Pa.s.

En la Fig. 6 se observan tres zonas, dos regiones que presentan un comportamiento bifásico (WI y WII) que delimitan una franja trifásica (WIII). En una de las zonas bifásicas la mezcla de surfactantes se encuentra localizada en la fase acuosa (WI), correspondiendo a un diagrama de Winsor tipo I. Mientras en la otra región bifásica, la mezcla tiende a ser más lipofílica y el surfactante se sitúa en la fase orgánica (WII). En la región de comportamiento trifásico, zona sombreada (WIII), el surfactante se encuentra ubicado casi en su totalidad en la fase intermedia microemulsión con dos fases en exceso agua y aceite.

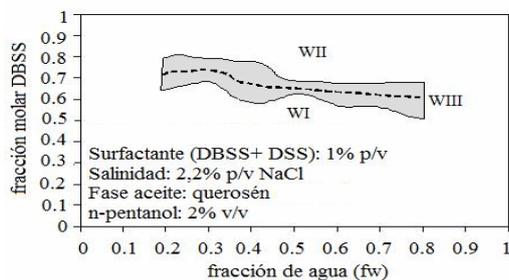


Fig. 6. Comportamiento de fase para una viscosidad de la fase acuosa de 0,001 Pa.s

Se produce entonces una transición del comportamiento de fase $WI \rightarrow WIII \rightarrow WII$, para una fracción volumétrica de agua constante, debido al incremento de las interacciones entre el surfactante y el aceite, producido por el aumento de la con-

centración del surfactante DBSS respecto al DSS. Debido a que el DBSS es más lipofílico que el DSS, por presentar en su estructura un anillo bencénico. En el mapa bidimensional de la Fig. 6, también se muestra la línea de formulación óptima. Esta formulación se halla en el medio de la zona trifásica de un barrido de formulación a composición constante, en donde se presenta un mínimo de tensión interfacial y de estabilidad, y existe además un equilibrio de interacciones entre el surfactante y el aceite de un lado, y el surfactante y el agua del otro, por lo que es una situación fisicoquímica bien definida por una igualdad de potenciales químicos. (Salager, 1999). En esta Fig., también se puede observar la inclinación que presentan la línea de formulación óptima, esto se debe a un efecto de fraccionamiento fenómeno que sustrae de la interfase las especies oligoméricas más lipofílicas y equilibradas, dejando las especies más hidrófilas. Dicho fenómeno es causado por la diferencia de hidrofiliidad entre los componentes de la mezcla anfífila (surfactantes y alcohol), pues se está trabajando con una mezcla de surfactantes de características diferentes (DBSS y DSS), en presencia de un alcohol lipofílico (1-pentanol) y un polímero hidrofílico (poliacrilato). Adicionalmente, este fenómeno explica la ausencia de comportamientos de fase del tipo $\bar{2}$ para viscosidades de la fase acuosa de 0,045 y 0,09 Pa.s para altos contenidos de DBSS al incluir poliacrilato en la formulación. En su lugar, se encuentran comportamientos que no logran alcanzar el equilibrio en el tiempo previsto. El comportamiento de fase detallado se aprecia una repartición de la mezcla anfífila entre las fases acuosa y oleica. Todo esto resulta en una tendencia a producir una transición del tipo $3 \rightarrow 2$, llamada transición retrograda. (Ysambertt, y col., 1997). El aumento de la viscosidad de la fase acuosa produce una ampliación de la zona trifásica, similar a lo encontrado en otras investigaciones (Manchego, 2006; Márquez, 2001; Rondón, 1997; Pérez-Sánchez, 1994), en donde se ha aumentado la viscosidad de una de las fases por adición de algún componente (aceite lubricante, carboximetilcelulosa). Esto se puede apreciar comparando las Figs. 6 y 7. Sin embargo al aumentar la viscosidad hasta 0,09 Pa.s, no se observa una variación significativa del ancho de la zona trifásica con la de viscosidad de 0,045 Pa.s, (por esta razón no se presenta la gráfica). Tal vez, debido a que las viscosidades se encuentran dentro del mismo orden de magnitud, sin producirse una diferencia notable de la proporción de polímero con respecto a la cantidad de surfactante presente en el sistema global.

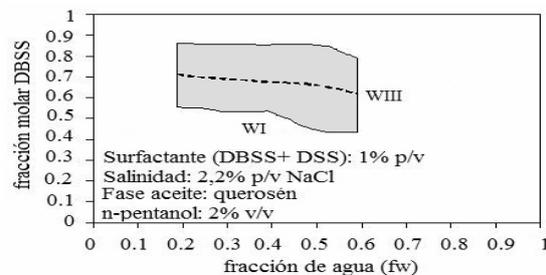


Fig. 7. Comportamiento de fase para una viscosidad de la fase acuosa de 0,045 Pa.s

La ubicación de la línea de inversión estándar dentro de un mapa bidimensional formulación-composición (fracción molar DBSS-fw) para una viscosidad de la fase acuosa de 0,001 Pa.s se muestra en la Fig. 8, se observa una línea de inversión con un comportamiento bastante ideal, porque posee la forma típica del tipo escalón, con una rama central (frontera A⁺/A⁻) completamente horizontal que abarca desde 0,20 hasta 0,75 de agua aproximadamente, llamada línea de inversión transicional. Y dos ramas verticales situadas por arriba (frontera C⁺/A⁺) y por abajo (frontera B⁻/A⁻) de la línea horizontal, llamadas líneas de inversión catastrófica. La frontera B⁻/A⁻ se halla entre 0,15 y 0,20 de agua, mientras la línea que separa las zonas A⁺/C⁺ se encuentra entre 0,75 y 0,80 de agua.

La Fig. 9 muestra que un aumento de la viscosidad origina un desplazamiento de la frontera C⁺/A⁺ a valores menores de proporción de agua, con lo que se disminuye la región A⁺ y se aumenta la zona C⁺. En el caso de 0,045 Pa.s esta frontera se sitúa entre 0,45 y 0,50 de agua y se mantiene para los sistemas de 0,09, 0,1 y 0,2 Pa.s.

La frontera B⁻/A⁻ exhibe un comportamiento similar al reportado en estudios previos, es decir, se traslada a valores mayores de porcentaje de agua al incrementarse la viscosidad de la fase acuosa, con una disminución de la región A⁻ y un aumento de la región B⁻ (Celis, 1993; Pérez-Sánchez, 1994; Rondón, 1997).

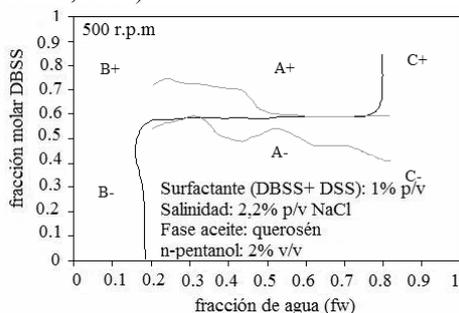


Fig. 8. Línea de Inversión estándar para una viscosidad de la fase acuosa de 0,001 Pa.s.

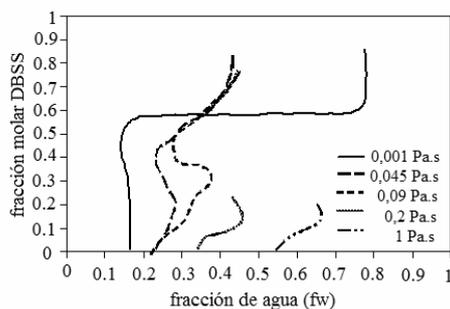


Fig. 9. Línea de Inversión estándar para diferentes viscosidades de la fase acuosa.

Como se dijo anteriormente, se hace más difícil que la fase más viscosa sea la fase externa de la emulsión, porque se eleva la eficiencia del cizallamiento respecto a la fase que presenta mayor viscosidad, con un consecuente aumen-

to de la capacidad de deformar y crear gotas de dicha fase. Por otro lado, la línea de inversión transicional se deforma al aumentar la viscosidad de la fase acuosa de 0,001 a 0,045 Pa.s, pasa de ser completamente horizontal a tener cierta inclinación, manteniéndose prácticamente invariante al aumentar la viscosidad hasta 0,090 Pa.s. Esto se debe quizás al fenómeno de fraccionamiento explicado en la sección anterior. Para 0,001, 0,045 y 0,090 Pa.s la línea de inversión transicional se encuentra dentro de la región trifásica. Por lo que se puede decir que existe una correspondencia entre el tipo de emulsión y el comportamiento de fase en las zonas A de estos sistemas.

La Fig. 10 muestra la línea de inversión dinámica obtenida siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, en el sentido C⁺→A⁺ y B⁻→A⁻, y la línea de inversión estándar para una fase acuosa de viscosidad 0,001 Pa.s.

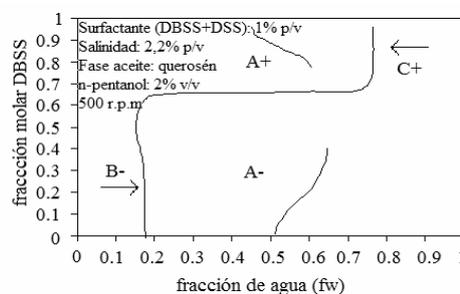


Fig. 10. Línea de inversión dinámica en el sentido C⁺→A⁺ y B⁻→A⁻ para una viscosidad de la fase acuosa de 0,001 Pa.s.

El resultado obtenido concuerda con el comportamiento general que produce la variación dinámica de la composición, es decir, se observa un retraso de la línea de inversión respecto al sistema preequilibrado en el sentido en el que ocurre el cambio de composición. Causado por un efecto de memoria, que permite que el sistema conserve su morfología inicial hasta que la inversión sea inducida por una fuerte inestabilidad. Por lo que se ven incrementadas las zonas B⁻ y C⁺ con una correspondiente disminución de las zonas A, siendo más significativa la reducción de la zona A⁻.

Para una viscosidad de 0,001 Pa.s la frontera C⁺/A⁺ presenta un mayor retraso al alejarse de la formulación óptima (fw menores), acorde con los resultados obtenidos en otras investigaciones (Celis, 1993; Manchego, 2006; Márquez, 2001; Rondón, 1997; Silva, 1984; Valero, 1998). Mientras que en la frontera B⁻/A⁻, la inversión se ve mucho más retardada para valores de formulación cercanos a la formulación óptima. Quizás, por una muy baja tensión interfacial que produce una re-emulsión instantánea a medida que se varía la composición, mientras se mantiene una agitación continua (Zambrano, y col., 2003). La inversión ocurre entonces por un efecto de exceso de fase interna más que por la formulación, y se produce cuando el sistema alcance una cantidad de fase interna correspondiente a la máxima compactación. (Tyrode, y col., 2003).

Para estudiar la influencia de la viscosidad de la fase

acuosa sobre la inversión dinámica, se realizaron pruebas para una viscosidad de 0,090 Pa.s a igual formulación que para 0,001 Pa.s (Fig. 11), obteniendo, el mismo comportamiento de la frontera B^-/A^- , aunque se debe resaltar que se produjo un desplazamiento hacia valores de porcentajes de agua superiores a los correspondientes a la ubicación de la frontera de inversión estándar C^+/A^+ , desapareciendo por completo la zona A^- .

En el caso de la frontera C^+/A^+ , se produce un retraso de la línea de inversión respecto a la estándar sólo para valores lejos de la formulación óptima, ya que cercana a ella, la inversión ocurre antes que para los sistemas preequilibrados, pues se mantiene la tendencia a reducir la zona donde la fase viscosa es la fase externa, por efecto del aumento de la eficiencia del cizallamiento. Además se debe también a factores de naturaleza fisicoquímica, ya que el incremento de la viscosidad de la fase acuosa retarda la adsorción de la mezcla anfífila en las nuevas interfaces creadas por la adición de fase.

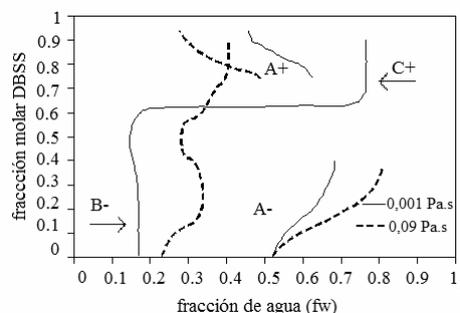


Fig. 11. Inversión dinámica para una viscosidad de la fase acuosa de 0,001 y 0,09 Pa.s

Finalmente, al comparar ambos sistemas 0,001 y 0,09 Pa.s de viscosidad de la fase acuosa se tiene al igual que para inversión estándar, un desplazamiento de la línea de inversión B^-/A^- hacia porcentajes de agua mayores (Rondón, 1997). Mientras que la frontera C^+/A^+ se mueve hacia porcentajes de agua menores, con lo que se tiene un aumento de las zonas B^- y C^+ a expensas de las zonas A^- , siendo mucho más significativo el cambio de la región A^+ .

4 Conclusiones

Al incluir un polímero sintético en la fase acuosa, como el poliácrlato (texilan 567), la región de comportamiento trifásico se amplía (en sentido vertical), aunque no presenta variación entre una viscosidad de 0,045 y 0,09 Pa.s. En cuanto a la influencia del aumento de viscosidad de la fase acuosa sobre la línea de inversión estándar, resulta en un desplazamiento de la frontera A^-/B^- hacia porcentajes de agua mayores. Mientras que las fronteras A^+/C^+ y A^-/A^+ se ven afectadas por la inclusión del poliácrlato en el sistema más no por su concentración. Se confirma la existencia de un retraso de las líneas de inversión catastróficas (A^-/B^- y

A^+/C^+) de un proceso dinámico respecto a los sistemas preequilibrados, en el sentido en el que ocurre el cambio de composición. La frontera A^+/C^+ obtenida a través de la variación dinámica de la composición, en el sentido $C^+ \rightarrow A^+$, presenta un mayor retraso al alejarse de la formulación óptima. Mientras en la frontera B^-/A^- la inversión se ve mucho más retardada para valores de formulación cercanos a la formulación óptima.

Agradecimiento

Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico (CDCHT) de la Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, proyecto # I-816-05A y al FONACIT – Venezuela, proyecto # F-2005000175.

Referencia

- Briceño I, 1999, Reología, conceptos básicos. Laboratorio FIRP. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.
- Davis T, 1993, 1^{er} World Congress on emulsion. Paris, Proceedings, Vol. 4, p.69.
- Carreau P, 1972, Rheological equations from molecular network theories, Transactions of the Society of Rheology, 16, pp. 99-127.
- Celis MT, 1993, Influencia de los cambios físicos en una emulsión, Informe Técnico FIRP 9308, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- Dickinson E, 1981, Interpretation of emulsion phase inversion as a cusp catastrophe, J. Colloid Interface Sci., 84, 284.
- Márquez L, 2001, Formación de emulsiones por Inversión de fases variando la formulación y la composición, Tesis Doctoral, Laboratorio FIRP. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela.
- Lai C, Chang C, Yeh M, Liou J, Hsieh F y Chang S, 2007, Advanced environmentally friendly anticorrosive materials prepared from water-based polyacrylate/Na⁺-MMT clay nanocomposite latexes, European Polymer Journal 43, pp. 4219-4228.
- Ong C, Leong K y Chen B, 2008, Yield stress-zeta potential relationship of oxide dispersions with adsorbed polyacrylate — steric effect and zeta potential at the flocculated-dispersed transition state, Powder Technology, in press.
- Pérez M, 1994, Influencia de la viscosidad del agua y del aceite sobre el comportamiento de fase y el lugar geométrico de inversión, Informe Técnico FIRP 9406, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- Reed R, Healy R y Shah O, 1977, Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding, Academia Press, pp.31
- Rondón M, 1997, Influencia de la viscosidad de las fases acuosa y oleica sobre la histéresis en la inversión dinámica de una emulsión, Ch. E. Tesis, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- Salager, 1998, Phase transformation and emulsion inversion on basis of catastrophe theory, P, Becher (Eds), Encyclopedia of Emulsion Technology. New York, Marcel Dekker.

- INC Vol. 3, cap 2, pp 80-128.
- Salager JL, 1999, Microemulsions, in Handbook of Detergents PA, Properties G, Broze Ed, Chapter 8, Marcel Dekker, New York.
- Salager JL, 2000, Emulsions properties and related know-how to attain them, Dekker, New York, pp.74-122.
- Salager JL, 1999, Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas, Cuaderno FIRP S747-A.
- Santangelo D, 2004, Inversión de una emulsión de una morfología anormal a una normal en función de la viscosidad de la fase aceite y del protocolo experimental, Informe Técnico FIRP 0404. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- Silva F, 1984, Fenómenos de histéresis en la inversión de una emulsión. Tesis de maestría, Informe técnico FIRP 8408, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.
- Tang E, Cheng G y Shang O, 2007, A novel approach to the preparation of powder coating—manufacture of polyacrylate powder coatings via one step minisuspension polymerization, Letters 17, pp. 53–56.
- Turos E, Shim Y, Wang Y, Kerriann G, Reddy S, Dickey S y Lim D, 2007, Antibiotic-conjugated polyacrylate nanoparticles: new opportunities for development of anti-MRSA agents, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 17, pp. 53–56.
- Tyrode E, Mira I, Zambrano N, Márquez L, Rondón-González M y Salager JL, 2003, Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. Conditions of triggering the dynamic inversion and application to industrial processes. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (19), pp. 4311-4318.
- Valero A, 1998, Estandarización del protocolo de emulsión para el estudio de la inversión dinámica de emulsiones, Informe Técnico FIRP 9816, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Winsor A, 1954, Solvent properties of amphiphilic compounds, Butterworth, London.
- Ysambertt F, Antón R y Salager JL, 1997, Retrograde transition in the phase behavior of surfactant-oil-water systems produced by an oil equivalent alkane carbon number scan, Colloids and Surfaces, Vol. 125, pp.131-136.
- Zambrano N, Tyrode E, Mira I, Márquez L, Rodríguez M-P y Salager JL, 2003, Emulsión catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 1.- Effect to the water to oil ratio rate of change on the dynamic inversion frontier, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research, 42, pp. 50-56.
- Zerfa M, Sajjadi S y Brooks W, 2001, Phase behavior of polymer emulsions during the phase inversion process in the presence of non-ionic surfactants, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 178, pp. 41–48.

