

5. INFLUENCIA DE LA FORMULACION

5.1 NOCIONES DE FORMULACION FISICO-QUIMICA

Se llama formulación físico-química a un conjunto de variables que definen la naturaleza de las sustancias utilizadas (surfactante, agua, aceite y otros) así como las variables de estado, temperatura y presión.

Hace ya unos 40 años Winsor describió el concepto de formulación a partir de la relación entre las interacciones del surfactante con la fase agua y con la fase aceite (Fig. 14)

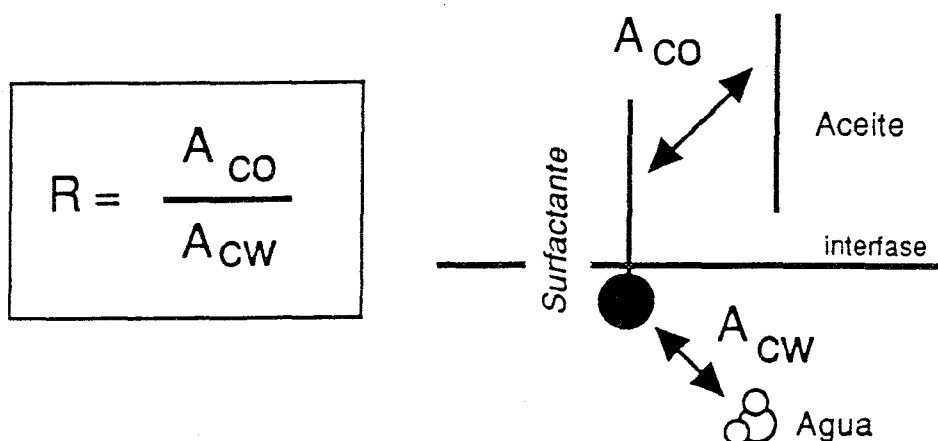


Fig. 14: Relación de Winsor entre las interacciones lipofílicas y hidrofílicas

donde A_{co} es la sumatoria de las interacciones entre el surfactante y la fase aceite, y A_{cw} la sumatoria de las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa.

Este tema está tratado en detalle en el cuaderno FIRP# 210, y por tanto solo se discutirá aquí en forma breve.

La interacción lipofílica A_{co} entre el surfactante absorbido a la interfase y el aceite aumenta con la longitud de la cadena lipofílica del surfactante, y con el carácter de "buen" solvente del aceite, en particular con su aromaticidad y su polaridad. Par los alcanos, cuando más corta la cadena, mayor A_{co} .

En cuanto a la interacción hidrofílica A_{cw} entre el surfactante y la fase acuosa aumenta cuando se torna más hidrofílico el grupo polar del surfactante (por ejemplo cuando aumenta el número de grupos óxido de etileno de un surfactante noiónico), y disminuye cuando aumenta la salinidad de la fase acuosa.

El tipo de electrólito, la estructura del surfactante (doble enlaces, ramificación, aromaticidad), la presencia de aditivos como alcoholes, el pH, la temperatura y la presión pueden afectar la formulación también, como lo demostraron estudios desarrollados y publicados hace unos 10 años (véase Bibliografía).

En lo que concierne la influencia de la formulación sobre las propiedades de las emulsiones, basta recordar que es el valor de la relación R de Winsor que determina el tipo de situación:

Si $R > 1$

Las interacciones entre el surfactante y la fase aceite superan a las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa.

Se dice que el surfactante tiene un comportamiento lipofílico (respecto a su ambiente), porque tiende a solubilizarse en la fase aceite. Es el caso de los surfactantes de bajo HLB.

Si $R < 1$

Las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa superan aquellos entre el surfactante y la fase aceite, y por tanto se dice que el surfactante tiene un comportamiento hidrofílico.

Es el caso de los surfactantes de alto HLB.

Si $R = 1$

Las interacciones se equilibran y el surfactante está a lo que los investigadores de los años 70 sobre la recuperación mejorada del petróleo llamaron la formulación óptima, porque corresponde a la obtención de una tensión interfacial extremadamente baja y por tanto a la eliminación casi total de las fuerzas capilares que atrapan el petróleo en el medio poroso.

Dicha formulación óptima presenta varias características de interés para otras aplicaciones tales como la máxima solubilización de agua y aceite en estructuras llamadas microemulsiones.

En lo que nos interesa, se recordará que el valor de R puede modificarse (desde < 1 a > 1 o viceversa) haciendo cambiar la salinidad de la fase acuosa, el tipo de aceite, el tipo de surfactante, etc.

Por lo tanto la formulación puede barrerse en forma continua con uno de estos cambios y se puede observar la relación entre el valor de R y las propiedades de las emulsiones.

En la práctica se preparan una serie de sistemas de misma formulación con excepción de una variable que se "barre" de tal forma a rastrear las situaciones $R < 1$, $R = 1$, $R > 1$.

5.2. TIPO DE EMULSION

Según que $R > 1$ ó $R < 1$, el surfactante tiene más interacción con la fase aceite o con la fase acuosa. Esta noción de interacción puede asociarse a la solvatación, la cual mide el número de moléculas de aceite o de agua que están ligadas con la molécula de surfactante.

La figura 15 muestra que en el caso $R > 1$, la cola lipofílica del surfactante está ligada con varias moléculas de aceite y por tanto, la molécula solvatada forma como una cuña. Al juntar cuñas vecinas se induce una curvatura con la concavidad hacia el grupo polar y por tanto hacia el agua. Este tipo de sistema tendrá por lo tanto tendencia en formar emulsiones W/O.

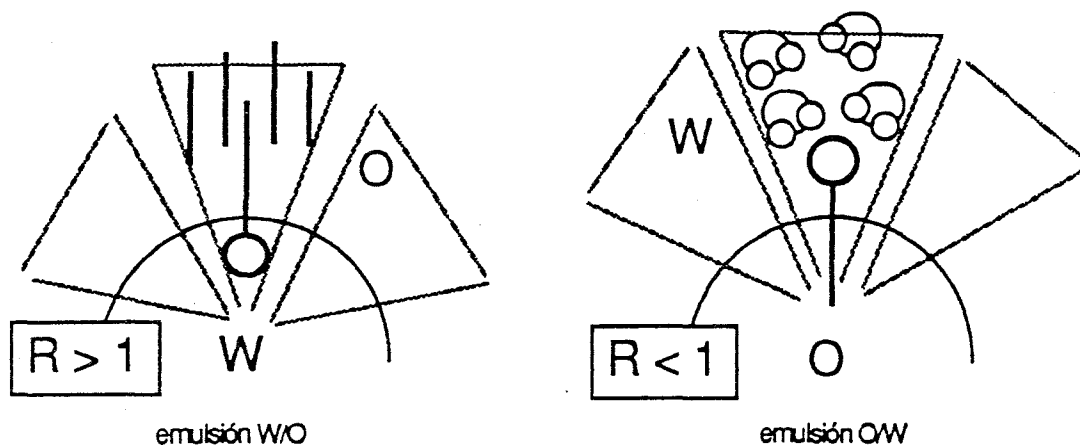


Fig. 15. Relación entre el valor de R, la curvatura, y el tipo de emulsión asociada

El otro dibujo de la figura 15 muestra que en el caso $R < 1$, la parte hidrofílica del surfactante está más solvatada que la cola, y por tanto que la curvatura se produce en el otro sentido. Este tipo de sistema forma por lo tanto emulsiones O/W.

En la situación $R = 1$ se obtendrá una interfase de curvatura cero, lo que corresponde bien sea a cristales líquidos laminares, bien sea a una microemulsión y a saber a un sistema de geometría compleja en el cual se asocian los dos tipos de curvatura.

Al cambiar una variable de la formulación de tal forma que R pase por el valor 1 se observa un cambio de conductividad característico del cambio de tipo de emulsión, o inversión (Fig. 16). En esta figura no importa la naturaleza de la variable de barrido, ya que ocurre lo mismo con los demás, lo que importa es el valor de la formulación, expresada como R.

Nótese que este cambio de conductibilidad se produce en la vecindad de $R = 1$, es decir a la formulación óptima.

En conclusión se puede decir que es la formulación que determina el tipo de emulsión (siempre y cuando no existe un artefacto que induce la producción de una emulsión anormal).

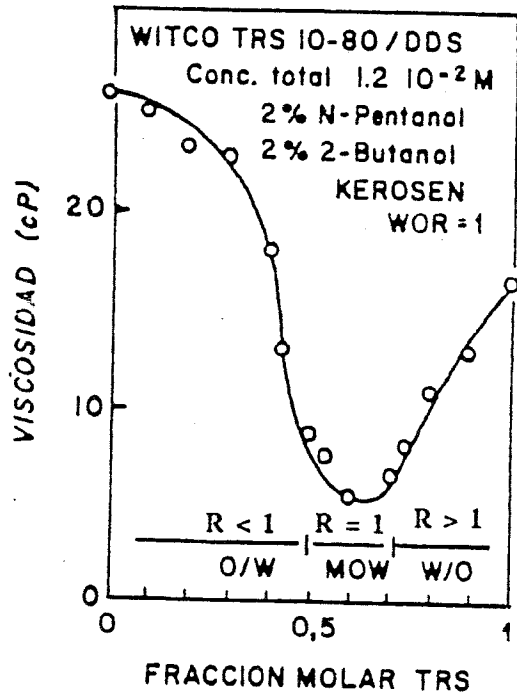
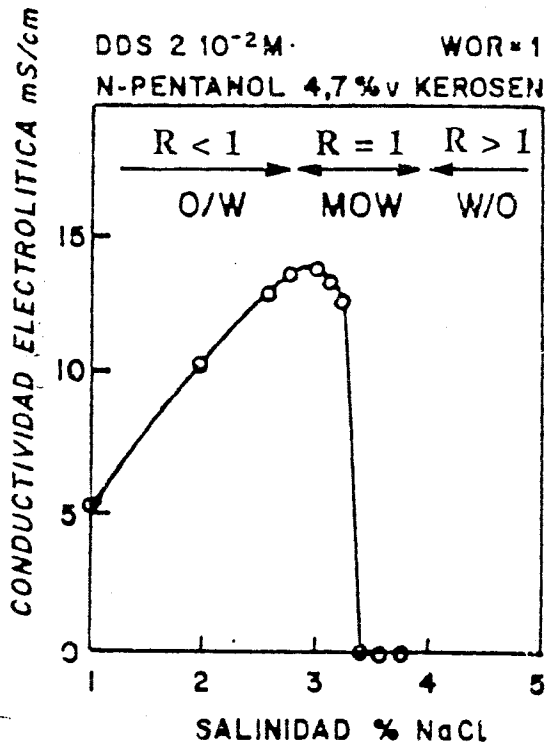


Fig. 16. Variación de la conductividad eléctrica y de la viscosidad de una emulsión vs la formulación

5.3 VISCOSIDAD DE UNA EMULSION

Haciendo el mismo barrido y midiendo la viscosidad de la emulsión resultante se obtiene el comportamiento indicado en la figura 16. La viscosidad del sistema emulsionado pasa por un mínimo en la vecindad de la formulación óptima.

Nótese que en esta zona la tensión interfacial puede ser muy baja, y por lo tanto se puede esperar que el diámetro de los gastos sea muy pequeño, lo que implicaría una alta viscosidad. No es así porque la estabilidad de la emulsión es muy baja (ver sección siguiente) y por tanto las gotículas coalescen rápidamente para formar gotas grandes de baja viscosidad se relaciona con la faja tensión interfacial, ya que las gotas pueden alargarse fácilmente y por tanto se reduce la fricción intergotas, la cual es una de las principales razones de la alta viscosidad de las emulsiones de alto contenido de fase interna.

5.4. ESTABILIDAD DE UNA EMULSION

Se ha indicado en la sección 5.2 que la curvatura de la interfase surge del desbalance de interacciones de parte y otra de esta. Esta curvatura "natural" indica por tanto qué tipo de emulsión debe ser estable.

Cuando $R = 1$ y en la cercanía, el surfactante tiende a formar una microemulsión, la cual es una estructura monofásica en el cual el surfactante posee una menor energía. Como consecuencia casi todo el surfactante migra en dicha microemulsión y por lo tanto no hay surfactante disponible para adsorberse en la interfase aceite/agua formada en el proceso de emulsificación.

Se vió en el cuaderno FIRP # 120 y en las secciones anteriores que casi todos los fenómenos interfaciales susceptibles de estabilizar un sistema dispersado, dependen de la presencia de un surfactante en la interfase. Por tanto no es de extrañar que las emulsiones cuya formulación es óptima ($R = 1$) en cuyo caso no hay surfactante adsorbido en la interfase, sean las que presentan una muy baja estabilidad.

La figura 17 muestra la variación del volumen coalescido en función del tiempo para varias formulaciones. La variable de formulación es aquí la salinidad de la fase acuosa la cual varía de 1.8% NaCl a más de 7% NaCl. En este caso $R < 1$ hasta 2.6% NaCl, luego $R = 1$ aproximadamente entre 2.8 y 3.8 % NaCl, y $R > 1$ más allá de 4.2 % NaCl. Se observa que al aumentar la salinidad las curvas se desplazan primero hacia tiempos menores (izquierda) y luego hacia tiempos mayores (derecha).

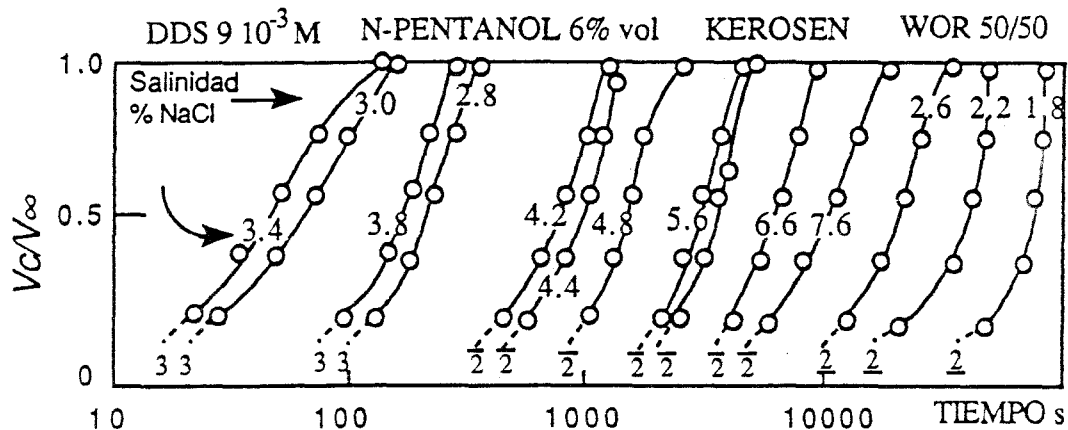


Fig. 17. Fracción de volumen coalescido o clarificado en función del tiempo

Si se cortan estas curvas con líneas horizontales situadas en $V/V_\infty = 1/3, 1/2$ ó $2/3$ se obtienen los tiempos referidos para que coalesca la fracción mencionada. La figura 18 muestra que cualquier sea la fracción utilizada, la estabilidad de la emulsión pasa por un mínimo muy marcado en la vecindad de una salinidad de 3.4% NaCl, que corresponde a la formulación óptima $R = 1$.