

INFLUENCIA DE VARIABLES DE FORMULACIÓN EN LA VISCOSIDAD DE EMULSIONES DE SURFACTANTE ANIÓNICO-ACEITE-AGUA

Gerson Chávez*, Irán Parra, Milangel Luzardo, Bélgica Bravo, Nacarid Delgado y Nelson Márquez

Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela

Recebido em 05/03/2013; aceito em 16/09/2013; publicado na web em 24/10/2013

INFLUENCE OF THE FORMULATION VARIABLES ON THE VISCOSITY OF ANIONIC SURFACTANT-OIL-WATER EMULSIONS. Phase transition and viscosity behavior of emulsified systems were studied after modifying their physicochemical formulation. Effects of concentration and nature of salts and *n*-alcohols, and water/oil relation on the rheological properties of emulsions were also studied. Pre-equilibrated systems were emulsified according to an agitation procedure, and the viscosity (cP) was measured at different shear rates ranging from 1 to 300 s⁻¹. The phase behavior, as well as the emulsion type based on electrolytic conductivity, was observed. Several interpretations of the flow and viscosity curves of emulsions were made through the estimation of rheological parameters such as consistency index “k” and behavior index “n”.

Keywords: anionic surfactant; viscosity emulsion; physicochemical formulation.

INTRODUCCIÓN

El estudio de los surfactantes o tensoactivos es de gran importancia a nivel industrial ya que constituyen el componente esencial de un gran número de productos farmacéuticos y cosméticos y son los estabilizantes por excelencia de numerosos productos alimenticios de uso masivo.^{1,2} En el caso de la industria petrolera, estos compuestos juegan un papel primordial en la recuperación mejorada del petróleo ya que permiten disminuir la tensión interfacial de sistemas crudo-agua a valores ultrabajos (<0,001 dinas/cm), con la finalidad de lograr un mejor desplazamiento del petróleo.^{3,4} El envejecimiento temprano de yacimientos ha ocasionado el auge de nuevas tecnologías que buscan mejorar el rendimiento del reservorio. Es por ello que dentro de la recuperación mejorada del petróleo, se enmarcan los mecanismos de recuperación química, los cuales tienden a disminuir la saturación residual del hidrocarburo e incrementar la eficiencia de extracción. De esta manera, la inyección de sistemas con surfactantes o microemulsiones reduce la tensión interfacial del crudo, aumentando el número capilar, así como la movilidad del petróleo hacia los pozos productores. Esta situación hace que los surfactantes y el análisis de las condiciones que optimizan la producción de crudo, tengan gran importancia en respuesta a las necesidades de diversos procesos industriales.^{5,6}

El comportamiento de sistemas surfactante-agua-aceite (SOW) está influenciado por distintas variables que pueden afectar notablemente las interacciones fisicoquímicas del surfactante en la interfase agua-aceite.⁷ Este comportamiento puede ser expresado a través de la diferencia hidrofílica-lipofílica del surfactante (HLD), que es una forma adimensional derivada termodinámicamente de la ecuación de la diferencia de afinidad del surfactante (SAD), para evaluar a través de un valor numérico la afinidad del surfactante por el agua o el aceite. Algunos cambios en los sistemas SOW tales como temperatura, tipo de surfactante y su masa molecular, tipo de sal y su concentración, tipo y cantidad de un cosurfactante, tienden a desviar el estado de referencia del sistema originando valores positivos o negativos del HLD.⁸

Para surfactantes aniónicos, el valor HLD del sistema es definida a partir de un enfoque práctico como:

$$\text{HLD} = \frac{\Delta\text{SAD}}{RT} = \ln(S) - k(\text{NECO}) - f(A) - a_T(\Delta T) + \sigma \quad (1)$$

Donde, S = concentración del electrolito (%m/v); k = parámetro característico dependiente del tipo del grupo polar del surfactante; NECO = número equivalente de carbonos de la fase oleica; f = parámetro característico dependiente del tipo de cosurfactante (usualmente un alcohol); A = concentración del cosurfactante (%m/v); a_T = coeficiente de temperatura; ΔT = T - T_{ref}, donde T es la temperatura del sistema y T_{ref} es la temperatura de referencia (25 °C) en la que inicialmente es obtenida la inversión de fase; σ = parámetro característico que refleja la naturaleza hidrofílica-lipofílica del surfactante o mezcla de surfactantes.

Varios de los parámetros de formulación de la ecuación (1) están reportados.⁸ Sin embargo, debido a la aplicación actual de diferentes electrolitos así como de alcoholes lipofílicos en la formulación de emulsiones, es imprescindible determinar la influencia de tales variables en las propiedades de emulsiones surfactante-agua-aceite, como es la viscosidad. El comportamiento de viscosidad de sistemas surfactante-agua-aceite es uno de los factores sobresalientes en el manejo de los fluidos y hoy en día la tecnología busca minimizar los costos de energía y de transporte de los productos, por lo que el conocimiento de la viscosidad de los diferentes sistemas, así como de los factores que en esta influyen es de suma importancia industrial. En el caso de las emulsiones, la viscosidad es afectada por las variables de formulación^{9,10} como las fisicoquímicas (naturaleza de los componentes) y de composición (relación agua/aceite y concentración), los cuales se estudiaron en esta investigación. Una aplicación es disminuir la viscosidad de las emulsiones de petróleo en agua con un mayor contenido de crudo para aumentar su valor agregado, energético y comercial. El gobierno venezolano ha incentivado las investigaciones relacionadas con los estudios de los mecanismos que permitan elevar el contenido de crudo en sistemas emulsionados. Una de las posibles maneras de lograr este fin es disminuir la tensión interfacial agua-crudo, dispersar mayor proporción de crudo y mejorar el comportamiento de viscosidad del sistema bajo diferentes formulaciones.^{3,5} El estudio de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de estas emulsiones es el fin que se persigue para aumentar la producción durante la recuperación mejorada del petróleo.¹¹

*e-mail: gchavez@fec.luz.edu.ve

Varios métodos han sido desarrollados para seleccionar un surfactante o mezcla de surfactantes para preparar una emulsión con propiedades deseadas. Varios de estos modelos fueron completados por otras contribuciones que no toman en cuenta la naturaleza fisicoquímica de la emulsión así como del surfactante, o poseen parámetros que no pueden calcularse con exactitud.¹² Tales modelos no se han utilizado para estimar el efecto de las variables fisicoquímicas (sal y co-surfactante) y de composición (relación agua/aceite) en las propiedades reológicas de emulsiones estabilizadas con un surfactante, a través de un modelo empírico que permita medir la influencia de las mismas.

Debido al número restringido de parámetros conocidos para las variables de formulación y en base a la aplicación actual de las mismas en el campo de la recuperación mejorada del petróleo, en este trabajo se propone determinar los coeficientes que midan la influencia de variables de formulación (físicoquímicas y de composición) con el fin de extender la aplicación de la expresión del HLD y conocer el comportamiento de la viscosidad de sistemas surfactante-agua-aceite emulsionados.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Las emulsiones se prepararon con el surfactante aniónico dodecilsulfato de sodio (DSS), marca Aldrich (98%). Los barridos de salinidad se realizaron con las sales NaCl (Merck, 100%), Na₂SO₄ (Merck, 99%), y Na₃PO₄·12H₂O (Riedel de-Häen, 99%). Como co-surfactantes se emplearon los alcoholes *n*-butanol (Scharlau, 99,7%), *n*-hexanol y *n*-octanol (Merck, 99%). Como fase oleica se utilizó querosén comercial previamente filtrado con membrana de Nylon (0,45 µm de poro), y como fase acuosa se utilizó agua destilada y desionizada (0,018 ohm). Los sistemas se prepararon en tubos graduados de 20 mL sellados con tapa de baquelita.

Equipos

Los sistemas surfactante-agua-querosén se mezclaron con un agitador Eurostar marca IKA con tres tipos de impulsores empleados para la emulsión. Las mediciones de viscosidad se realizaron con el equipo Rheometer DV-III Ultra marca Brookfield manejado a través del programa Rheocalc utilizando un porta muestra de cilindros concéntricos termostático a 25 ± 0,10 °C empleando un recirculador de agua (marca Lauda). La conductividad de las emulsiones se midió con un conductímetro marca WTW modelo LF320, calibrado con una solución de KCl 0,010 M para la estandarización de la constante de la celda. Antes de cada medición la celda fue lavada con agua destilada y desionizada. El tamaño de gota de las emulsiones se midió con un analizador de tamaño de partículas Beckman Coulter LS 13 320. Para el estudio del tamaño de gotas (D) se escogió el promedio estadístico conocido como “D₅₀”.

Metodología

Los sistemas (de 20 mL) se prepararon utilizando las fracciones de agua (fw) igual a 0,40; 0,50 y 0,60, los cuales corresponden a relaciones agua/querosén igual a 40:60, 50:50 y 60:40, respectivamente. Se realizaron los cambios de las variables fisicoquímicas de formulación en la fase acuosa o aceite acorde a la técnica de barrido, como se ha reportado en trabajos previos.^{13,14} La concentración del surfactante se mantuvo constante en 2,0 %m/v durante el estudio, concentración que se escogió casi diez veces por encima de la concentración micelar crítica del DSS a 25 °C (0,24 %m/v ó 8,3 mmol/L) en ausencia de sal.

La concentración de sal y alcohol se varió entre 1,0 a 10,0 %m/v en los sistemas surfactante DSS-agua-querosén para estudiar el efecto en la conductividad y la viscosidad de las emulsiones, y de esta forma escoger las condiciones para el diseño experimental. En el intervalo de concentración estudiado no se evidenció la formación de cristales líquidos o geles al observar los sistemas a través de polarizadores cruzados, por tanto se descartó el efecto de estas fases en la viscosidad. Se escogió el querosén como fase oleica como modelo para las aplicaciones en la industria petrolera.¹⁵

Análisis estadístico

Los sistemas emulsionados fueron preparados por duplicado para los estudios de transición de fase y para las mediciones de conductividad, viscosidad y tamaño de gotas. Se utilizó un programa estadístico para la evaluación de los resultados utilizando un diseño experimental y aplicando una regresión lineal múltiple en las variables estudiadas para estimar los coeficientes que influyen en la viscosidad de las emulsiones. Se estableció la significancia de los datos bajo un intervalo de confianza de 95% (p < 0,05).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Selección del impulsor de agitación

La viscosidad de una emulsión está influenciada por el tamaño de gotas de la misma, y esta depende del agitador o impulsor utilizado en el mezclado.¹⁶ En esta sección del trabajo se realizó un estudio del efecto de las características físicas del agitador sobre la estabilidad y tamaño de gota (D₅₀) de los sistemas emulsionados. Se realizaron ensayos de emulsión con tres tipos de impulsores que presentan patrones de flujo diferentes: turbina (flujo radial), hélice (flujo axial) y paleta (flujo tangencial), como se presenta en la Figura 1.

A un tiempo y velocidad de agitación constante se emulsionaron varios sistemas surfactante DSS/agua-2% NaCl/querosén/2% butanol. Se estableció como criterio de estabilidad un tiempo > 15 minutos en el cual no se obtenía separación de las fases (%fw separada = 0), tiempo suficiente para realizar las mediciones respectivas del estudio. Luego de varios ensayos de agitación se observó que el impulsor de tipo paleta (Figura 1C) originó emulsiones pocas estables ya que se obtuvo una rápida separación de las fases en < 1,0 min. (emulsiones con D₅₀ ≈ 45,3 µm), por lo que fue descartado. Con el impulsor de tipo hélice (Figura 1B) se obtuvieron emulsiones con tiempos de separación de fases máximos de 18 minutos cuando se agitaron los sistemas durante 3 minutos. En el caso del impulsor de tipo turbina (Figura 1A) la estabilidad fue alta ya que los tiempos de separación de fases fueron mayor a 32 minutos usando tiempos de agitación < 1,6 minutos. De estos ensayos se puede desprender entonces que el impulsor de turbina presentó la mayor eficiencia y potencia para emulsionar.

En la Figura 1 se muestra una representación hipotética de los patrones de flujo que originan los impulsores empleados. Los impulsores de tipo turbina poseen un patrón de flujo de tipo radial (Figura 1A) donde se puede observar que la turbulencia generada es mayor a la que genera el impulsor de tipo hélice (Figura 1B) con patrones de flujo de menor circulación. La viscosidad de las emulsiones obtenidas con el impulsor de turbina fueron mayores a 7,7 cP y con valores D₅₀ ≈ 20,2 µm, mientras que con el impulsor de tipo hélice las emulsiones presentaron viscosidades menor a 6,0 cP y D₅₀ ≈ 25,5 µm, lo que coincide con la mayor estabilidad de las emulsiones obtenidas con el impulsor de tipo turbina ya que presentaron menor tamaño de gotas. Debido a estas ventajas se escogió el impulsor de tipo turbina con geometría de rodete y seis aletas planas (Figura 1A). Este tipo

de turbina produce una adecuada combinación de flujo laminar, turbulento y circulación de dirección radial, que ayudan notablemente en la emulsión de los sistemas.

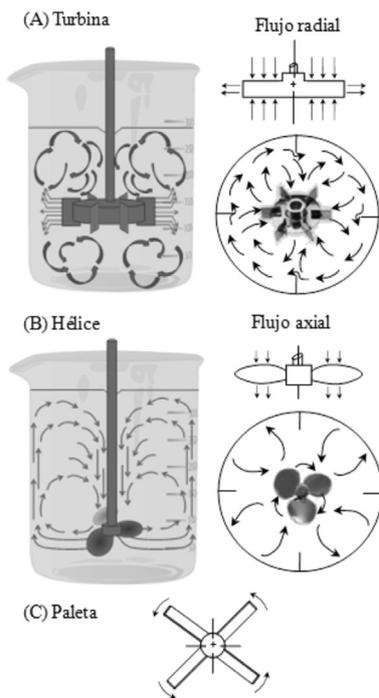


Figura 1. Patrones de flujo aparente para los impulsores de tipo turbina (A), hélice (B), y paleta (C)

Efecto del tiempo y velocidad de agitación

Debido a la geometría del impulsor escogido fue necesario realizar un estudio de la velocidad y tiempo de agitación requerido para obtener una emulsión estable a las condiciones de la formulación establecida. Esto se realizó con la finalidad de evitar la formación de una alta circulación radial y elevada turbulencia con la consecuente formación de vórtices en la superficie del líquido, lo cual origina espuma y un error en la medición de la viscosidad. En la Figura 2 se muestra la variación de la viscosidad de una emulsión surfactante DSS/agua-2% NaCl/querosén/2% butanol preparada a un fw = 0,5. El tiempo de agitación se varió entre 20 a 120 segundos a una velocidad constante de 500 rpm, y luego se realizó una variación de la velocidad de agitación entre 250 a 1500 rpm en un tiempo constante de 60 s.

Es posible observar que a medida que el tiempo de agitación se incrementó (Figura 2A) la viscosidad de las emulsiones aumentó hasta un comportamiento casi constante (aprox. 8,3 cP y $D_{50} \approx 17,4 \mu\text{m}$) en 35 y 60 s, y luego disminuyó (aprox. 7,8 cP y $D_{50} \approx 22,6 \mu\text{m}$) en 90 y 120 s debido a la formación de espumas que no permitió una adecuada adherencia de la emulsión al sensor de cilindros concéntricos del reómetro utilizado para medir la viscosidad. Cuando se varió la velocidad de agitación entre 250 y 1000 rpm (Figura 2B), la viscosidad de los sistemas emulsionados se incrementó (aprox. hasta 8,8 cP y $D_{50} \approx 15,5 \mu\text{m}$) y la estabilidad obtenida (aprox. 18 min.) fue considerable para el estudio a realizar debido a la formación de gotas de menor tamaño. La formación de espuma originada a 1250 y 1000 rpm originó la disminución de la viscosidad (< 7,6 cP). De estos resultados se destaca entonces que las condiciones de agitación adecuadas fueron una velocidad de agitación de 750 rpm durante un tiempo de 60 s, para obtener emulsiones estables (> 15 min.) y con viscosidades > 7,7 cP.

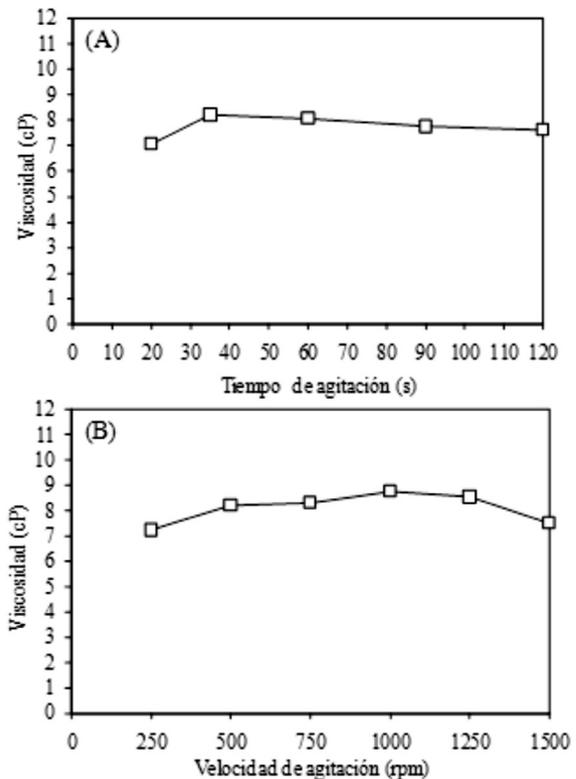


Figura 2. Variación de la viscosidad de las emulsiones DSS/agua/querosén como una función del tiempo (A) y la velocidad de agitación (B)

Estudio de la transición de fase

Influencia de la relación agua/aceite

Se estudió el efecto de la variación de la fracción volumétrica (fw) de la fase acuosa (fase continua) sobre la transición de los sistemas para obtener una emulsión O/W, la cual se corroboró a través de mediciones de conductividad eléctrica (Figura 3). A valores de fw igual a 0,2 y 0,3, la emulsión obtenida fue de tipo W/O (conductividad $\approx 0,002 \text{ mS/cm}$). Por otro lado, cuando el fw estuvo por encima de 0,4 la emulsión obtenida fue de tipo O/W (conductividad > 6,75 mS/cm). Esta transición de fase es conocida como inversión dinámica, y la frontera de la misma se encontró entre fw de 0,3 a 0,4.

La inversión dinámica observada a medida que aumenta la cantidad de agua puede ser una consecuencia del aumento del volumen de

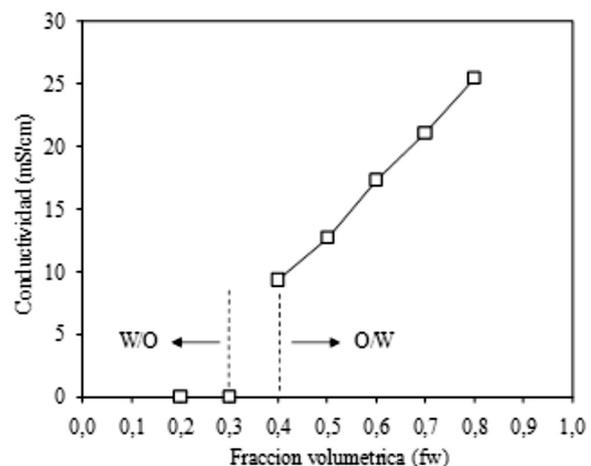


Figura 3. Transición de fase observada por variación de la conductividad como una función del contenido de agua de la emulsión

las gotas de agua dispersas en comparación a las del aceite a medida que disminuye la composición de ésta última. Como el interés en este estudio es la formulación de emulsiones O/W, se escogió como variable de composición la relación agua/aceite con fw igual a 0,4; 0,5 y 0,6.

Efecto de las sales

En la Figura 4 se muestra la transición de fase (inversión de emulsiones) de los sistemas, medida a través de la variación de la conductividad eléctrica de las emulsiones cuando se varió la salinidad de la fase acuosa y fw de 0,4; 0,5 y 0,6 con electrolitos de diferentes valencias. El tipo de emulsión fue deducido del valor de conductividad de la fase continua. En cada diagrama se indica la zona del comportamiento de fase en el equilibrio (Winsor I \rightarrow Winsor III \rightarrow Winsor II), el tipo de emulsión obtenida (O/W \rightarrow W/O) así como las concentraciones límites de sal encontradas para la transición. En estos sistemas está presente el *n*-butanol a una concentración de 2 %m/v como co-surfactante para ajustar la salinidad óptima de las diferentes formulaciones.^{17,18} Como se reporta en la Figura 4, es notable observar que a medida que aumentó la proporción de agua de los sistemas se requirió de menor concentración de las sales para obtener la transición de fase Winsor I \rightarrow Winsor III \rightarrow Winsor II y por ende también para invertir las emulsiones de O/W (WI) a W/O (WII). Cuando se aumentó el fw de 0,4 (Figura 4A) a 0,6 (Figura 4C) la cantidad de electrolitos en el agua fue mayor y por ende la influencia de la sal sobre el surfactante aniónico se incrementó. Esto coincide con el hecho que la fuerza iónica de una solución acuosa de Na_3PO_4 y Na_2SO_4 es cuatro y tres veces mayor, respectivamente, que una solución de NaCl. Tomando en cuenta lo reportado para el efecto Hoffmeister¹⁹ y la transición de fase observada en la Figura 4, se puede deducir entonces que las sales de Na_3PO_4 y Na_2SO_4 tienen mayor interacción con el grupo polar del surfactante DSS que la sal NaCl.

En la Figura 4 se observa que los sistemas Winsor II se obtuvieron en la zona donde la conductividad sufrió un marcado y abrupto cambio a valores muy bajos (de 24 mS/cm a 0,002 mS/cm) a medida que aumentó la concentración de las sales con un efecto creciente en el orden $\text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_3\text{PO}_4$. Este comportamiento demuestra que la inversión de la emulsión es esencialmente debido al efecto combinado de la salinidad y el contenido de la fase acuosa en la emulsión, con lo cual se obtienen valores de tamaño de gota promedio (D_{50}) de 12,1 a 49,6 μm durante el paso de la emulsión O/W a W/O al incrementar la concentración de las sales. El efecto de la sal en el comportamiento de fase observado puede explicarse en base a la interacción del anión con el surfactante DSS. Como la carga eléctrica del anión de la sal adicionada es del mismo signo que la carga eléctrica del grupo polar del surfactante (R-SO_4^-), ocurre entonces una repulsión electrostática que obliga al surfactante DSS a migrar de la fase acuosa hacia la interfase agua-aceite, aumentando posiblemente la adsorción interfacial y la formación de micelas, y como consecuencia se incrementa la solubilización de las fases inmiscibles. A medida que aumenta la concentración de las sales en el agua la repulsión electrostática anión-DSS se hace mayor y el surfactante pierde afinidad por la fase acuosa, migrando completamente hacia la fase oleica y dando origen a la transición WI \rightarrow WIII \rightarrow WII observada en la Figura 4. Este efecto y comportamiento se ha observado similarmente en otros sistemas con DSS,^{20,21} sales de ácidos carboxílicos²² y surfactantes etoxilados.²³

Las transiciones obtenidas permitieron escoger el intervalo de concentración de electrolito necesario para evaluar el efecto de la salinidad en el comportamiento de flujo y viscosidad de los sistemas emulsionados con DSS. Las concentraciones seleccionadas fueron de 1, 2 y 3 %m/v para las tres sales en estudio (NaCl , Na_2SO_4 y Na_3PO_4), con las cuales se obtienen emulsiones tipo O/W.

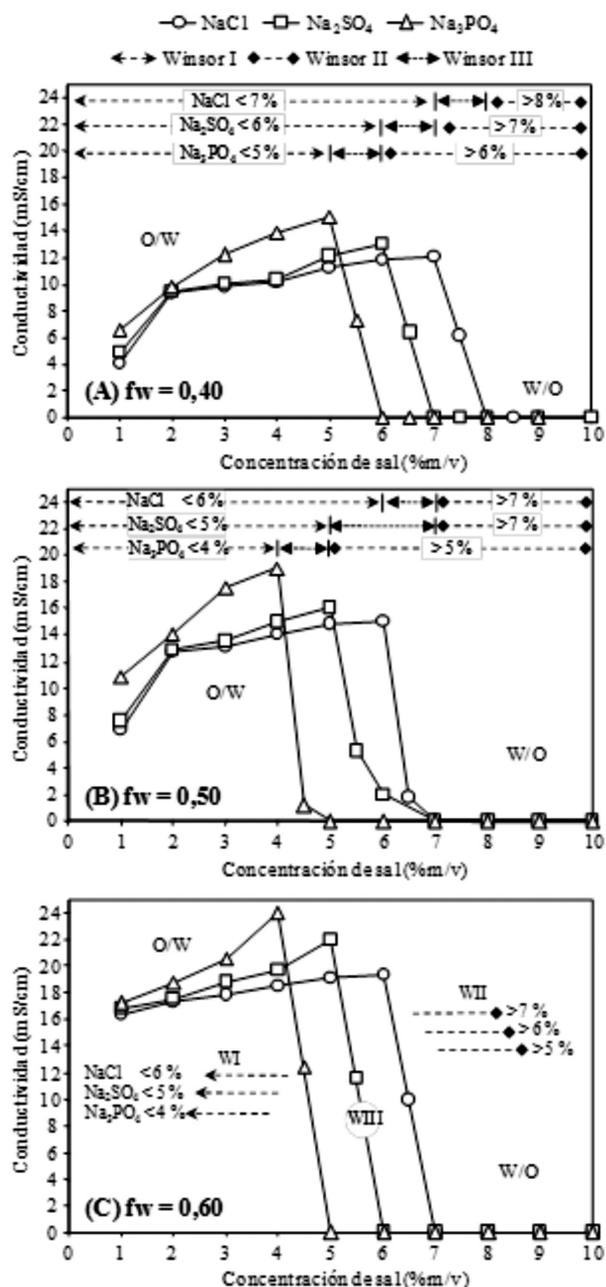


Figura 4. Variación de la conductividad de las emulsiones DSS/agua/queirosén formuladas a diferentes fracciones de agua (fw) y concentración de las sales NaCl, Na_2SO_4 y Na_3PO_4

Efecto de los alcoholes

Por razones prácticas, los surfactantes se usan a menudo junto con un alcohol por su influencia fisicoquímica como cosurfactantes. Su efecto depende por una parte de la naturaleza del alcohol (como el tamaño del grupo alquílico) y por otra parte, de su concentración.^{17,24,25} En la Figura 5 se presentan los resultados del cambio de la conductividad eléctrica de los sistemas emulsionados DSS-agua-queirosén con 2,0 %m/v de NaCl, en función de la concentración (entre 1 a 10 %m/v) de los alcoholes *n*-butanol (C_4OH), *n*-hexanol (C_6OH) y *n*-octanol (C_8OH). En cada diagrama se indica la transición originada, el tipo de emulsión obtenida (O/W \rightarrow W/O) así como las concentraciones límites de alcohol encontradas para la transición. Se puede observar que en el intervalo de concentración estudiado todos los sistemas presentaron la transición WI \rightarrow WIII \rightarrow WII. Es posible notar que a medida que aumentó la fracción de agua de

0,4 a 0,5 se requirió de menor concentración de los alcoholes para obtener la transición de fase Winsor I \rightarrow Winsor III \rightarrow Winsor II y por ende también para invertir las emulsiones de O/W (WI) a W/O (WII), siendo similar el efecto para fw = 0,5 y 0,6. En general en todos los sistemas con los alcoholes hasta un 5 %m/v de concentración las emulsiones fueron de tipo O/W, mientras que por encima de 7,0 %m/v las emulsiones fueron de tipo W/O. Durante la transición de fase y la inversión de las emulsiones O/W a W/O los valores de tamaño de gota promedio (D_{50}) se encontraron entre de 8,7 a 37,4 μm al incrementar la concentración de los alcoholes con un efecto decreciente en el orden $C_8\text{OH} > C_6\text{OH} > C_4\text{OH}$, lo que demuestra una mayor influencia de los alcoholes lipofílicos respecto a las sales en la disminución del tamaño de gotas. Es posible apreciar que los alcoholes $C_6\text{OH}$ y $C_8\text{OH}$ originaron el mismo comportamiento en la transición de fase a fw 0,5 y 0,6, posiblemente debido a su similitud en lipofiliidad (teniendo una menor afinidad por el agua) actuando como mejores cosurfactantes que el $C_4\text{OH}$.^{24,25}

Es notable observar en la Figura 5 que la conductividad eléctrica se mantuvo prácticamente constante en la zona de Winsor I (un cambio global entre 10,0 a 18,0 mS/cm según el fw), contrario a los cambios significativos observados al variar la salinidad (Figura 4), lo cual es esperado debido a que la concentración de la sal empleada (NaCl) se mantuvo constante durante este estudio, por lo que el cambio observado puede atribuirse exclusivamente a la presencia del alcohol y la variación de la relación agua/aceite. Los resultados muestran que a medida que aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada del alcohol de C_4 a C_6 y C_8 , es menor la concentración para obtener la transición WI \rightarrow WIII \rightarrow WII ó la inversión de la emulsión O/W a W/O. Esto concuerda con el efecto de alcoholes reportado en trabajos previos.^{22,26} Los alcoholes favorecen las interacciones interfaciales y la agregación micelar de los surfactantes DSS, con la eventualidad de que son incorporados dentro de la micela originando una mayor solubilización de las fases inmiscibles.²⁷ Los alcoholes $C_6\text{OH}$ y $C_8\text{OH}$ son más lipofílicos y aumentan la afinidad del DSS por la fase aceite favoreciendo la adsorción en la interfase agua/querosén.²⁸

Las transiciones de fase observadas permitieron escoger el intervalo de concentración de alcohol requeridos para evaluar el efecto sobre el comportamiento de flujo y viscosidad de las emulsiones O/W. Las concentraciones seleccionadas fueron de 1, 2 y 3 %m/v para los tres alcoholes ($C_4\text{OH}$, $C_6\text{OH}$ y $C_8\text{OH}$).

Estudio del comportamiento de flujo de los sistemas emulsionados

La relación matemática entre el esfuerzo de corte (τ en Pa) y la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$ en s^{-1}) aplicado a un fluido puede ser descrita por el modelo de Ostwald-de-Waele o ley de la potencia, descrita como $\tau = k(\dot{\gamma})^n$, donde "k" es el índice de fluidez o viscosidad aparente a 1 s^{-1} , y "n" es el índice de comportamiento, el cual posee un valor > 1 para fluidos Newtonianos y < 1 para fluidos no-Newtonianos pseudoplásticos. Como en la mayoría de los casos las emulsiones son de tipo pseudoplásticas y éstas tienen más aplicación industrial,^{1,2,5,9} se escogieron para el estudio las emulsiones con este comportamiento reológico. A continuación se presentan los resultados del comportamiento de flujo obtenido variando las sales y cosurfactantes en las emulsiones preparadas con DSS a las diferentes fracciones volumétricas de agua. Por simplicidad, sólo se presentan las curvas de flujo a fw = 0,4 (relación W/O 40:60), ya que el comportamiento de flujo fue similar para fw = 0,5 y 0,6.

Efecto de las sales

Las curvas de flujo de las emulsiones a fw = 0,40 con un barrido

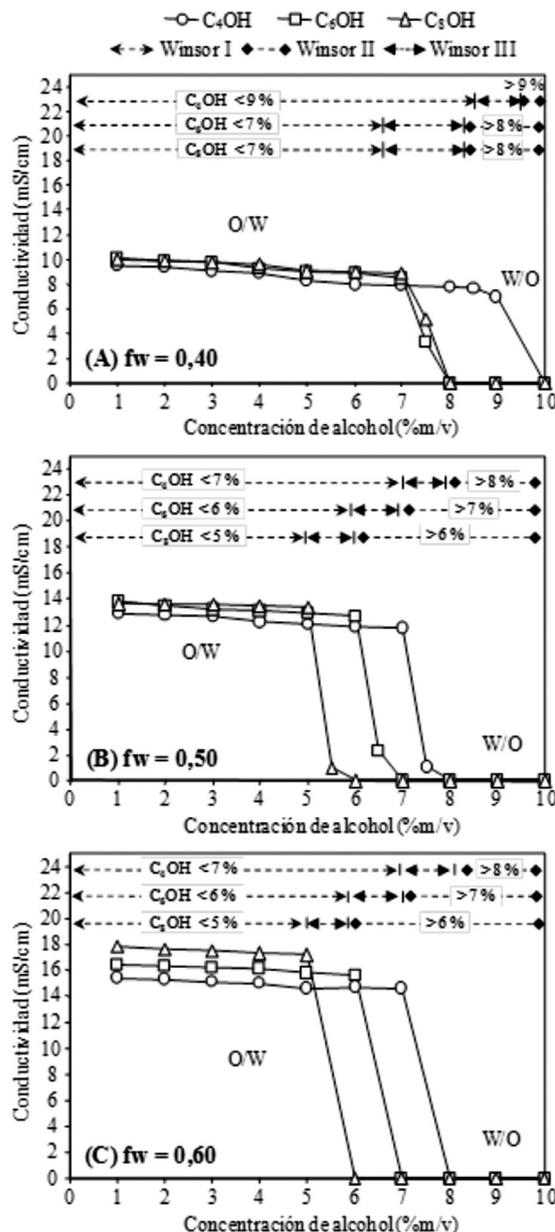


Figura 5. Variación de la conductividad de las emulsiones DSS/agua/querosén formuladas a diferentes fracciones de agua (fw) y concentración de los alcoholes $C_4\text{OH}$, $C_6\text{OH}$ y $C_8\text{OH}$

de salinidad entre 1 a 3 %m/v de las sales NaCl, Na_2SO_4 y Na_3PO_4 se muestran en la Figura 6. En la Tabla 1 se resumen los valores obtenidos para los parámetros "k" y "n" a partir del ajuste matemático de los datos de las curvas de flujo. El excelente valor del coeficiente de correlación "r" (entre 0,9998 a 1,0000) evidencia que el comportamiento reológico de las emulsiones está descrito por el modelo de Ostwald-de-Waele. Los valores de tamaño de gotas promedio (D_{50}) de las emulsiones obtenidas se muestran entre paréntesis. De los resultados de la Tabla 1 es posible notar que a medida que aumenta la concentración de la sal a igual fw, los valores de "n" cambian muy ligeramente, mientras que los valores de viscosidad aparente "k" cambian gradualmente mientras que el tamaño de gotas disminuye.

Para las emulsiones a fw = 0,40 el comportamiento es pseudoplástico (n entre 0,85 a 0,89), mientras que con fw = 0,50 y 0,60 las emulsiones presentaron un comportamiento cuasi-Newtoniano (n entre 0,90 a 0,98). Los valores de "k" y "n" están en acuerdo con la transición de fase observada para el efecto de la salinidad (Figura 4).

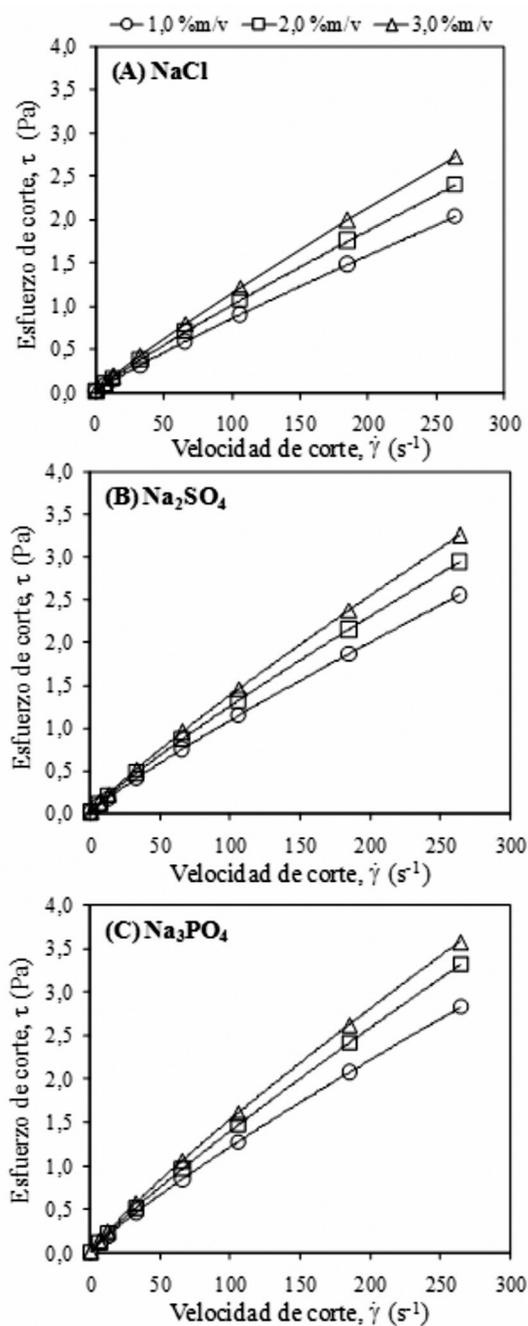


Figura 6. Comportamiento de flujo (esfuerzo de corte como función de la velocidad de corte) para las emulsiones a $fw = 0,40$ con DSS a las concentraciones de 1 % (○), 2 % (□) y 3 % (△) de las sales $NaCl$, Na_2SO_4 y Na_3PO_4

A medida que la concentración de la sal aumenta en la fase acuosa el surfactante es capaz de solubilizar mayor cantidad del aceite, y por ende, la viscosidad aparente de la emulsión O/W se va incrementando como consecuencia de una mayor dispersión del aceite en gotas más pequeñas. Este efecto fue más pronunciado a un $fw = 0,4$ (con mayor contenido de fase oleica dispersa), y por ello las curvas de flujo presentaron mayor pendiente comparadas con aquellas de $fw = 0,5$ y $0,6$. Como se presenta en la Tabla 1, es notable también que a medida que aumenta la valencia del anión así como su concentración, es decir, de monovalente a di- y trivalente, y de 1,0 a 3,0 %m/v, el valor del índice de fluidez “k” se va incrementando lo que indica que las emulsiones se hacen más viscosas ($< D_{50}$) semejante a un fluido pseudoplástico, similar a lo reportado con otras emulsiones O/W formuladas con sales.²⁹ Por otro lado, la prueba “*t-student*” para tres grados de libertad indicó que los valores de D_{50} no son significativamente diferentes a un nivel de confianza de 95%, sin embargo, los tamaños de gotas obtenidos coinciden con el comportamiento de viscosidad de las emulsiones formuladas.

Efecto de los alcoholes

Las curvas de flujo de las emulsiones a $fw = 0,40$ y con 1,0 a 3,0 %m/v de butanol (C_4OH), hexanol (C_6OH) y octanol (C_8OH) se presentan en la Figura 7. Para todos los casos las curvas se ajustaron al modelo reológico de Ostwald-de-Waele ($r = 0,9998$ a $1,0000$). En la Tabla 2 se presentan los valores de los parámetros “k” y “n” determinadas por este modelo así como los valores de tamaño de gotas promedio (D_{50}) de las emulsiones obtenidas (valores entre paréntesis). Los valores de “k” de la Tabla 2 indican que las emulsiones obtenidas con los alcoholes poseen viscosidades aparentes más altas que las obtenidas con sales (Tabla 1). Esto está en acuerdo con el hecho de que los alcoholes estabilizan más las micelas de surfactantes²⁷ y por tanto el tamaño de gota de las emulsiones es menor. Por otro lado, con el aumento de la fracción de agua en el sistema la viscosidad aparente (k) disminuye a medida que el índice de consistencia (n) aumenta para todos los co-surfactantes evaluados, lo que coincide con el aumento del tamaño de gotas de la emulsión ($> D_{50}$) y por ende las emulsiones presentan un menor comportamiento pseudoplástico. Para las emulsiones a $fw = 0,40$ el comportamiento es no-Newtoniano pseudoplástico (n entre 0,88 a 0,90), mientras que con $fw = 0,50$ y $0,60$ las emulsiones presentaron un comportamiento cuasi-Newtoniano (n entre 0,92 a 0,98). En la Tabla 2 también se indica que a medida que aumenta la lipofiliidad del alcohol (aumento del grupo alquílico de C_4 a C_8), los valores de “k” se incrementan como consecuencia de la disminución del tamaño de gotas. El alcohol C_8OH posee mayor interacción con la fase oleica y por lo tanto tiene mayor capacidad para solubilizar el querosén en el centro de la micela que los alcoholes C_6OH y C_4OH . Al aplicar la prueba “*t-student*” para tres grados de libertad en los valores de D_{50} (Tabla 2) se obtuvieron diferencias

Tabla 1. Efecto de la salinidad en los valores de los parámetros reológicos “k” (en Pa.s) y “n”, y D_{50} (en μm) de las emulsiones a diferentes fracciones de agua

Variable	% m/v	Sistema DSS/agua-sal/aceite					
		fw = 0,40		fw = 0,50		fw = 0,60	
		k	n	k	n	k	n
NaCl	1,0	0,014 (19,5)	0,89	0,011 (21,2)	0,91	0,008 (23,2)	0,97
	2,0	0,017 (18,2)	0,88	0,014 (20,6)	0,93	0,011 (22,6)	0,98
	3,0	0,019 (17,1)	0,89	0,017 (19,6)	0,92	0,015 (21,7)	0,97
Na_2SO_4	1,0	0,019 (17,4)	0,87	0,012 (18,5)	0,92	0,009 (21,2)	0,97
	2,0	0,022 (17,0)	0,87	0,016 (18,5)	0,91	0,013 (19,8)	0,98
	3,0	0,024 (16,1)	0,88	0,019 (17,8)	0,93	0,017 (19,3)	0,97
Na_3PO_4	1,0	0,023 (15,8)	0,86	0,013 (16,6)	0,91	0,013 (18,8)	0,97
	2,0	0,024 (15,4)	0,88	0,018 (15,3)	0,90	0,016 (18,6)	0,98
	3,0	0,028 (14,8)	0,87	0,019 (14,9)	0,92	0,018 (17,0)	0,98

significativamente diferentes a un nivel de confianza de 95%, lo que demuestra que los alcoholes (naturaleza y concentración) como cosurfactantes ejercieron un efecto importante en las propiedades de las emulsiones formuladas.

Es posible que a medida que la concentración del alcohol se incrementa, las repulsiones electrostáticas entre grupos aniónicos del DSS disminuyen debido a la adsorción del cosurfactante en la micela. Tal adsorción entre las moléculas de surfactante origina un rearrreglo molecular en la interfase agua/querosén¹³ aumentando la solubilización de las fases,^{24,25} con la obtención de gotas más dispersas y más pequeñas, y como consecuencia ocurre un ascenso en la viscosidad de las emulsiones O/W.

Relación de la viscosidad con la formulación fisicoquímica

Utilizando las condiciones escogidas para la formulación de los emulsiones, se establecieron los factores para realizar un diseño experimental (Tabla 3) tomando cada variable con tres niveles de estudio: fracción volumétrica de agua ($fw = 0,40, 0,50$ y $0,60$), radio iónico (Ri) del anión de la sal de sodio utilizada ($NaCl = 1,82 \text{ \AA}$, $Na_2SO_4 = 4,14 \text{ \AA}$ y $Na_3PO_4 = 4,21 \text{ \AA}$), número de átomos de carbono del alcohol (NACA) utilizado como co-surfactante ($C_4OH = 4$, $C_6OH = 6$, y $C_8OH = 8$), y concentración de sal (S) y alcohol (A) de 1,0, 2,0 y 3,0 %m/v. Tomando como referencia la expresión del HLD (ecuación 1) donde se describe la combinación lineal de los efectos de las variables de formulación fisicoquímica, en esta investigación se asumió que el efecto sobre la viscosidad de las emulsiones de cada variable cuantitativa (Tabla 3) es constante e independiente y que se suman linealmente, con la finalidad de determinar los coeficientes estadísticos que miden la influencia de estas variables fisicoquímicas sobre la viscosidad.¹⁵

Se realizó un análisis multivariante usando la proyección de la matriz según los dominios de la Tabla 3, aplicando el método de regresión lineal múltiple [$\eta = \beta_0 + S(\beta_{i,n} \times X_{i,n})$] donde se relacionó el valor de viscosidad (η) de la emulsión como variable dependiente con respecto a los factores $X_{i,n}$ como variables independientes cuando el factor "i" (variables A hasta E) tiene un nivel "n" (1, 2 ó 3). Se utilizó un programa estadístico para estimar los coeficientes ($\beta_{i,n}$) asociados a cada factor, los cuales se resumen en la Tabla 4. Como se puede notar, los valores de $\beta_{i,n}$ presentaron signos positivos o negativos que indican la influencia en disminuir o aumentar la viscosidad de la emulsión O/W respecto al sistema de referencia. De éstos se deduce entonces que los factores como fw (nivel 0,5 y 0,6) y butanol (nivel 1,0%) influyen en la disminución de la viscosidad de las emulsiones, mientras que los factores como naturaleza y concentración de sales y alcoholes favorecen en el aumento de la viscosidad. La tendencia obtenida en este estudio es similar a lo reportado para los coeficientes determinados para la formulación de sistemas con surfactantes no iónicos.³⁰

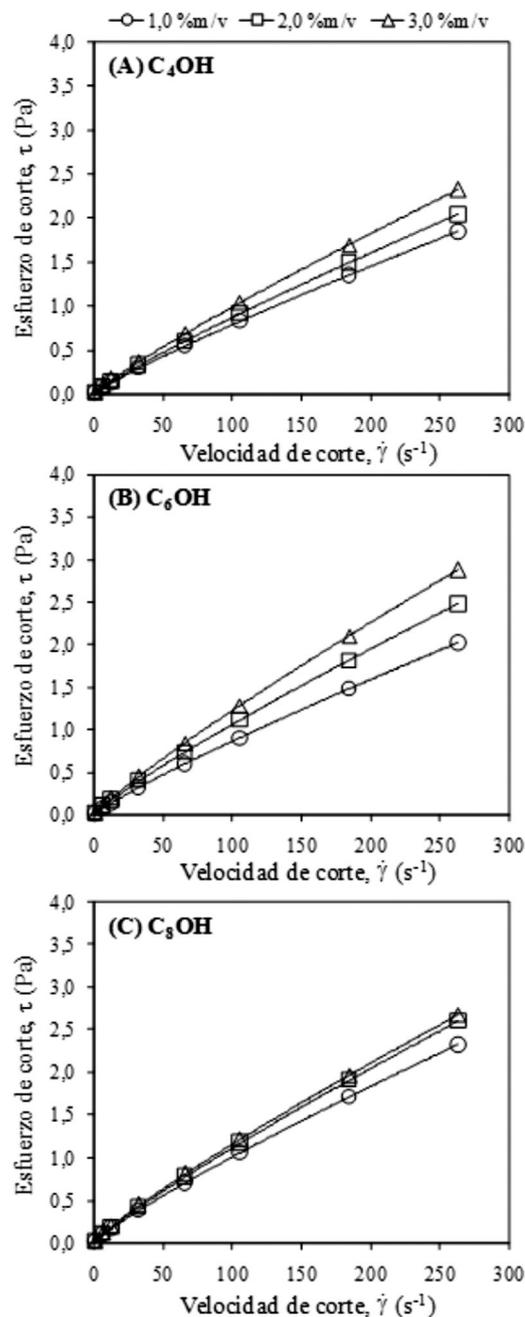


Figura 7. Comportamiento de flujo (esfuerzo de corte como función de la velocidad de corte) para las emulsiones a $fw = 0,40$ con DSS a las concentraciones de 1 % (O), 2 % (□) y 3 % (Δ) de los alcoholes C_4OH , C_6OH y C_8OH

Tabla 2. Efecto de los alcoholes en los valores de los parámetros reológicos "k" (en Pa.s) y "n", y D_{50} (en μm) de las emulsiones a diferentes fracciones de agua

Variable	% m/v	Sistema DSS/agua/aceite/alcohol					
		fw = 0,40		fw = 0,50		fw = 0,60	
		k	n	k	n	k	n
C_4OH	1,0	0,013 (21,7)	0,88	0,010 (25,0)	0,94	0,010 (30,6)	0,97
	2,0	0,015 (16,5)	0,88	0,012 (16,8)	0,95	0,012 (28,6)	0,96
	3,0	0,017 (11,9)	0,88	0,013 (13,9)	0,93	0,013 (18,5)	0,96
C_6OH	1,0	0,015 (14,1)	0,88	0,013 (15,2)	0,95	0,013 (30,1)	0,96
	2,0	0,019 (12,5)	0,87	0,015 (13,7)	0,94	0,015 (21,8)	0,97
	3,0	0,021 (11,3)	0,86	0,016 (11,3)	0,94	0,016 (15,3)	0,97
C_8OH	1,0	0,019 (12,2)	0,86	0,015 (14,3)	0,95	0,014 (19,2)	0,97
	2,0	0,020 (9,6)	0,87	0,017 (12,4)	0,95	0,015 (17,8)	0,98
	3,0	0,022 (7,4)	0,86	0,020 (10,9)	0,94	0,020 (15,1)	0,97

Tabla 3. Dominios para la proyección del diseño experimental (cinco variables y tres niveles)

Factor	Variable asociada	Valor	Nivel
(fw) Fracción de agua	A	0,4	1
		0,5	2
		0,6	3
(Ri) Radio iónico, en Å	B	1,82	1
		4,14	2
		4,21	3
(S) Concentración de de sal, en %m/v	C	1,0	1
		2,0	2
		3,0	3
(NACA) número de átomos de carbono del alcohol	D	4	1
		6	2
		8	3
(A) concentración de alcohol, en %m/v	E	1,0	1
		2,0	2
		3,0	3

Tabla 4. Coeficientes ($\beta_{i,n}$) de las variables de formulación obtenidas por análisis multivariante

Variable asociada	$\beta_{i,1}$	$\beta_{i,2}$	$\beta_{i,3}$
Fracción de agua	6,72	-1,78	-4,94
Radio iónico del anión	1,22	2,16	3,72
%m/v de sal	1,57	4,39	4,61
Naturaleza del ROH	-1,04	0,46	0,50
%m/v de ROH	-0,08	0,31	1,00

Los valores de los coeficientes $\beta_{i,n}$ encontrados están en acuerdo con la transición de fase y comportamiento de viscosidad observados en las Figuras 4 a 7. A partir del análisis estadístico multivariante realizado se estableció una expresión (ecuación 2) para la posible predicción de la viscosidad de emulsiones formuladas según los factores de la Tabla 3. El modelo obtenido puede ser utilizado con una correlación de 90,71% y un error estándar de 1,26%.

$$\eta = 16,11 - 1,83(fw) + 2,56(Ri) + 3,05(S) + 2,61(NACA) + 2,00 \times (A) \quad (2)$$

Aplicando similarmente el método de regresión lineal múltiple a los valores de tamaño de gotas de las emulsiones (Tablas 1 y 2), como variable dependiente, se determinó una expresión (ecuación 3) para predecir el D_{50} . El modelo obtenido presentó una correlación de 90,02% y un error estándar de 2,61%.

$$D_{50} = 18,39 + 3,07(fw) - 2,03(Ri) - 0,77(S) - 3,58(NACA) - 3,72 \times (A) \quad (3)$$

Los coeficientes determinados y los modelos matemáticos encontrados podrían tener un aporte para la obtención de emulsiones estables donde se pueda predecir su ruptura (deshidratación) o inversión de la fase continua a través del cambio en la formulación, con lo cual se tiene como ventaja la disminución del número de experimentos que se realizan con barridos de formulación unidimensional, como es ampliamente utilizado.³¹

CONCLUSIONES

Como resultado de disminuir la fracción volumétrica de agua, incrementar de la concentración de sal y alcohol y aumentar una característica específica de la variable (como radio iónico del anión de la sal y grupo alquílico del alcohol) los sistemas con un surfactante aniónico tienden a presentar una mayor capacidad de solubilización de las fases inmiscibles obteniendo emulsiones estables y con un comportamiento no-Newtoniano pseudoplástico. La influencia de las variables de formulación sobre la viscosidad y reología de las emulsiones O/W puede ser cuantificado a través de coeficientes estadísticos que estiman el efecto de tales variables en el comportamiento de sistemas surfactante-agua-aceite. El método propuesto puede ser una alternativa para estimar la formulación de una emulsión a través de un modelo matemático con posibilidad predictiva de la viscosidad y tamaño de gotas. Sin embargo, se deben realizar más estudios para introducir otros órdenes en los términos del modelo y abarcar un mayor intervalo dinámico de aplicación en sistemas con otros tipos de surfactantes.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-LUZ) por el financiamiento de los proyectos para realizar esta investigación. Al Laboratorio FIRP de la Universidad de Los Andes por la medición del tamaño de gota de las emulsiones.

REFERENCIAS

- Euston, R. S. In *Food Emulsifiers and Their Applications*; Hasenhuettl, G. L.; Hartel, R. W., eds.; Springer: New York, 2008, chap. 7.
- Myers, D. In *Surfactants in Cosmetics: Surfactant Science Series vol. 68*; Rieger, M.; Rhein, L. D., eds.; Marcel Dekker: New York, 1997, chap. 2.
- Salager, J. L.; Forgiarini, A. M.; Bullón, J. In *Topics in Colloidal Aggregation and Interfacial Phenomena*; Garcia-Sucre, M.; Lozsan, A.; Castellanos-Suarez, A.; Toro-Mendoza, J., eds.; Research Signpost: Indian, 2012, chap. 5.
- Salager, J. L.; Forgiarini, A. M.; Bullón, J.; *J. Surfactants Deterg.* **2013**, *16*, 449.
- Fink, J. K. In *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids*; Fink, J. K., eds.; Elsevier: Oxford, 2012, chap. 16.
- Austad, T.; Milner, J. In *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*; Schramm, L. L., eds.; Cambridge University Press: UK, 2000, chap. 6.
- Salager, J. L.; Bourrel, M.; Schechter, R. S.; Wade, W. H.; *Soc. Petrol. Eng. J.* **1979**, *19*, 271.
- Salager, J. L.; Anton, R.; Andérez, J. M.; Aubry, J. M. In *Techniques de l'Ingénieur*; WEKA, eds.; France, 2001, chap. 157.
- Salager, J. L. In *Encyclopedia of Emulsions Technology*; Becher, P., eds.; Marcel Dekker: New York, 1988, chap. 2.
- Salager, J. L.; Briceño, M. I.; Bracho, C. L. In *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*; Sjöblom, J., eds.; Marcel Dekker: New York, 2001, chap. 20.
- Salager, J. L.; Forgiarini, A. M.; *Energy Fuels* **2012**, *26*, 4027.
- Zerpa, L. E.; Nestor, V. Q.; Pintos, S.; Salager, J. L.; *J. Pet. Sci. Technol.* **2005**, *47*, 197.
- Márquez, N.; Bravo, B.; Chávez, G.; Ysambertt, F.; Salager, J. L.; *Anal. Chem. Acta* **2000**, *405*, 267.
- Márquez, N.; Bravo, B.; Chávez, G.; Ysambertt, F.; Salager, J. L.; *Anal. Chem. Acta* **2002**, *452*, 129.
- Cayias, J. L.; Schechter, R. S.; Wade, W. H.; *Soc. Pet. Eng. J.* **1976**, *16*, 351.

16. Holland, F. A.; Chapman, F. S.; *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks*, 1st ed., Van Nostrand Reinhold: New York, 1966.
17. Antón, R. E.; Andérez, J. M.; Bracho, C.; Vejar, F.; Salager, J. L. In *Interfacial Processes and Molecular Aggregation of Surfactants*; Narayanan, R., eds.; Springer: New York, 2008.
18. Miñana-Perez, M.; Jarry, P.; Pérez-Sánchez, M.; Ramirez-Gouveia, M.; Salager, J. L.; *J. Dispersion Sci. Technol.* **1986**, *7*, 331.
19. Koga, Y.; Westh, P.; Davies, J. V.; Miki, K.; Nishikawa, K.; Katayanagi, H.; *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8533.
20. Chai, J. L.; Sun, H.; Li, X. Q.; Chen, L. S.; Yang, B.; Wu, Y. T.; *J. Dispersion Sci. Technol.* **2012**, *33*, 1470.
21. Chai, J. L.; Zhao, J. R.; Gao, Y. H.; Yang, X. D.; Wu, C. J.; *Colloids Surf., A* **2007**, *302*, 31.
22. Márquez, N.; Bravo, B.; Chávez, G.; Ysambertt, F.; Salager, J. L. In *Topics in Colloidal Aggregation and Interfacial Phenomena*; Garcia-Sucre, M.; Lozsan, A.; Castellanos-Suarez, A.; Toro-Mendoza, J., eds.; Research Signpost: Indian, 2012, chap. 6.
23. Márquez, N.; Bravo, B.; Chávez, G.; Ysambertt, F.; Salager, J. L.; *Anal. Chem. Acta* **2002**, *452*, 129.
24. Graciaa, A.; Lachaise, J.; Cucuphat, C.; Bourrel, M.; Salager, J. L.; *Langmuir* **1993**, *9*, 3371.
25. Salager, J. L.; Graciaa, A.; Lachaise, J.; *J. Surfactants Deterg.* **1998**, *1*, 403.
26. Salager, J. L.; Marquez, N.; Anton, R. E.; Graciaa, A.; Lachaise, J.; *Langmuir* **1995**, *11*, 37.
27. Manable, M.; Koda, M.; Shirahama, K.; *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *77*, 189.
28. Baviere, M.; Schechter, R. S.; Wade, W. H.; *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *81*, 266.
29. Jiang, J.; Mei, Z.; Xu, J.; Sun, D.; *Colloids Surf., A* **2013**, *429*, 82.
30. Pierlot, Ch.; Poprawski, J.; Catte, M.; Salager, J. L.; Aubry, J. M.; *Polym. Int.* **2003**, *52*, 614.
31. Salager, J. L.; Forgiarini, A.; *Energy Fuels* **2012**, *26*, 4027.