

CUADERNO FIRP S210A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

FORMULACION

HLB, PIT, R de Winsor

Jean Louis SALAGER

**LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES
REOLOGIA Y PROCESOS**

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



Mérida-Venezuela
Versión # 2 (1998)

FORMULACION: HLB, PIT y R de WINSOR

Contenido

1. IMPORTANCIA DE LA FORMULACION	1
2. EL METODO HLB: BALANCE HIDROFILICO-LIPOFILICO.....	2
2.1. EL CONCEPTO HLB DE GRIFFIN.....	2
2.2. RELACION ENTRE HLB Y ESTRUCTURA	4
2.3. RELACION ENTRE HLB Y LAS PROPIEDADES.....	5
3. EL CONCEPTO PIT DE SHINODA	7
4. TEORIA DEL R DE WINSOR.....	8
4.1. RELACION R.....	8
4.2. COMPORTAMIENTO DE FASE SEGUN LA TEORIA DE WINSOR.....	10
4.3. TRANSICIONES DEL COMPORTAMIENTO DE FASE	12
REFERENCIAS.....	14

FORMULACION: HLB, PIT y R de WINSOR

1. IMPORTANCIA DE LA FORMULACION

Los sistemas surfactante-agua-aceite pueden presentarse bajo diferentes formas; pueden ser monofásicos como las soluciones micelares o las microemulsiones o polifásicas con la presencia de varias fases líquidas (macroemulsiones difásicas o polifásicas), y de mesofases como los cristales líquidos. En las microemulsiones es frecuente que una de las fases sea una solución micelar o una microemulsión.

La naturaleza del sistema depende de factores físicos, especialmente aquellos que han actuado durante su formación, así como de factores fisicoquímicos; la influencia de estos últimos corresponde al efecto de las variables de formulación, es decir de la naturaleza de las sustancias que conforman el sistema, y de sus respectivas concentraciones o proporciones; adicionalmente se considera la influencia de la temperatura, la que puede afectar notablemente las interacciones fisicoquímicas.

El problema de la formulación es extremadamente complejo por diversas razones: (1) la formulación de un sistema surfactante-agua-aceite no garantiza, de manera única, la obtención de un cierto tipo de emulsión. Es decir, que las operaciones sucesivas para preparar la emulsión pueden igualmente influenciar el tipo y las propiedades de la emulsión obtenida. (2) Se puede obtener resultados idénticos con sistemas diferentes y se sabe que ciertos tipos de efectos pueden compensarse con otros. (3) Las formulaciones que han sido un éxito desde el punto de vista comercial son en general extremadamente complejas y han sido obtenidas por tanteo. (4) La comprensión teórica se limita a algunos modelos que son muy simplificados para reflejar en general la realidad. Sin embargo, ellos pueden servir como guía cualitativa o aproximativa. (5) Las industrias que utilizan surfactantes lograron sus formulaciones a expensas de un trabajo laborioso de tanteos y, por consecuencia, la mayor parte del "saber hacer" no se ha publicado; la revisión de las patentes sobre los agentes emulsionantes basta para convencerse de eso.

Todo esto no significa que la formulación no es importante; los trabajos recientemente realizados en el Laboratorio FIRP muestran que ella puede ser determinante en ciertas condiciones. Es conveniente por tanto, analizar lo que se sabe sobre la influencia de la formulación recordando que:

(a) La formulación determina de manera única el comportamiento de fase del sistema, al igual que todas las propiedades al equilibrio, particularmente la adsorción a la interfase, la composición de las fases presentes, la tensión interfacial y/o superficial, etc. Estudios recientes realizados sobre los sistemas surfactante-agua-aceite, han permitido comprender mejor y cuantificar en parte esta influencia.

(b) Si bien es cierto que los procesos utilizados en la producción de sistemas fuera de equilibrio, como las macroemulsiones, pueden influenciar el resultado final, para una formulación dada el problema consiste en determinar cuando y como.

Se presentarán e interpretarán los resultados a partir de una fenomenología de carácter general, haciendo variar la formulación; las modificaciones eventuales a esta regla serán examinadas en función de los parámetros físicos y los métodos utilizados.

Primero se discutirán los diferentes modelos utilizados para dar cuenta de la influencia del surfactante a la interfase de un sistema disperso.

2. EL METODO HLB: BALANCE HIDROFILICO-LIPOFILICO

2.1. EL CONCEPTO HLB DE GRIFFIN

En 1949, Griffin notó que existía una relación entre la naturaleza de un surfactante y sus propiedades como agente tensoactivo y emulsionante. Introdujo el concepto de HLB (Balance Hidrofílico-Lipofílico) que, en esta época, revolucionó los métodos de formulación de las emulsiones y el manejo de los surfactantes (Griffin, 1949).

Treinta años más tarde, este concepto ingenioso continúa utilizándose, y a pesar de las imprecisiones, se le puede considerar como el medio más difundido para caracterizar un surfactante. Becher y Griffin (1970, 1974) recopilaron varios centenares de artículos que se refieren al HLB.

El concepto HLB se basa en un método experimental que consiste en atribuir un cierto número HLB a los agentes emulsionantes a partir de datos relativos a la estabilidad de una emulsión. Este número HLB representa implícitamente varios parámetros y da cuenta del balance hidrofílico-lipofílico del sistema.

Griffin utilizó este procedimiento para emulsionar un aceite dado en el agua. (1) Escogió dos surfactantes de referencia, el ácido oleico y el oleato de potasio, para los cuales los números HLB fijados arbitrariamente fueron 1 y 20. Todos los otros números HLB se derivaron de estos dos estándares primarios. Se puede, sin embargo, comentar que en realidad estos números de 1 y 20 no se fijaron de manera absolutamente arbitraria, pues Griffin tomó como HLB de un surfactante etoxilado la quinta parte de su proporción en peso de óxido de etileno; sin embargo, y por razones comerciales, él ocultó este hecho y presentó el concepto de manera axiomática. (2) En seguida se supone que los dos surfactantes utilizados como referencia primaria, como cualquier otro surfactante, pueden mezclarse siguiendo una regla lineal basada en las fracciones en peso:

$$HLB_M = x_1 HLB_1 + x_2 HLB_2$$

donde HLB_1 y HLB_2 son los números HLB de los surfactantes 1 y 2, x_1 y x_2 sus fracciones en peso en la mezcla y HLB_M , el HLB de la mezcla de surfactantes.

Variando las fracciones "x", se puede obtener una serie continua de HLB entre los valores extremos. La regla de mezcla permite, igualmente, extender la escala fuera de los límites 1-20 que corresponden a los dos surfactantes de referencia.

Con el aceite dado y una serie de mezclas de surfactantes, se preparan emulsiones y se observa la estabilidad de éstas en función del HLB de la mezcla de surfactantes

(figura 1). El HLB que corresponde al máximo de estabilidad de una emulsión O/W se llama el HLB requerido del aceite; éste HLB requerido es una propiedad del aceite, y por tanto, se le supone independiente del surfactante utilizado en la mezcla.

Utilizando este aceite (de HLB requerido conocido), uno de los surfactantes de base (de HLB_1 conocido) y algún otro surfactante (de HLB_x desconocido), se preparan una serie de emulsiones y se obtiene el máximo de estabilidad para una cierta mezcla x_1 , x_x , tal que:

$$HLB_{req} = x_1 HLB_1 + x_x HLB_x$$

Esto permite calcular el HLB_x . Se puede por tanto, determinar experimentalmente el HLB requerido por los aceites y el HLB de un surfactante.

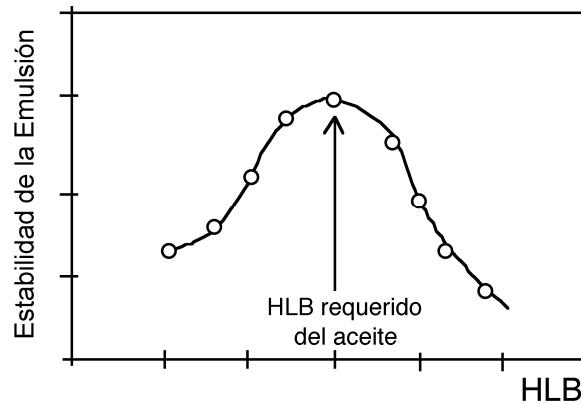


Figura 1. Estabilidad de una emulsión O/W en función del HLB de la mezcla de surfactantes utilizada.

La experiencia muestra que estos métodos son consistentes entre ellos, es decir que tanto la regla de mezcla lineal, como la invariabilidad del HLB requerido del aceite, se obtienen con una precisión de más o menos una unidad en la gran mayoría de los casos para un HLB comprendido entre 4 y 14. Sin embargo para valores de HLB superiores a 14, la regla de mezcla presenta una tendencia no lineal.

El concepto de HLB es esencialmente fisicoquímico, en el sentido que él indica un balance entre las tendencias hidrofílicas y lipofílicas del emulsionante. Si se estudia la estabilidad de algunas emulsiones preparadas con un aceite idéntico y dos series de surfactantes diferentes, se observará el máximo de estabilidad para un mismo valor de HLB en las dos series (el HLB_{req} del aceite). Sin embargo, el valor absoluto de la estabilidad puede ser considerablemente diferente de una serie a la otra. En general, se observa que la estabilidad absoluta de las emulsiones es superior para mezcla de surfactantes diferentes, que para surfactantes puros o mezclas de surfactantes de HLB vecinos.

El concepto de HLB/HLB_{req} reduce la complejidad de la formulación fisicoquímica de las emulsiones a dos números y es ésta simplicidad que constituye el éxito. Sin embargo, se debe notar que la utilización de la escala HLB presenta falta de precisión en muchos casos; esta falta de precisión se debe a que el HLB no tiene en cuenta el efecto de muchas variables sobre la fisicoquímica del sistema, tales como: la concentración del surfactante, la presencia de alcohol y de electrólitos, y la temperatura.

El concepto de HLB se basa en la máxima estabilidad de emulsiones O/W. Es perfectamente posible extender su utilización en las emulsiones W/O, pero esto no tiene interés alguno ya que se ha encontrado que el HLB requerido de prácticamente todos los aceites para obtener emulsiones W/O se sitúa entre 4 y 6. Con una precisión de más o menos una unidad, esto significa que todos los aceites tienen un HLB requerido de 5. Esta falta de sensibilidad, que limita considerablemente la aplicación del HLB a las emulsiones W/O, se debe esencialmente a la compresión de la escala HLB en esta zona; en otras palabras, un cambio de HLB de 4 a 5 es mucho más importante que un cambio de HLB de 14 a 15.

A pesar de estas limitaciones y de su carácter empírico, es cierto que el concepto de HLB es extremadamente útil; su generalidad, teniendo en cuenta ciertas aproximaciones, indica que él posee una significación fundamental; aunque varias tentativas no hayan tenido éxito, su relación con muchos modelos recientes tiende a darle una base teórica más sólida (Becher; 1986, 1988).

2.2. RELACION ENTRE HLB Y ESTRUCTURA

El método experimental de determinación del HLB por medio de la observación del máximo de estabilidad puede ser relativamente impreciso si el máximo no está muy definido, y por otra parte, esto exige un trabajo experimental considerable.

Griffin (1954, 1955) notó que para ciertos tipos de surfactantes, el valor experimental del HLB está relacionado a la fórmula química del surfactante.

Para los ésteres de ácidos grasos y polioles, Griffin propuso la relación siguiente:

$$HLB = (E + P) / 5$$

donde E y P son los porcentajes en peso, respectivamente de óxido de etileno y de polioliol (glicerol, sorbitol). Para los productos obtenidos por condensación de óxido de etileno sobre un alcohol graso ó un fenol, la relación anterior se simplifica a:

$$HLB = E / 5$$

Esta relación conduce a resultados relativamente precisos para alquil-fenoles y alcoholes lineales polietoxilados, del hecho probablemente que justamente, estos surfactantes figuran al origen de la escala HLB

Sin embargo, estas relaciones no se aplican a surfactantes noiónicos que contienen óxido de propileno y de butileno, nitrógeno o azufre. Ellas no se aplican tampoco a los surfactantes iónicos.

Griffin (1954) y Becher (1957,1967b), presentan tablas de HLB calculado y medido. Se encontrarán otros datos en las ediciones anuales del Catálogo de Mc Cutcheon (Anual). La tabla 1 presenta algunos valores para surfactantes muy utilizados.

TABLA 1. HLB de algunos surfactantes

Nombre	Surfactante	HLB
Span 85	Trioleato de sorbitol (NI)	1,8
Span 65	Triestearato de sorbitol (NI)	2,1
Span 80	Monooleato de sorbitol (NI)	4,3
Span 60	Monoestearato de sorbitol (NI)	4,7
Span 40	Monopalmitato de sorbitol (NI)	6,7
Span 20	Monolaurato de sorbitol (NI)	8,6
Tween 81	Igual al Span 80 con poli-EO (NI)	10,0
Tween 65	Igual al Span 65 con poli-EO (NI)	10,5
Tween 21	Igual al Span 20 con poli-EO (NI)	13,3
Tween 60	Igual al Span 60 con poli-EO (NI)	14,9
Tween 80	Igual al Span 80 con poli-EO (NI)	15,0
Tween 40	Igual al Span 40 con poli-EO (NI)	15,6
Tween 20	Igual al Span 20 con poli-EO (NI)	16,7
Triton X-15	Octil-fenol-1,5 EO (NI)	3,6
Triton X-35	Octil-fenol-3,5 EO (NI)	7,8
Triton X-45	Octil-fenol-4,5 EO (NI)	10,4
Triton X-114	Octil-fenol-7,5 EO (NI)	12,4
Sipex SB	Dodecil sulfato de sodio (Al)	40,0
Sipon L-22	Dodecil sulfato de amonio (Al)	31,0
Sipon LT6	Dodecil sulfato de trietanolamina (Al)	34,0
Neodol 25-7	Alcohol primario (C12-15) poli-EO (NI)	12,0

El hecho de que se haya encontrado una relación entre la estructura del surfactante y su HLB, unido a la regla de mezcla aproximadamente lineal, condujo a Davies (1957) a dividir el HLB en contribuciones aditivas, cada una correspondiente a una parte de la molécula.

$$\text{HLB} = 7 + \text{contribución de grupos hidrofílicos} - \text{contribución de grupos lipofílicos}$$

donde las contribuciones de los grupos hidrofílicos y lipofílicos son las siguientes:

Grupos hidrofílicos

-SO ₄ Na	38.7	Ester libre	2.4
-COOK	21.1	-COOH	2.1
-COONa	19.1	-OH libre	1.9
-N< (amina terciaria)	9.4	-O-	1.3
-Ester (sorbitán)	6.8	-OH (sorbitán)	0.5
-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	0.33	-CH ₂ -CH(CH ₃)-O-	0.15

Grupos lipofílicos >CH-, -CH₂-, -CH₃, =CH- 0.475 por átomo de carbono

En numerosos casos, este método ingenioso proporciona aproximaciones más o menos aceptables; sin embargo no toma en cuenta el hecho de que adicionar un grupo óxido de etileno a una cadena de 4 grupos es un cambio relativamente más importante que adicionar un grupo a una cadena de 40. Aquí, se vuelve a encontrar el problema de la no linealidad del HLB.

Lin (1980) presentó las siguientes correlaciones para surfactantes aniónicos, las cuales son más precisas que las estimaciones de Davies. R_n representa un grupo alquilo lineal con "n" grupos metilo o metileno.

R_n COOK	$HLB = 28.1 - 0.475 n$
R_n COONa	$HLB = 26.1 - 0.475 n$
R_n OSO ₃ Na	$HLB = 45.7 - 0.475 n$
R_n SO ₃ Na	$HLB = 18.0 - 0.475 n$

Muchos autores han propuesto otras correlaciones (Schick, 1967; Rosen, 1968; Becher, 1957).

2.3. RELACION ENTRE HLB Y LAS PROPIEDADES

Las numerosas relaciones que se han propuesto para relacionar el HLB de un surfactante a sus propiedades tienden a indicar que el HLB tiene una significación fundamental escondida. Sin embargo existen ciertos límites en la utilización de estas relaciones, ya que estas relaciones se cumplen perfectamente para una familia de surfactantes (variando la longitud de la cadena hidrofílica polióxido de etileno o de la cadena lipofílica), pero ellas presentan incoherencias cuando se realizan comparaciones entre familias.

El interés de estas relaciones es que estas propiedades pueden relacionarse con ciertos conceptos fundamentales. Rosen (1978) y Becher (1967a) mencionan numerosas referencias que muestran que el logaritmo de la concentración micelar crítica (CMC) de un surfactante varía de manera lineal con: (1) el número de grupos metileno de la parte lipofílica para un grupo hidrofílico dado. (2) El número de grupos óxido de etileno EON de la parte hidrofílica para un grupo lipofílico dado.

Estas relaciones experimentales tienen un soporte fundamental que proviene de la termodinámica de micelización (Hall & Pethica, 1967):

$$CMC = \text{constante} \exp(-n\Delta G/RT)$$

donde "n" es el número de grupos metileno y ΔG la energía de libre de transferencia de un grupo $-CH_2-$ desde la solución hasta el interior de la micela.

Crook et al. (1963) encontraron que existe una relación lineal entre el logaritmo de la CMC y la fracción en peso de óxido de etileno, es decir igualmente con el HLB. Un resultado tal está de acuerdo con las relaciones anteriores sólo si se considera que la relación hiperbólica entre EON y HLB es aproximadamente lineal en un cierto intervalo (Becher, 1967a, 1983). Sin embargo es necesario decir aquí que la CMC varía también con la temperatura, la concentración de electrolitos y aditivos como los alcoholes (Rosen, 1978), variaciones que no son consideradas por el concepto HLB.

Se han desarrollado numerosas relaciones entre el HLB y las propiedades de los sistemas surfactante-agua-aceite, utilizándolas para determinar el HLB (Becher, 1957, 1983; Schick, 1967; Rosen, 1978; Linfield, 1976; Jungermann, 1973; Schwartz et al., 1977; Shinoda, 1967; Osipow, 1977).

3. EL CONCEPTO PIT DE SHINODA

Las propiedades de las soluciones de surfactantes, en particular las que tiene relación con la solubilización, varían con la temperatura (Shinoda, 1967 ; Rosen, 1978 ; Overbeek, 1974).

Para los surfactantes iónicos, la concentración de surfactante solubilizado en el agua en equilibrio con un precipitado sólido aumenta lentamente con la temperatura hasta un cierto valor, llamado temperatura de Kraft, a partir de la cual la solubilización se produce en forma de micelas, y aumenta considerablemente. Para los surfactantes iónicos, un aumento de la temperatura tiende a aumentar el carácter hidrofílico del surfactante. En términos del HLB, se puede decir que el HLB del surfactante iónico aumenta con la temperatura.

Los surfactantes noiónicos, particularmente los polietoxilados, muestran un comportamiento inverso. En efecto, la solubilización en el agua está asegurada por la solvatación de los grupos óxido de etileno, y un aumento de la temperatura inhibe los enlaces por puente de hidrógeno y disminuye la solvatación. En consecuencia, el carácter lipofílico de los surfactantes noiónicos aumenta con la temperatura.

Cuando se calienta una solución acuosa de surfactante noiónico, se llega a una temperatura llamada punto de turbidez (Shinoda, 1967), a la cual el sistema se vuelve turbio; se forma un sistema difásico compuesto de una solución acuosa saturada de surfactante, y una fase surfactante saturada de agua. En el caso de los surfactantes noiónicos, el HLB tiende por tanto a disminuir cuando la temperatura aumenta.

En consecuencia, es posible que una variación de temperatura pueda cambiar el HLB de un surfactante de un valor que corresponde a una emulsión O/W a un valor que corresponde a una emulsión W/O. Tal posibilidad muestra que el HLB no es una característica del surfactante cuando varía la temperatura, lo que limita su aplicación (Shinoda, 1968a).

Al tener una fase acuosa y una fase aceite presentes simultáneamente se observa que a una cierta temperatura el comportamiento de fase sufre una transición (*ver*

sección 4.3), y que, en efecto, el tipo de emulsión cambia (Shinoda & Saito, 1967; Saito & Shinoda, 1968). Esta temperatura se ha llamado temperatura de inversión de fase "PIT" (Phase Inversion Temperature). Como se discutirá más adelante, la PIT corresponde aproximadamente al punto donde la afinidad del surfactante es la misma por las dos fases; en artículos recientes, Shinoda y sus colaboradores (Kunieda y Shinoda, 1982) utilizan el término "temperatura HLB" para la temperatura en la cual las tendencias hidrofílicas y lipofílicas del surfactante se equilibran; si bien es cierto que ésta terminología se utiliza para poner el acento sobre la equivalencia entre la PIT y el concepto de HLB, se debe, sin embargo, notar que existe una cierta confusión en la utilización de la "B" para "Balance" por una parte y "Equilibrado" (balanceado) por la otra.

La PIT sigue la misma regla que el HLB y está en relación con el punto de turbidez (Arai & Shinoda, 1964, 1967). El concepto de PIT se ha utilizado para preparar emulsiones (Shinoda & Saito, 1969).

La correlación entre la PIT y el HLB (Arai et Shinoda, 1967), no es perfecta ya que se debe tener en cuenta el hecho que el primer concepto representa una medida experimental del comportamiento del surfactante dentro de un cierto ambiente fisicoquímico, mientras que el segundo es un concepto axiomático y no tiene en cuenta este ambiente.

Más adelante se presentará un concepto que tiene las ventajas de la PIT y del HLB sin tener sus inconvenientes.

4. TEORIA R DE WINSOR

4.1. RELACION R

Para caracterizar el comportamiento de un anfífilo, Winsor (1954) propuso la noción de energía de interacción del surfactante con el agua y el aceite; así, él estableció una relación cuantitativa entre el tipo de sistema observado y la afinidad relativa del surfactante por la fases agua y aceite.

Las energías puestas en juego son del tipo electrostáticas. Las primeras (hidrofílicas) se deben a las cargas de los iones y a la presencia de dipolos permanentes, como en el caso de los enlaces por puente de hidrógeno. Las segundas (lipofílicas) se deben al movimiento de los electrones en las moléculas y se conocen como fuerzas de dispersión o fuerzas de London.

Para modelar este concepto, Winsor introdujo la relación "R" de las energías de interacción por unidad de área interfacial, entre el anfífilo y el aceite por un lado y el anfífilo y el agua por el otro.

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}}$$

donde los símbolos utilizados por Winsor representan:

C : interfase formada por el surfactante y eventualmente por algunas moléculas de cosurfactante (alcohol).

O : fase aceite que puede contener eventualmente una fracción de cosurfactante.

W : fase acuosa que puede contener sales minerales y una fracción de cosurfactante..

Winsor (1954) define las energías de interacción entre entre dos especies moleculares X e Y como la suma de las interacciones hidrofílicas (H) y lipofílicas (L):

$$A_{XY} = A_{LXY} + A_{HXY}$$

donde A_{LXY} representa las interacciones entre las partes lipofílicas y A_{HXY} representa las interacciones de tipo polar, particularmente las que se deben al enlace por puente de hidrógeno (A_{LXY} y A_{HXY} dependen de la naturaleza de las moléculas X e Y, de sus concentraciones y de la temperatura).

La miscibilidad o inmiscibilidad de dos sustancias O y W dependen de dos tipos de interacciones:

- Las que se oponen a la miscibilidad (favoreciendo la separación) :

$$A_{OO} = A_{LOO} + A_{HOO}$$

$$A_{WW} = A_{LWW} + A_{HWW}$$

- Las que se oponen a la inmiscibilidad (oponiéndose a la separación) :

$$A_{OW} = A_{LOW} + A_{HOW}$$

Se notará que en general A_{HWW} es 3 a 4 veces más grande que A_{LWW} para el agua (W), y que para los hidrocarburos (O) A_{HOO} y A_{HOW} son igualmente despreciables.

Para una solución de concentración dada (es decir con distancias intermoleculares dadas), A_{LOO} aumenta con el cuadrado del peso molecular de O, mientras que A_{LOW} crece linealmente con el peso molecular de O.

La inmiscibilidad del agua con un hidrocarburo proviene del hecho que las interacciones entre las moléculas de una misma especie (O-O ó W-W) son muy superiores a las interacciones entre las moléculas de especies diferentes (O-W).

Cerremos este paréntesis y volvamos al R de Winsor para sistemas conteniendo una interfase C (principalmente surfactante), una fase acuosa W (principalmente agua), y una fase aceite O (principalmente aceite).

$$R = A_{CO} / A_{CW}$$

donde A_{CO} es la energía de interacción por unidad de área interfacial, entre la interfase y las moléculas no polares de la fase aceite; y A_{CW} la energía de interacción por unidad de área interfacial, entre la interfase y las moléculas de agua de la fase acuosa.

Hartley sugirió una relación R modificada que tiene en cuenta las interacciones de las moléculas de agua entre ellas y de las moléculas de aceite entre ellas.

$$R = (A_{CO} - A_{OO}) / (A_{CW} - A_{WW})$$

donde A_{OO} es la energía de interacción entre las moléculas de aceite y A_{WW} la energía de interacción entre las moléculas de agua.

Separando las interacciones moleculares en interacción hidrofílica e interacción lipofílica:

$$\begin{aligned} A_{CO} &\cong A_{LCO} + A_{HCO} \\ A_{CW} &\cong A_{LCW} + A_{HCW} \\ A_{OO} &\cong A_{LOO} + A_{HOO} \cong A_{LOO} \\ A_{WW} &\cong A_{LWW} + A_{HWW} \cong A_{HWW} \end{aligned}$$

Beerbower et Hill (1971, 1972) propusieron tomar en cuenta igualmente las interacciones de las moléculas de surfactante entre ellas:

$$A_{CC} = A_{LCC} + A_{HCC}$$

o con una denominación más simple:

$$A_{CC} = A_{LL} + A_{HH}$$

A_{LL} : Interacción entre las cadenas lipofílicas del surfactante.

A_{HH} : Interacción entre los grupos hidrofílicos del surfactante.

La relación de Winsor modificada puede escribirse como el cociente de las interacciones netas entre el surfactante y el aceite de un lado y del otro lado de las interacciones netas entre el surfactante y el agua (figura 2).

$$R = (A_{CO} - \frac{1}{2}A_{OO} - \frac{1}{2}A_{LL}) / (A_{CW} - \frac{1}{2}A_{WW} - \frac{1}{2}A_{HH})$$

Donde se coloca un término $\frac{1}{2}$ porque las interacciones correspondientes son entre dos moléculas de aceite, de agua o de surfactante.

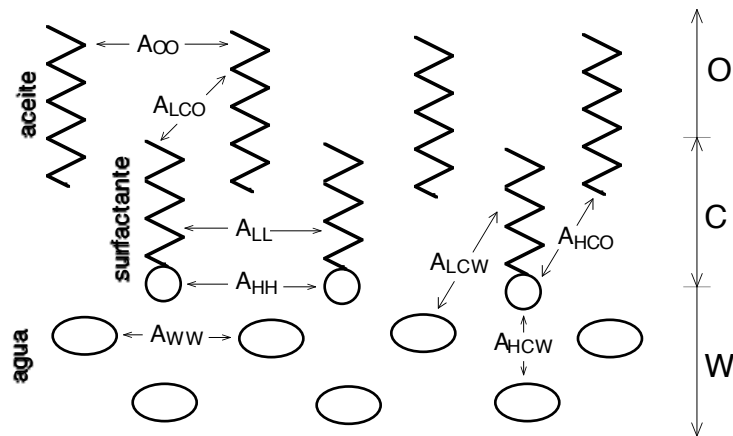


Figura 2. Diferentes interacciones moleculares involucradas en el "R" de Winsor.

4.2. COMPORTAMIENTO DE FASE SEGUN LA TEORIA DE WINSOR

Según la teoría de Winsor, la estructura de una fase que contiene un surfactante, agua y aceite varía con el valor de R.

Si $R < 1$, las interacciones hidrofílicas son las más fuertes, y a la interfase hay más penetración del solvente del lado de la "cabeza polar" del surfactante, lo que produce una curvatura y una micela de tipo S_1 (figura 3).

En presencia de una gran cantidad de aceite, las micelas S_1 no pueden solubilizar éste, por tanto el sistema se separa en dos fases; una fase acuosa compuesta de una solución micelar o de una microemulsión tipo S_1 , y de una fase exceso de aceite. Tales sistemas corresponden a la zona difásica del diagrama ternario de tipo I de Winsor (lo cual se discute en el cuaderno FIRP 220). Se utiliza el símbolo mnemotécnico $\underline{2}$ para indicar que se trata de un sistema difásico donde el surfactante se encuentra en la fase inferior, acuosa.

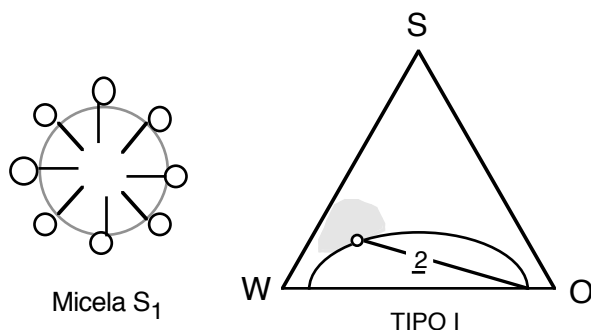


Figura 3. Micela de tipo S_1 y zona (en gris) del diagrama ternario en la cual ella aparece.

Si $R > 1$, las interacciones lipofílicas son las más fuertes y la interfase se curva en sentido contrario, produciendo una micela inversa de tipo S_2 (figura 4).

En presencia de una gran cantidad de agua, se forma un sistema difásico compuesto por una solución micelar o una microemulsión inversa de tipo S_2 , y una fase en exceso de agua. Este caso es el inverso al anterior y corresponde a un comportamiento difásico $\bar{2}$ en un diagrama ternario de Winsor de tipo II.

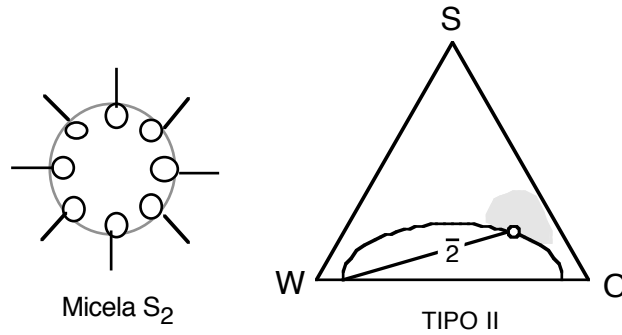


Figura 4 : Micela de tipo S_2 y zona (en gris) del diagrama ternario en la cual ella aparece.

Es conveniente recordar que Winsor menciona que en su modelo, "R" no presenta un valor uniforme en un sistema dado, sino que al contrario se debe considerar como un valor promedio que corresponde a la estructura dominante S_1 ó S_2 .

Cuando $R = 1$, las tendencias hidrofílicas y lipofílicas se equilibran, y se obtiene el caso III de Winsor con dos tipos de estructuras posibles (figura 5).

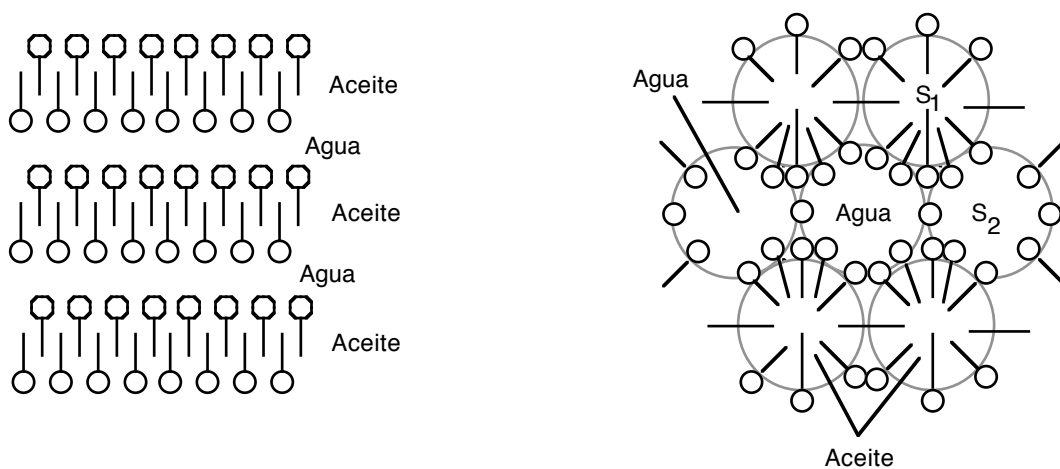


Figura 5. Estructuras propuestas por Winsor (1954) para el caso $R = 1$
Estructura laminar plana (a) y estructura flexible S_1/S_2 (b).

(a) Una estructura laminar plana, o de micelas cilíndricas, que incorpora alternativamente agua y aceite. Estas estructuras son generalmente rígidas y producen sistemas viscosos no newtonianos, geles o cristales líquidos y presentan frecuentemente propiedades ópticas particulares como la birefringencia.

(b) Una estructura fluctuante conteniendo, con la misma probabilidad, estructuras locales que se asemejan a las micelas S_1 et S_2 . En un momento determinado la membrana de surfactante se deforma para encerrar el aceite (S_1), mientras que lo contrario puede producirse al lado.

Esta estructura es compatible con los resultados experimentales que conciernen a las microemulsiones de los sistemas trifásicos: tensión interfacial ultrabaja y alta solubilización, por tanto una mayor "flexibilidad" y posibilidad de fluctuación. Tal estructura es igualmente compatible con la noción de bicontinuidad desarrollada recientemente por Scriven (1976, 1977).

4.3. TRANSICIONES DEL COMPORTAMIENTO DE FASE

El cambio del comportamiento de fase, es decir el cambio del valor de R, puede ser producido por una modificación de los valores relativos de las interacciones lipofílica e hidrofílica.

En otro cuaderno, se definió el concepto de formulación óptima para un barrido unidimensional de naturaleza de uno de los componentes; la experiencia muestra que, cambiando una de las variables de formulación, pueden producirse las transiciones $\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$ (en términos de diagramas $I \rightarrow III \rightarrow II$) o viceversa, y que la formulación óptima (3 ó III) corresponde a un equilibrio de afinidad del surfactante por las fases agua y aceite.

En la terminología de Winsor, la formulación óptima corresponde a un valor unitario de R, por tanto se pueden seguir las transiciones del comportamiento de fase por medio de esta relación.

Bourrel et Chambu (1982a, b) propusieron la tabla 2 adjunta que explica el efecto de las diferentes variables sobre R, y por tanto sobre el comportamiento de fase

$$\begin{array}{ll} R > 1 \rightarrow R < 1 & \text{Transición II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{I} \\ R < 1 \rightarrow R > 1 & \text{Transición I} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II} \end{array}$$

El modelo de Winsor es muy satisfactorio para explicar cualitativamente el comportamiento de fase de los sistemas ternarios anfífilo-agua-aceite. Sin embargo, su interés está considerablemente limitado por la dificultad de expresar cuantitativamente las diferentes energías de interacción.

TABLA 2. Transiciones del comportamiento de fase
(Bourrel & Chambu, 1982a)

Factor de cambio	Efecto	R	Tipo de Transición
(1) Aumento de la lipofilicidad de C - aumento de la longitud de la "cola" - cambio $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ - Aumento de ramificación de la "cola"	A_{LCO}^+ A_{HCW}^- A_{LCO}^+ y A_{LL}^-	+	I → III → II
(2) Adición de sal a la fase acuosa	A_{HCW}^- A_{HH}^+	+	I → III → II
(3) Adición al agua de una sustancia orgánica hidrosoluble pero de carácter lipofílico (alcohol por ejemplo)	A_{LCW}^+	-	II → III → I
(4) Adición al aceite de una sustancia liposoluble pero de carácter polar (alcohol)	A_{HCO}^+	+	I → III → II
(5) Adición de un cosurfactante lipofílico (hexanol, surfactante de alto peso molecular)	A_{HCW}^- A_{LCO}^+	+	I → III → II
(6) Adición de un cosurfactante hidrofílico (alcohol liviano, surfactante muy hidrofílico)	A_{LCO}^- A_{HCW}^+	-	II → III → I
(7) Aumento del peso molecular del aceite (Aumento de EACN)	A_{OO}^+ A_{LCO}^-	-	II → III → I
(8) Reducción de la relación agua/aceite	A_{CW}^-	+	I → III → II
(9) Adición de una aceite con características más polares, más aromáticas	A_{LCW}^+ A_{OO}^-	+	I → III → II

NOTA : La adición de un alcohol produce los efectos (3) y (4); el efecto resultante depende por tanto de la propiedad dominante del alcohol

NOTA : El efecto se indica (+) si la cantidad aumenta, y por (-) si la cantidad disminuye.

REFERENCIAS

- ARAI H., & SHINODA K. (1967), *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 396.
- BECHER P. (1957), "Emulsions: Theory and Practice", Reinhold, Reprint 2° Ed., R. Krieger Pub. 1977.
- BECHER P. (1967a), en "Non-Ionic Surfactants", M. J. Schick Ed., Ch. 15, Marcel Dekker.
- BECHER P. (1967b), en "Non-Ionic Surfactants", M. J. Schick Ed., Ch. 18, Marcel Dekker.
- BECHER P., & GRIFFIN W. C. (1970), "HLB: a Bibliography 1949-1969", Atlas Chemical Industries.
- BECHER P., & GRIFFIN W. C. (1974), *Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North Am. Ed., 227.
- BECHER P. (1982), "HLB - An Overview", *Int. Symposium on Surfactants in Solution*, Lund, Suecia, Julio.
- BECHER P., Ed., (1986, 1988), *Encyclopedia of Emulsion Technology*, vol 1-3, Marcel Dekker, New York
- BEERBOWER A., & HILL M. (1971), en "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers", 223, Allured Pub.
- BEERBOWER A., & HILL M. (1972), *Am. Cosmetics and Perfumery*, **87**, 85.
- BOURREL M., & CHAMBU C., (1982a), Paper SPE 10676, 3rd Joint SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa.
- BOURREL M., & CHAMBU C., (1982b), *Colloque Européen Récupération Assistée du Pétrole*, París, noviembre, Technip
- CROOKE E. H., FORDYCE D. B., & TREBBI G. F. (1963), *J. Phys. Chem.*, **67**, 1987.
- DAVIES J. T. (1957), *Proc. 2nd Int. Cong. Surface Activity*, vol I, 426, Londres.
- DAVIES J. T., & HAYDON D. A. (1957), *Proc. 2nd Int. Cong. Surface Activity*, Vol. I, 417, Londres.
- GRIFFIN W. C. (1949), *J. Soc. Cosm. Chem.*, **1**, 311.
- GRIFFIN W. C. (1954), *J. Soc. Cosm. Chem.*, **5**, 249.
- GRIFFIN W. C. (1956), *Official Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs*, **28**, 446.
- HALL D.G., & PETHICA B.S. (1967), en "Nonionic Surfactants", Schick M.J., Ed., Marcel Dekker, 516.
- JUNGERMANN E. Ed. (1973), "Cationic Surfactants", Marcel Dekker.
- KUNIEDA H., & SHINODA K. (1982), *J. Dispersion Sci. & Techn.*, **3**, 233.
- LIN I. (1980), *Tenside Detergents*, **17**, 119.
- LINFIELD W.M. Ed. (1976), "Anionic Surfactants", 2 vol., Marcel Dekker.
- PRAUSNITZ J. M. (1969), "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice Hall pp. 269-278.
- ROSEN M. J. (1978), "Surfactants and Interfacial Phenomena", J. Wiley.
- ROSEN M. J., & HUA X. Y. (1982), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **59** (12) 168.
- SAITO H., & SHINODA K. (1967), *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 10.
- SCHICK M. J., Ed. (1967), "Nonionic Surfactants", Marcel Dekker.
- SCHWARTZ A. M., PERRY J. W., & BERCH J., "Surface Active Agents and Detergents", vol. 2, R. Krieger Pub.
- SCRIVEN L. E. (1976), *Nature*, **263**, 123.
- SCRIVEN L. E. (1977), en "Micellization, Solubilization, and Microemulsion", K. Mittal, Ed., Plenum Press, p. 877.
- SHINODA K. (1967b), *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4.
- SHINODA K. (1968), *Proc. Int. Congr. Surface Activity 5th*, vol. 3, 275, Barcelona.
- SHINODA K., & SAITO H. (1968), *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70.
- SHINODA K., & SAITO H. (1969), *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258.
- WINSOR P. A. (1954), "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds", Butterworths.

Texto: Formulación:HLB,PIT y R de Winsor
Autores: Jean-Louis Salager y Raquel Antón
Referencia: Cuaderno FIRP S210A
Versión # 2 (1998)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadenos FIRP está destinados a docentes y estudiantes. Pueden reproducirse libremente solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del autor o del editor (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
e-mail: firp@ula.ve
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
www.firp.ula.ve