

CUADERNO FIRP S220A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

Comportamiento de Fase de los Sistemas Surfactante-Agua-Aceite DIAGRAMAS y BARRIDOS

Jean Louis SALAGER y Raquel ANTON

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

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



Mérida-Venezuela
Versión # 1 (1991)

COMPORTAMIENTO DE FASE DE LOS SISTEMAS SURFACTANTE-AGUA-ACEITE

DIAGRAMAS Y BARRIDOS

Contenido

1. INTRODUCCION	1
2. DIAGRAMAS TERNARIOS	2
2.1. REPRESENTACION TRIANGULAR	2
2.2. DIAGRAMAS (TERNARIOS) DE WINSOR	2
3. ESTUDIO DE UN SISTEMA TERNARIO	6
3.1. VARIABLES UTILIZADAS	6
3.2. BARRIDO DE COMPOSICION	7
3.3. BARRIDO DE NATURALEZA DE UN COMPONENTE	8
4. DIAGRAMAS PSEUDO-TERNARIOS Y CUATERNARIOS	10
4.1. APROXIMACION POR PSEUDO-COMPONENTES	10
4.2. EL PROBLEMA DE LOS ALCOHOLES	10
4.3. PSEUDO-COMPONENTES OPTIMIZADOS	12
5. LOS DIAGRAMAS DE FASES REALES	13
5.1. DIAGRAMA PSEUDO-TERNARIO S, A, W+O (W/O Cste).....	13
5.2. RELACION ENTRE LOS DIAGRAMAS REALES Y LOS DE WINSOR.....	13

COMPORTAMIENTO DE FASE DE LOS SISTEMAS SURFACTANTE-AGUA-ACEITE DIAGRAMAS Y BARRIDOS

1. INTRODUCCION

Los sistemas surfactante-agua-aceite y aquellos en los cuales se incluye un cuarto componente como un alcohol, se utilizan en numerosas aplicaciones, desde la industria petrolera hasta la preparación de productos farmacéuticos o alimenticios. En muchos casos es de primera importancia determinar el comportamiento de fase del sistema considerado.

Se entiende por comportamiento de fase la descripción del número de fases que presenta el sistema al equilibrio.

Los casos más interesantes son: (1) El comportamiento monofásico, situación en la cual se obtiene la solubilidad total de todos los componentes, a menudo, en forma de microemulsión. (2) El comportamiento bifásico, en el cual se obtiene un equilibrio entre una fase acuosa y una fase orgánica (aceite) situación que en general produce una emulsión cuando se agita el sistema. (3) El comportamiento trifásico que aparece en un caso particular extremadamente importante, que corresponde a la formulación óptima.

Para un sistema dado de componentes, el comportamiento de fase depende de la composición, es decir de la proporción de los diferentes componentes del sistema. Se deberá entonces representar el comportamiento de fase en función de la composición del sistema, en general sobre un diagrama ternario o cuaternario.

Se buscarán en particular las fronteras entre un comportamiento de fase y otro. Cuando se cambia la naturaleza de uno de los componentes, estas fronteras tienden a variar y a veces el diagrama cambia de aspecto. Es necesario por tanto estudiar el cambio de aspecto de los diagramas, a veces de manera simplificada a través de la variación del comportamiento de fase en un punto del diagrama en función de la variable estudiada.

En efecto, se debe enfrentar en general el problema de la representación de un efecto que pone en juego a más de tres variables. Si estas tres variables están relacionadas entre ellas y que solamente hayan dos independientes, se podrán representar los efectos sobre un diagrama ternario plano. Este es el caso del comportamiento de fase de un sistema ternario.

Si el sistema posee cuatro componentes donde las concentraciones están relacionadas (por ejemplo, masa total constante) es necesario realizar, entonces, una representación cuaternaria tridimensional, lo que implica muchos más dificultades.

Si se quiere mostrar la evolución del diagrama en función de una variable (temperatura, presión, naturaleza de un componente) es necesario en principio, presentar una serie de diagramas, es decir aumentar la dimensión de la representación (por ejemplo, de dos dimensiones a tres). Se tiene entonces interés en disminuir la dimensión del diagrama original, de manera que la adición de la nueva variable no impida una representación plana.

En este cuaderno se discutirán los diversos tipos de representación del comportamiento de fase (diagramas ternarios y cuaternarios) al igual que las representaciones utilizadas para dar cuenta del efecto de la variación sistemática de ciertas variables (barridos) sobre el comportamiento de fase.

2. DIAGRAMAS TERNARIOS

2.1. REPRESENTACION TRIANGULAR

El comportamiento de fase de los sistemas ternarios se puede representar a temperatura y presión constantes, sobre un diagrama ternario clásico del tipo que se utiliza para describir los procesos de destilación y de extracción líquido-líquido (Treybal, 1951; Van Winkle, 1967).

La representación ternaria se realiza sobre un triángulo equilátero, utilizando el hecho que la suma de las tres alturas formadas desde un punto interior es constante. Se refiere la composición del sistema en relación a una propiedad que se conserva globalmente; en general, se utilizan las fracciones molares o los porcentajes en peso para representar las diferentes concentraciones.

La concentración de un componente C en un sistema ternario representado por un punto S del diagrama triangular equilátero es entonces proporcional a la altura que une el punto S al lado opuesto del vértice que representa el componente C.

La figura 1 muestra el principio de la representación ternaria en un triángulo equilátero. Se indica una manera simple de buscar la fracción de C en el sistema representado por S, gracias a una graduación del porcentaje de C sobre el lado BC. El porcentaje de A se leerá sobre el lado CA y el de B sobre el lado AB siguiendo las flechas.

2.2. DIAGRAMAS (TERNARIOS) DE WINSOR

Aunque existen muchos otros casos posibles, se considerarán solamente los tres tipos de diagramas llamados de Winsor (1954) y los cuales se encuentran en los estudios de sistemas ternario que contienen un solo binario inmiscible. En este caso, uno de los componentes (1) es miscible en todas las proporciones con cada uno de los otros (2 y 3), pero el binario 2-3 presenta una zona de inmiscibilidad.

Este es el caso más corriente en extracción líquido-líquido donde (1) representa el soluto y 2-3 los solventes. En el caso presente, se aconseja utilizar la letra A para el componente (1) ya que él tiene un carácter anfífilo en relación a los otros dos (2-3) los cuales se simbolizan por la letra "W" (agua, salmuera) y la letra "O" (aceite, hidrocarburo, fase orgánica).

Los tres tipos de diagramas de Winsor (figura 2) parecen ser un caso particular del modelo teórico recientemente desarrollado en mecánica estadística (Guerrero et al 1976; Desrosiers et al., 1977) en el cual la presencia de una zona trifásica rodeada por tres zonas difásicas (tipo III de Winsor) depende de las condiciones de temperatura y presión.

Sin embargo, el modelo teórico no prevee el caso en el cual un cambio de

temperatura provoca una inversión de la afinidad de uno de los componentes (A) con relación a los otros dos. De todas maneras, es interesante hacer notar que el tipo III proviene de la aparición de un punto tricrítico, es decir de un punto de coexistencia de tres fases, que surge de la inestabilidad espinodal. Hay que notar que estos modelos pueden deducirse a partir de argumentos puramente termodinámicos, si se supone una expresión apropiada para la energía libre (Meijering, 1950).

Bien que es imposible representar un sistema surfactante-alcohol, salmuera-aceite en un diagrama ternario, es conveniente interpretar cualitativamente los resultados en un diagrama pseudo ternario. Es necesario estudiar entonces, en detalles, el caso de un sistema ternario ideal anfífilo-agua-aceite sabiendo, sin embargo, que él representa solo una aproximación a la realidad.

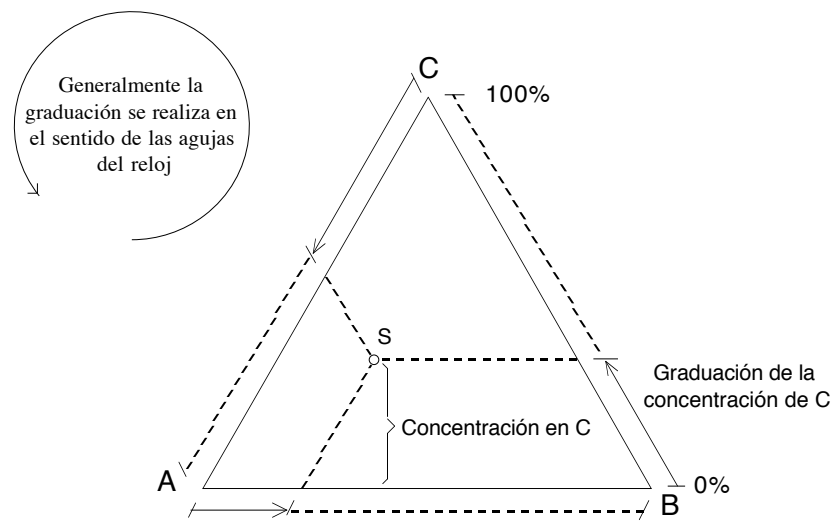


Figura 1. Diagrama ternario

El diagrama de tipo I de la figura 2 se caracteriza por la presencia de una zona difásica (2ϕ) en la región de baja concentración en anfífilo, y de otra parte por una zona monofásica (1ϕ) en la cual el anfífilo asegura la miscibilidad entre el agua y el aceite. En la zona difásica, la pendiente de las líneas de reparto indica que la concentración de anfífilo es más elevada en la fase acuosa que en la fase aceite. En el caso ilustrado, se puede notar que el punto crítico de la curva binodal que separa las zonas 1ϕ y 2ϕ se encuentra en el extremo derecho. Un sistema, cuya composición global está representada por el punto cuadrado (g) al interior de la zona difásica, se separa al equilibrio en dos fases cuyas composiciones corresponden a la intersección de la línea de reparto que pasan por “g” con la curva binodal: una fase acuosa (a) que contiene la mayoría del anfífilo y una cierta cantidad de aceite solubilizado, y una fase aceite (o) esencialmente compuesta de aceite.

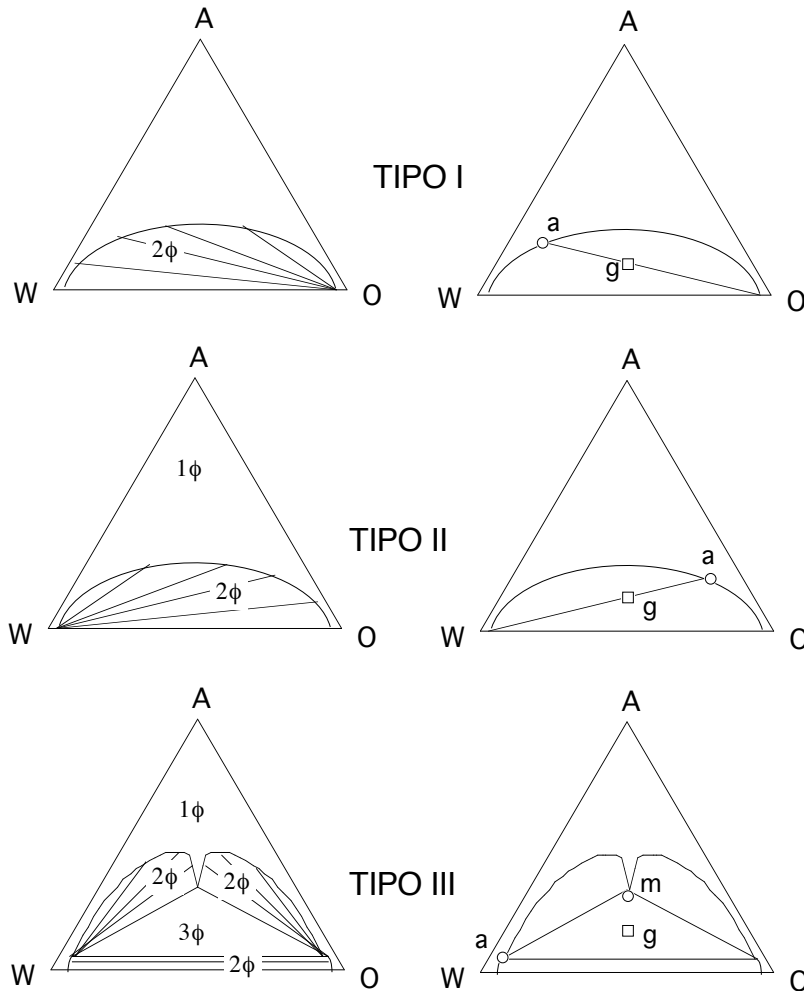


Figura 2. Los tres tipos de diagramas de Winsor

En el caso del diagrama de tipo I, la afinidad del anfífilo por la fase acuosa es superior a su afinidad por el aceite. Si el anfífilo es un surfactante, se dice que se está en presencia de una microemulsión acuosa (a) en equilibrio con una fase en exceso aceite (o). Se hablará del comportamiento de fase de tipo $\underline{2}$, notación que recuerda que el surfactante está en la fase acuosa.

En el diagrama de tipo II, se observa una situación similar a la precedente. Sin embargo, los papeles del aceite y del agua se invierten. La afinidad del anfífilo por la fase aceite domina su afinidad por el agua. Los sistemas difásicos comportan entonces una microemulsión aceite (o) en equilibrio con la fase exceso de agua (a), se hablará de comportamiento de fase $\bar{2}$.

El diagrama de tipo III (ver figura 2) comprende una región trifásica (3ϕ) rodeada por tres zonas difásicas (2ϕ) como también por una región monofásica (1ϕ). Los sistemas donde la composición global se encuentra al interior de las zonas difásicas se separan como en los casos anteriores.

Salager (1977) mostró que la zona difásica inferior es siempre muy reducida para los sistemas que contienen un surfactante; en general, ella es despreciable. Sin embargo, hay que recordar que la línea de reparto es en general casi horizontal, y que ella corresponde a una concentración de surfactante del orden de la CMC.

Es conveniente hacer notar que dentro de los dos lóbulos difásicos superiores se obtiene un equilibrio entre dos fases, y que una de esas fases, rica en anfífilo solubiliza una proporción apreciable del componente principal de la otra. Se puede así encontrar casos en los cuales la fase acuosa contiene más aceite que agua y viceversa. Es necesario entonces, ser muy prudente cuando se utilizan los términos "fase acuosa" o "fase aceite", en particular si se trata de una microemulsión de composición vecina a la del punto 'm'.

Se aconseja utilizar todo el tiempo los términos "fase acuosa" y "fase aceite" bajo la forma de un par asociado. Se deberá evitar de hablar de la fase continua o externa de una microemulsión, dado que una definición análoga a la utilizada para las macroemulsiones, produce la paradoja siguiente en la proximidad del punto 'm': Siguiendo la curva binodal del lóbulo izquierdo, se llega al punto 'm' adicionando aceite a una fase aceite. Por otra parte, acercándose por la derecha, se llega al mismo punto 'm' agregando agua a una fase acuosa. Las microemulsiones que se encuentran en la vecindad del punto 'm' no pueden por tanto contener una fase continua en el sentido habitual del término (macroemulsión), ya que las operaciones mencionadas anteriormente serían todas dos diluciones de la fase continua, lo que provoca una paradoja a nivel del punto 'm'. El concepto de sistema bicontinuo, recientemente introducido por Scriven (1977), permite eliminar esta dificultad. Sin embargo, se trata solamente de un modelo ya que no se conoce todavía la estructura de las microemulsiones al momento de la inversión de la afinidad del surfactante.

Los fenómenos de hinchamiento de fase que se producen en los lóbulos difásicos son muy importantes en la práctica, ya que ellos influyen considerablemente las propiedades físicas de los líquidos y las saturaciones en medios porosos (Hirasaki, 1975; Larson 1978, 1979; Abrams, 1975).

En lo que concierne a los sistemas donde el punto representativo de la composición global se encuentra en la zona trifásica (3ϕ), ellos se separan en tres fases al equilibrio: una fase acuosa (a) y una fase aceite (o) que contiene esencialmente agua (w) y aceite (o), y también una fase media 'm' cuyo nombre proviene del hecho que ella se encuentra entre las fases aceite y acuosa por su densidad intermedia.

Cuando el anfífilo es un surfactante y en presencia de alcohol, la fase media (m) es una microemulsión a la frontera de la zona monofásica (ver fig. 2): ella está típicamente compuesta por un 5 a 15% de surfactantes y de proporciones variables de agua y de aceite.

En lo que respecta a la proporción de las fases presentes, se aplica la ley del baricentro al triángulo de reparto (amo).

La figura 3 muestra las fracciones másicas de las fases (a), (m) y (o) obtenidas al equilibrio para un sistema de composición global (g). Las fracciones másicas se expresan como la relación de las longitudes de los segmentos indicadas a la derecha de la figura (Nelson y Pope, 1978).

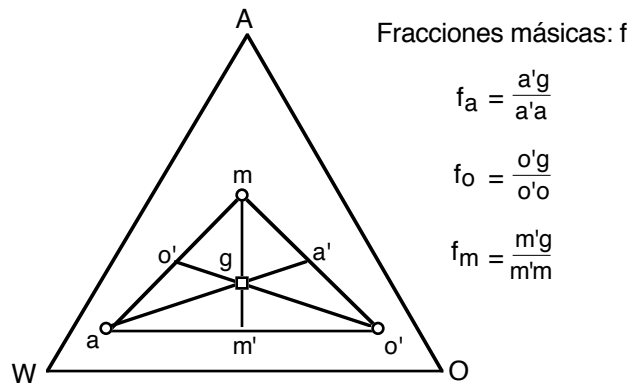


Figura 3. Cálculo de las fracciones másicas de las fases a, o, y m para un sistema de composición global g.

3. ESTUDIO DE UN SISTEMA TERNARIO

3.1. VARIABLES UTILIZADAS

Un verdadero sistema ternario se puede caracterizar por medio de las siete variables siguientes, las cuales se clasifican en tres grupos (Salager, 1977).

- Dos variables de **composición** que permiten localizar la posición del punto representativo del sistema en el diagrama: por ejemplo, la concentración del anfífilo y la relación agua/aceite (WOR).

- Dos variables **físicas**: la temperatura y la presión. La temperatura tiene una influencia notable sobre el comportamiento de fase. De una parte, se observa que la zona polifásica (2ϕ y 3ϕ) tiende a disminuir cuando la temperatura aumenta, debido al aumento de la miscibilidad mutua agua-aceite. Por otra parte, la afinidad del surfactante depende de la temperatura, en particular para los surfactantes no iónicos para los cuales un cambio de algunos grados puede provocar una inversión de la afinidad. En cuanto a la presión, no parece tener mucha influencia.

- La **naturaleza química** de los tres componentes. Se presenta una dificultad de orden práctico ya que se deben definir tres variables capaces de dar cuenta de manera única de las propiedades de cada uno de los tres componentes. Se tratará de utilizar variables íntimamente relacionadas al efecto obtenido (Salager et al., 1978; Hsieh et Shah, 1977).

En lo que concierne al hidrocarburo, el número de carbonos del alcano equivalente EACN es en general suficiente en primera aproximación para determinar el tipo de diagrama. Sin embargo, hay que señalar que es necesario introducir otras

variables si se quiere comparar cuantitativamente los diagramas obtenidos. En efecto, la comparación es válida solamente si la solubilización producida por el surfactante es la misma, lo que exige un parámetro adicional para dar cuenta de la aromaticidad (Puerto y Reed, 1983; Bourrel et al., 1984). De hecho, es necesario también considerar que si el aceite es una mezcla, los diferentes componentes de la mezcla pueden separarse y la mezcla real en la interfase no es de la misma composición del aceite. Este fenómeno, llamado fraccionamiento, no será considerado en este cuaderno.

La naturaleza del agua, es decir de la fase acuosa, se refiere a su salinidad. Dependiendo de las aplicaciones, la salmuera acuosa puede contener una gran variedad de electrólitos. De hecho, es necesario precisar cuales son los electrólitos y en que concentración están presentes cada uno de ellos. La mayoría de los estudios se habían realizado con una salmuera de NaCl, lo que era limitativo hasta que se pudiese calcular la salinidad equivalente en NaCl de otros electrólitos (Antón y Salager, 1990). Es conveniente notar que el hecho de considerar la salmuera como un solo componente (es decir, un componente puro) no es más que una aproximación que puede ser justificada en la gran mayoría de los casos.

Finalmente, es necesario encontrar una variable característica del surfactante. Se verá más adelante que se puede tomar en primera aproximación el HLB (ver cuaderno FIRP 210), o una variable más precisa como el EPACNUS (*véase* cuaderno FIRP 212).

Trataremos el principio de una técnica simple para conseguir la posición de la curva binodal, es decir, la "altura" de la zona polifásica. Esta técnica consiste en adicionar a una cierta cantidad de sistema monofásico (que se encuentra por encima de la curva binodal) dosis sucesivas de agua y de aceite en relación fija. Esta operación de dilución de un sistema monofásico por una mezcla agua-aceite se realiza a temperatura constante bajo agitación permanente. En general, se esperan varios minutos entre dos adiciones sucesivas.

La figura 4 indica la trayectoria de dilución entre el sistema monofásico original (1) y el punto que representa el sistema agua-aceite utilizado como diluyente (2). Para una cierta cantidad de diluyente, la solución se vuelve turbia por la formación de un sistema polifásico, lo que indica que se ha alcanzado un punto sobre la curva binodal. Gracias a la utilización de varios pares (1-2), se puede rápidamente obtener el aspecto de la curva binodal.

Si se deja reposar el sistema turbio obtenido justo después del cruce con la curva binodal, se obtiene una separación del exceso del aceite o del agua que permite decidir el tipo de zona polifásica (ver cuaderno FIRP 721).

De todas maneras, es interesante relacionar la variable que define el efecto obtenido con la naturaleza química de un componente en serie homóloga. Por ejemplo, se puede utilizar como variables de naturaleza, la concentración del electrólito, el ACN de el hidrocarburo y el peso molecular del surfactante.

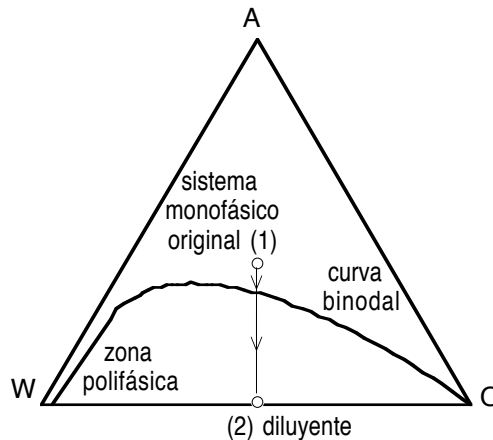


Figura 4. Trayectoria de dilución de un sistema monofásico (1) por un diluyente agua-aceite (2).

3.2. BARRIDO DE COMPOSICION

Este método consiste en obtener el diagrama ternario mediante un estudio sistemático de todas las composiciones posibles manteniendo fijas la variables de naturaleza y las variables físicas.

En la práctica se prepara una serie de sistemas ternarios en donde las composiciones comprenden los nudos de una malla que recubre el diagrama. Para mayor precisión, se utilizan mallas más finas en la región polifásica, es decir para 0-10% de surfactante. Para cada sistema, se observa el comportamiento de fase al equilibrio, lo que permite localizar las fronteras entre las eventuales zonas mono-di y trifásicas.

En general, es suficiente determinar el comportamiento de unos treinta puntos correctamente localizados para determinar el aspecto cuantitativo del diagrama. Hay que notar que no se mejora la precisión con una malla más fina. En efecto, se observa que aunque el método predice poder obtener cualquier precisión, esto no es posible en la práctica. Se verá más adelante que la aproximación ternaria de un sistema real de cuatro o cinco componentes presenta una cierta indefinición en las curvas binodales.

En lo que concierne a la técnica experimental y los resultados obtenidos, nos referiremos al cuaderno FIRP 721 que describe el estudio de un sistema pseudo-ternario.

3.3. BARRIDO DE NATURALEZA DE UN COMPONENTE

Se tratará aquí de determinar el tipo de diagrama de Winsor (I, II ó III) en función de la naturaleza de un componente, la cual varía de manera continua o por incrementos.

En principio se debería obtener en cada caso el diagrama completo por el método de la malla descrito en la sección anterior. Sin embargo, semejante exploración sistemática larga y costosa, no es absolutamente necesaria. La experiencia muestra que es suficiente determinar el comportamiento de fase para una sola composición (fija) para conocer el tipo de diagrama con un precisión aceptable.

Sin embargo, hay que señalar que esto no se aplica al caso donde la concentración de anfífilo influencia el comportamiento de fase, como por ejemplo para una mezcla surfactante-alcohol. En general, se toma como composición de ensayo un punto que tiene una alta probabilidad de encontrarse en las zonas 2ϕ y 3ϕ , es decir:

- de 1 a 3 % de surfactante
- relación agua/aceite: $0,5 < \text{WOR} < 5$, típicamente 1.

Se escoge el porcentaje de surfactante de tal manera que sea netamente superior a la CMC, pero suficientemente bajo para no alcanzar la zona monofásica. Los valores mencionados permiten, en la gran mayoría de los casos, obtener sistemas di ó trifásicos.

Para cada valor de la variable de barrido de naturaleza de un componente se puede por tanto definir el tipo de diagrama observando el comportamiento de fase del punto de ensayo. En ciertos casos es necesario realizar un análisis físico o químico de las fases para determinar la fase rica en surfactante y, en consecuencia, para decidir entre el tipo I y el tipo II.

Sin embargo, se puede en general, decidir rápidamente por una observación visual. En efecto, la fase rica en surfactante contiene micelas, a veces micelas hinchadas y por ésto presenta a menudo un efecto Tyndal, que se traduce por una turbidez azulada o por la difusión de el haz de luz de un láser de baja intensidad que detecta la presencia de micelas.

La figura 5 muestra un barrido de ACN para un sistema de composición global fija (indicada por un cuadrado negro). Es importante señalar la correspondencia entre el aspecto del tubo de ensayo que contiene el sistema al equilibrio y el tipo de diagrama ternario.

La imprecisión del método, de todas maneras pequeña, se debe al hecho que el punto representativo de la composición global del sistema puede encontrarse en uno de los dos lóbulos difásicos de un diagrama de tipo III (ver la figura 5 para ACN=11). En estos casos límites, la observación de dos fases puede conducir a un diagnóstico erróneo en tipo I ó II. Sin embargo, se puede evitar este tipo de error de interpretación, notando que en estos casos una de las fases presenta un hinchamiento considerablemente superior al observado en los tipos I y II.

La figura 5 muestra también otro tipo clásico de representación del comportamiento de fase que consiste en realizar un gráfico que representa el volumen de las fases presentes en función de la naturaleza del barrido (Fleming et al., 1978, Robbins, 1976; Reed y Healy, 1977). Este tipo de gráfico tiene la ventaja de dar cuenta, con una muy alta precisión, de la continuidad de las variaciones: La microemulsión es la fase acuosa, la fase aceite o la fase media según el tipo de diagrama (I,II,III respectivamente).

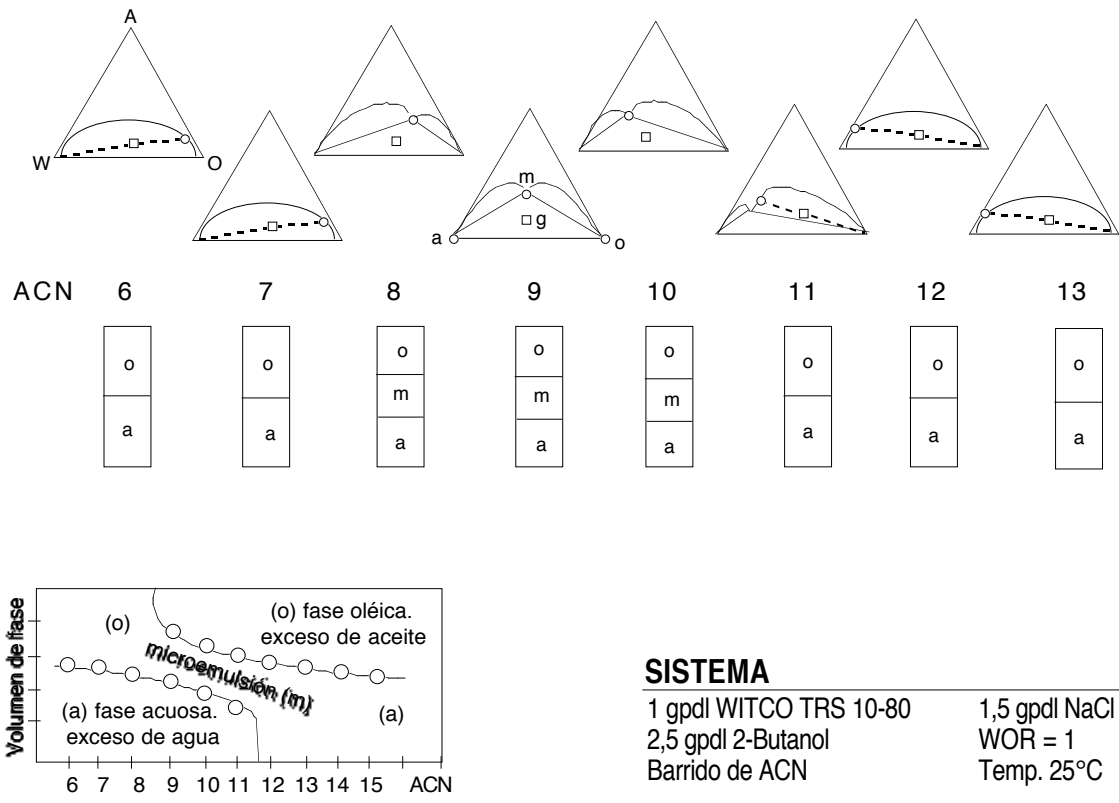


Figura 5. Comportamiento de fase en un barrido de ACN

4. DIAGRAMAS PSEUDO-TERNARIOS Y CUATERNARIOS

4.1. APROXIMACION POR PSEUDO-COMPONENTES

Muchos sistemas de interés práctico, sea en la industria petrolera, en la preparación de tintas y pinturas, o en la industria farmacéutica, cosmética y alimenticia, contienen un gran número de componentes de naturaleza química diferente.

Es conveniente agrupar estos en pseudo-componentes de manera de reducir el número de variables a estudiar. En la práctica se tratará de agrupar todos los "aceites" en una sola fase; el agua, los electrólitos y los productos hidrosolubles en otra; y todos los surfactantes como un tercer pseudo-componente.

Un pseudo-componente ideal es, por definición, una mezcla de especies químicas que se comportan como una sustancia pura en la que concierne a los fenómenos estudiados. Dicho de otra manera, la salmuera se comporta como un pseudo-componente ideal si todas las fases presentes al equilibrio contienen agua y sal en proporciones relativas idénticas. Una mezcla anfífila es un pseudo-componente ideal solamente en el caso donde los coeficientes de reparto (entre fases) de las diferentes sustancias son idénticas.

Es conveniente examinar primero la validez de tal aproximación para un sistema típico que contiene una salmuera, una mezcla de surfactantes, un alcohol y una mezcla de hidrocarburos u otros aceites.

La mayoría de los autores consideran (un poco a priori) que la salmuera se comporta como un pseudo-componente "casi" ideal. Sin embargo, la experiencia muestra que en el caso de ciertos sistemas trifásicos, los coeficientes de reparto del agua y del electrólito entre la fase acuosa y la fase media son diferentes. La fase media, que contiene la mayoría de un surfactante aniónico (que es un electrólito), solubiliza solamente una pequeña cantidad de sal. Dicho de otra manera, la proporción agua/sal es mayor en la fase acuosa que en la fase media. Al parecer lo que se conserva es la relación catión total/agua. Sin embargo, este fenómeno no es importante sino en el caso donde la fracción volumétrica de fase media es importante, es decir en presencia de una alta concentración de surfactante.

En lo que concierne a la mezcla de hidrocarburos, parece que se comporta como un pseudo-componente ideal (Salter, 1977). En efecto, se observa que no hay un gran fraccionamiento de la mezcla entre las fases, salvo en los casos donde los aceites presentan diferencias notables en su polaridad (Graciaa, 1990). Por otra parte, la regla de mezcla en ACN es válida en los casos donde la fase aceite está formada por especies químicas semejantes.

En lo que concierne a los surfactantes, se puede decir que mientras la mezcla contenga más especies diferentes, menos él se comporta como un pseudo-componente. En general, se puede considerar que los surfactantes comerciales iónicos no fraccionan mucho. Este no es el caso de los surfactantes noiónicos polietoxilados que presentan una gran tendencia a fraccionarse, en particular a altas temperaturas. Se discutirán estos problemas en otro cuaderno.

4.2. EL PROBLEMA DE LOS ALCOHOLES

Los sistemas utilizados en las aplicaciones prácticas contienen a menudo uno o varios alcoholes, cuyo rol es el de simplificar el diagrama de fase y eliminar las zonas de geles. Los alcoholes influyen también la viscosidad de las fases (Bourrel et al. 1984).

En realidad, hay pocos sistemas surfactante-salmuera-hidrocarburo que presentan un diagrama según Winsor en ausencia de alcohol, particularmente con surfactante iónicos. Como lo indicaremos más adelante, los alcoholes juegan un papel extremadamente importante en el equilibrio de la afinidad del surfactante. En efecto, la experiencia muestra que una ligera variación de la concentración del alcohol, puede hacer variar radicalmente el comportamiento de fase.

Se utilizan tres tipos de representación para explicar el efecto del alcohol:

> (1) Reed et Healy (1977) utilizan una representación ternaria que comporta un anfitrión compuesto de surfactante y alcohol en relación constante. Otros autores (Bourrel et al., 1984; Glover, 1978) han utilizado igualmente esta representación. Este tipo de pseudo-componente produce un diagrama realmente ternario sólo en los casos donde el surfactante y el alcohol tienen el mismo coeficiente de reparto entre fases. En general,

este no es el caso ya que los dos tipos de anfífilo obedecen a leyes de reparto diferentes y casi independientes. Se puede, por ejemplo, encontrar casos en los cuales una variación de la salinidad de 20% produce un cambio de varios órdenes de magnitud en el coeficiente de reparto del surfactante, sin modificar de manera sustancial el del alcohol. Un estudio reciente da cuenta de toda la complejidad del problema (Bavière, 1980).

La representación que asocia el surfactante al alcohol en un mismo pseudo-componente produce diagramas de Winsor solamente cuando el alcohol tiene un efecto despreciable sobre el comportamiento de fase (metanol, etano, propanol, y al límite sec-butanol y ter-butanol). Con los alcoholes poco solubles (iso-butanol, sec-butanol), se observan diagramas de fase complejos que no han sido previstos por Winsor. Finalmente, la presencia de un alcohol lipofílico (n-pentanol, hexanoles, etc) viene a ser un factor determinante del pseudo-componente anfifílico. Se observa entonces un cambio de comportamiento de fase con la concentración de anfífilo, efecto que se debe esencialmente a la variación de la concentración de alcohol. Esta primera representación es, por tanto, interesante en el caso de los alcoholes hidrofílicos, digamos hasta butanol terciario.

> (2) Una segunda representación consiste en despreciar el volumen de alcohol y a considerar su efecto como el de una variable externa. Esto es equivalente a trazar un diagrama ternario surfactante-agua-aceite manteniendo constante la concentración de alcohol. Este no se considera como una variable de composición, sino que aparece como una variable externa de la misma manera que la temperatura o la naturaleza de los componentes. Esta representación tiene la ventaja de separar el efecto del alcohol del producido por el surfactante, lo que es particularmente importante en los casos que contienen alcoholes poco solubles en el agua. Por otra parte, el hecho de despreciar el volumen de alcohol no es generalmente una limitación severa, ya que se utiliza alrededor de un 1 a 3% de alcohol en la práctica. Sin embargo, se observa una cierta variación del efecto cuando la relación agua/aceite (WOR) varía. La concentración de alcohol permanece constante en el sistema global, pero las concentraciones en las fases varían con la relación agua/aceite. Este efecto está generalmente limitado y puede despreciarse en primera aproximación para la zona central del diagrama (40-60% de agua).

Esta representación produce diagramas compatibles con los tres tipos de Winsor y es, por consecuencia, ventajoso utilizarla para ilustrar los fenómenos y para mostrar el efecto de los alcoholes. Se ha puesto, también, en evidencia el efecto determinante de los alcoholes lipofílicos y se ha podido observar que este no depende de las otras variables.

> (3) Finalmente se puede utilizar, como Wickert et al. (1978), una representación cuaternaria. Los vértices del tetraedro equilátero utilizado corresponden a los compuestos: surfactante, alcohol, agua (salmuera) e hidrocarburo (ver figura 6).

El diagrama cuaternario se obtiene a partir de un cierto número de cortes pseudo-ternarios, que permiten visualizar las superficies binodales al interior del tetraedro (véase cuaderno FIRP 721). Por razones prácticas, la zona de interés se limita a porciones de alcohol y surfactante bajas. Esta representación cuaternaria, realizada por cortes pseudo ternarios, exige un esfuerzo experimental considerable y conviene asegurarse que se justifica realizarlo.

4.3. PSEUDO-COMPONENTES OPTIMIZADOS

Las representaciones mencionadas, hasta el presente, permiten conocer la posición de las curvas binodales, pero no pueden dar cuenta de las líneas o los triángulos de reparto sino en forma muy aproximada.

Si nos referimos a un diagrama pseudo-ternario que comporta un pseudo-componente surfactante/alcohol en relación fija, se obtiene un corte del diagrama cuaternario correspondiente. El punto representativo de la composición global de un sistema dado se encuentra siempre en el plano de los tres pseudo-componentes utilizados para formarlo. Sin embargo, los puntos que representan las fases en equilibrio se encuentran en general fuera de ese plano. En otros términos, las líneas y los triángulos de reparto no pertenecen al plano de los pseudo-componentes. Sus proyecciones en ese plano producen distorsiones y en particular, una cierta indeterminación de las curvas binodales.

Esta dificultad puede obviarse escogiendo los tres pseudo-componentes de tal manera que las líneas y los triángulos de reparto correspondientes a los sistemas de interés práctico se orienten lo más cerca posible al plano de los pseudo-componentes. Se obtiene la composición de los pseudo-componentes optimizados por regresión a partir de una serie de datos concerniendo los sistemas de interés (Fleming et al., 1978; Vinatieri et al., 1979).

Esta representación permite introducir datos en un simulador numérico y se justifica si se tiene necesidad de un instrumento. Si este no es el caso, se deberá notar que ella es totalmente artificial.

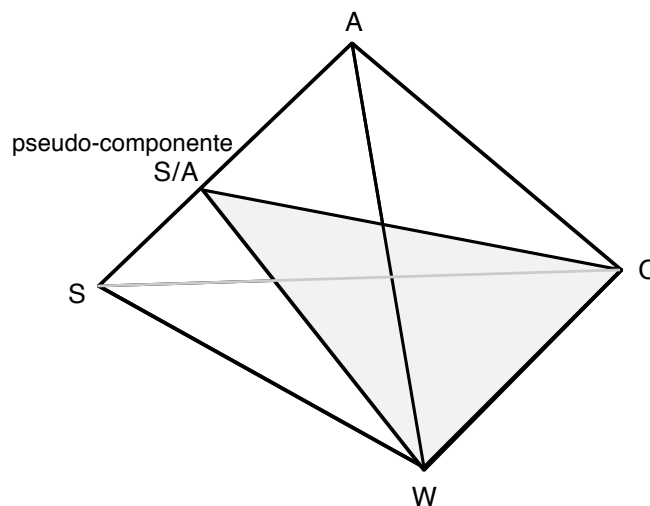


Figura 6. Representación cuaternaria surfactante-alcohol-agua-aceite. Corte pseudo-ternario con una relación alcohol/surfactante constante.

5. LOS DIAGRAMAS DE FASES REALES

Los diagramas de comportamiento de fase no se parecen a los diagramas de Winsor salvo en ciertos casos particulares, Si el anfífilo está compuesto por un surfactante y un alcohol, o de una mezcla variada de surfactante, lo cual es el caso más corriente, se obtiene un diagrama de aspecto muy diferente. Se mostrará, sin embargo, que estos diagramas pueden considerarse como diagramas de Winsor "torcidos"

5.1. DIAGRAMA PSEUDO-TERNARIO S, A, W+O (W/O Cste)

Si se realiza un corte a un diagrama cuaternario que contiene dos anfífilos (surfactante y alcohol) a W/O constante (ver figura 7) se obtiene un diagrama de fase curioso que presenta una zona trifásica en forma de bolsa. Este tipo de diagrama permite diferenciar los roles del surfactante y del alcohol, en un sistema donde las representaciones pseudo-ternarias S+A (S/A Cste), W, O se asemejan a los diagramas de Winsor (Antón, 1981).

El corte pseudo-ternario S,A,W+O (W/O Cste) de la figura 7 permite visualizar aspectos interesantes:

Primero, existe continuidad entre las zonas $\underline{2}$ y $\bar{2}$ "debajo" de la zona trifásica es decir en la zona de baja concentración de la mezcla anfifílica. Las líneas de reparto del surfactante y del alcohol son casi perpendiculares al plano de la figura, ya que ellas corresponden a un reparto entre una fase acuosa y una fase aceite, y el plano de la figura corresponde una relación agua/aceite constante. Pasando de la zona $\underline{2}$ a la zona $\bar{2}$ por debajo de la zona 3, las líneas de reparto cambian de pendiente positiva a pendiente negativa. Por razones de continuidad, ellas deben presentar una pendiente nula en un punto intermedio.

La segunda conclusión a la cual puede llegarse observando la figura 7 concierne a la transición que se produce cuando la relación S/A cambia, lo cual corresponde a un barrido de formulación de anfífilo, ya que este es una mezcla de un surfactante hidrofílico y de un alcohol lipofílico.

Desplazándose sobre una línea vertical (a S/A constante), de arriba a abajo (es decir disminuyendo S/A), la hidrofiliidad de la mezcla S/A decrece y se obtienen las transiciones $\underline{2} \rightarrow (3 \text{ ó } 1) \rightarrow \bar{2}$.

5.2. RELACION ENTRE LOS DIAGRAMAS REALES Y LOS DE WINSOR

Con surfactantes aniónicos como el dodecil sulfato de sodio, se obtienen diagramas cuaternarios complejos, y los cortes pseudo-ternarios a relación S/A constante producen diagramas muy diferentes a los de Winsor. Bellocq et al. (1980) dieron una explicación coherente de la forma de la zona trifásica en estos diagramas y mostraron que ellos son esencialmente consistentes con los conceptos de Winsor, pero con modificaciones topológicas.

En definitiva, se pueden relacionar estos diagramas de los de Winsor "torciéndolos" de manera apropiada. Bourrel et al. (1981, 1982) utilizaron de manera

sistemática un nuevo tipo de diagrama destinado a medir el poder solubilizante de la mezcla surfactante/alcohol (ver también Bourrel y Schechter, 1988).

Este diagrama (figura 8) es un mapa de comportamiento de fase en función de la concentración de anfífilo (S+A) a S/A constante (y W/O=1), durante un barrido de formulación. Las líneas que separan las diferentes zonas de comportamiento de fase se reportan de forma similar a las de la figura 7.

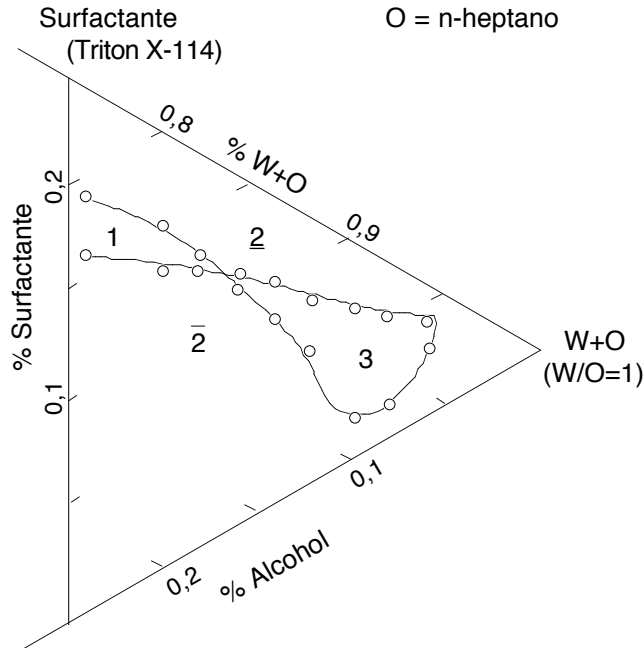


Figura 7. Comportamiento de fase en el plano pseudo-ternario W/O= 50/50-Triton X-114-n-pentanol, de un diagrama cuaternario (Antón, 1981).

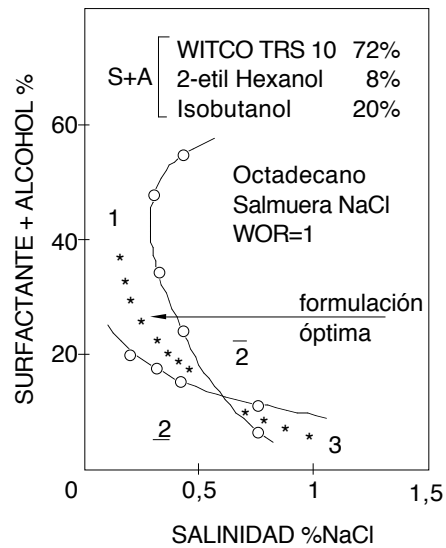


Figura 8. Diagrama de fase de Bourrel et al. [1982].

A baja concentración de S+A, se obtiene una transición $\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$, y a alta concentración, una transición $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$. La diferencia con los diagramas de Winsor reside esencialmente en el hecho que la línea de formulación óptima (*) no es vertical, es decir que ella depende de la formulación. Esto se debe al hecho que la formulación óptima es relativamente independiente de la concentración de surfactante (ella lo es estrictamente para los surfactantes puros), mientras que depende de manera marcada de la concentración de alcohol.

Dependiendo de que el alcohol tenga un carácter lipofílico inferior o superior al del surfactante, la línea de formulación óptima (*) presenta una pendiente negativa o positiva (de acuerdo a la figura 8).

Otro caso es aquel de los diagramas ternarios de Winsor en los cuales existe un solo anfífilo equivalente a una mezcla S-A en la cual el surfactante y el alcohol poseen la misma hidrofiliicidad. En este caso, la formulación óptima no depende de la concentración S+A, y se representa por un línea vertical. La figura 9 representa la equivalencia de los diagramas de Winsor y los de Bourrel en este caso, donde se ha utilizado la salinidad como variable de formulación, como ilustración (Salager, 1984).

La importancia de la representación de Bourrel es que permite dar cuenta de otros tipos de diagramas pseudo-ternarios S+A/W/O.

En presencia de un alcohol de lipofiliicidad diferente a la del surfactante, el diagrama S+A/formulación se "tuerce". Los hemos llamado diagramas de Winsor "torcidos", ya que, como mostraremos a continuación, representan el mismo fenómeno.

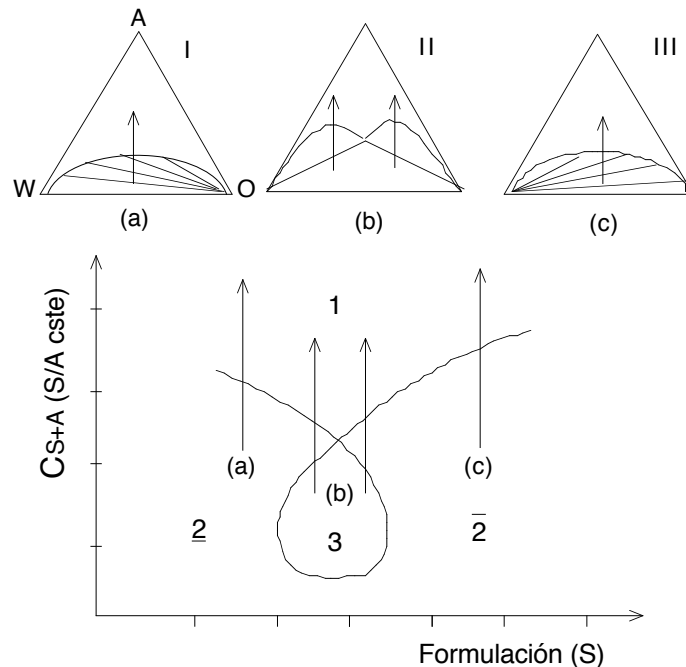


Figura 9. Los tres tipos de diagramas de Winsor y la representación correspondiente en el diagrama de Bourrel. Las flechas representan para cada caso un incremento de la cantidad de anfífilo (S+A).

En este caso, el surfactante y el alcohol tienen la misma hidrofiliicidad.

La figura 10 representa este tipo de diagrama para el caso de un alcohol más lipofílico que el surfactante, sobre el cual se ha realizado cortes de formulaciones diferentes. Sobre las misma figura, se muestran las transiciones del comportamiento de fase cuando se aumenta la concentración S+A a S/A constante (a-e), tanto sobre el diagrama de Winsor torcido, como sobre los diagramas pseudo ternarios S+A/W/O.

(a) Corresponde a una formulación sub-óptima y el diagrama es parecido al Winsor I.

(e) Corresponde, al otro extremo, a una formulación supra-óptima y a un diagrama II.

(b, c, d) corresponden a tres tipos diferentes de diagramas de Winsor III, pero tienen la misma significación, a saber que coexisten dos zonas difásicas $\underline{2}$ y $\bar{2}$ y eventualmente, una zona trifásica. La convexidad de la región $\bar{2}$ del diagrama torcido provoca la aparición de una isla $\bar{2}$ en el diagrama pseudo ternario (b). En lo que concierne al barrido (d), él representa un caso más complejo referido por Bellocq et al. (1980). Se notará que si se cambia la relación W/O del corte en el diagrama pseudo-ternario (d), se puede obtener otro tipo de transición. Esto corresponde al desplazamiento del diagrama torcido con la relación W/O [Antón, 1981].

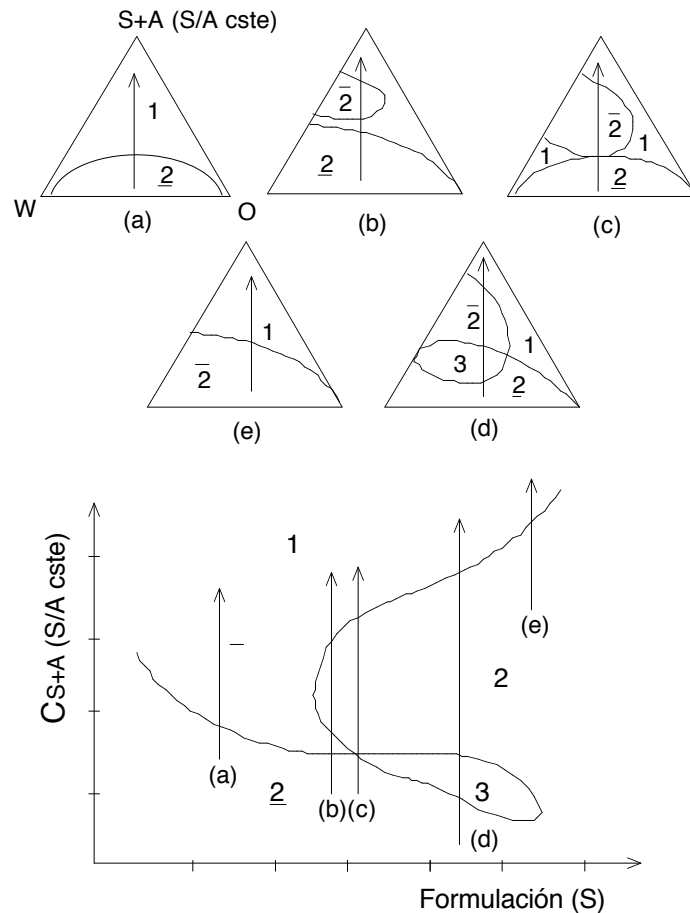


Figura 10. Diagramas pseudo-ternarios S+A/O/W a S/A constante y diagrama torcido equivalente. Las flechas indican la transición cuando S+A aumenta. La variable de formulación es la salinidad u otro efecto equivalente. En este caso el alcohol es más lipofílico que el surfactante

Un punto particularmente interesante del diagrama de Winsor torcido es el que representa la microemulsión de mínimo contenido en S+A, a saber la composición de la fase media de un sistema trifásico. La concentración S+A de ese punto, es una medida cuantitativa del parámetro de solubilización, por tanto de la "calidad" del óptimo correspondiente.

REFERENCIAS

- ABRAMS A. [1975], Soc.Pet. Eng. J., **15**, 437
ANTON R. [1981], Tesis MSc, Universidad de Oriente, Venezuela
ANTON R. y SALAGER J.L. [1990], J. Colloid Interface Sci., **140**, 75
BAVIERE M., SCHECHTER R., WADE W. [1981], J. Colloid. Int. Sci., **81** (1) 266
BELLOCQA A., BIAIS J., CLIN B., GELOT A., LALANNE P. & LAMANCEAU P. [1980], J. Colloid. Int. Sci., **74**, 311
BOURREL M., CHAMBU C., SCHECHTER R. & WADE W. [1981], Soc. Pet. Eng. J., **22**, 28
BOURREL M. & CHAMBU C. [1982], paper SPE/DOE 10676, 3rd Symp. on Enhanced Oil Recovery, Tulsa
BOURREL M., VERZARO F. & CHAMBU C. [1984], paper SPE/DOE 12674, 4th Symp. Enhanced Oil Recovery, Tulsa
BOURREL M. & SCHECHTER R. [1988], "Microemulsions and Related Systems", M. Dekker
DESROSIERS N., GUERRERO M., ROWLISON J. & STUBLEY D. [1977], J. C. S. Faraday II, **73**, 1632
FLEMING P., SITTON D., HESSERT J., VINATIERI J. & BONEAU D. [1978], paper SPE 7576, 53rd Annual Fall Tech. Conf. SPE, Houston
FLEMING P., VINATIERI J. [1978], paper SPE 7682, 53rd Annual Fall Tech. Conf. SPE, Houston
GLOVER C., PUERTO M., MAEKER J. & SANVIK E. [1978], paper SPE 7053, Improved Oil Recovery Symp., Tulsa
GRACIAA A., LACHAISE J., MARION R., ANTON R., GIRAROI S. y SALAGER J.L. [1990] II Intern. Forum Formulation Physical Chemistry, FORMULA II, Toulouse
GUERRERO M., ROWLISON J., & MORRISON C. [1976], J. C. S. Faraday II, **72**, 1970
HIRASAKI G. [1975], Soc. Pet. Eng. J., **15**, 39
HSIEH W. & SHAH D. O. [1977], paper SPE 6594, Symp. Oil Field & Geothermal Chemistry, La Jolla CA USA
LARSON R. & HIRASAKI G. [1978], Soc. Pet. Eng. J., **18**, 42
LARSON R. [1979], Soc. Pet. Eng. J., **19**, 411
MEIJERING J. [1950], Phillips Res. Rep., **5**, 333
NELSON R. & POPE G. [1978], Soc. Pet. Eng. J., **18**, 325
PUERTO M. & REED R. [1983], Soc. Pet. Eng. J., **23**, 669
REED R. & HEALY R. [1977] en "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", SHAH D. & SCHECHTER R. Eds., 383, Academic Press
ROBBINS M. [1976], paper SPE 5839, Improved Oil Recovery Symp., Tulsa
SALAGER J.L. [1977], "Physicochemical Properties of Surfactant-oil-water Mixtures: Phase Behavior, Microemulsion Formation and Interfacial Tension", Tesis PhD, Univ. de Texas, USA
SALAGER J. L., BOURREL M., SCHECHTER R., WADE W. [1978], Bull. C.R.E.P Elf. **2**, (2) 399
SALAGER J. L. [1984], "Micro y Macroemulsiones", Informe Técnico FIRP 8401, ULA, Venezuela
SALTER S. [1977], paper SPE 6843, 53rd Annual Fall Tech. Conf. SPE, Denver
SCRIVEN L. E. [1977], "Micellization, Solubilization and Microemulsions", K. Mittal Ed., **2**, 877, Plenum Press
TREYBAL R. E. [1951], "Liquid Extraction", Mac Graw Hill
VAN WINKLE M. [1954], "Distillation", Mac Graw Hill
VINATERI J. & FLEMING P. [1979], Soc. Pet. Eng. J., **19**, 289
WICKERT B., WILLHITE G., GREEN D. & BLACK S. [1978], paper 45d, 85th Nat. Meeting AIChE, Filadelfia
WINSOR P. A. [1954], "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds", Butterworths, Londres.

Texto: Comportamiento de Fase de los Sistemas Surfactante-Agua-Aceite: Diagramas y Barridos
Autores: Jean Louis Salager y Raquel Antón
Referencia: Cuaderno FIRP S220A
Versión # 1 (1991)
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