

CUADERNO FIRP S718-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

Mezcla aniónica-noiónica en función de la temperatura

Raquel Antón y Jean-Louis Salager

LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES
REOLOGIA Y PROCESOS



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Mérida-Venezuela
Versión # 3 (1997)

MEZCLAS DE SURFACTANTES

Contenido

1. La Temperatura como variable de formulación	1
2. Principio de insensibilidad a la temperatura	2
3. Insensibilidad a la temperatura mediante mezcla AT-NI	4
4. Optimización de una mezcla AI-NI.....	10
5. Modelo de comportamiento de fase	14
3.1. COMPORTAMIENTO COLECTIVO	4
3.2. REGLA de MEZCLA IDEAL	8
3.3. MEZCLAS de SURFACTANTES ANIONICOS.....	10
3.4. MEZCLAS de SURFACTANTES NOIONICOS - CASO IDEAL.....	12
6. Comportamiento de fase experimental.....	18
4.1. REGLA de MEZCLA NO IDEAL.....	12
4.2. FRACCIONAMIENTO o REPARTO DIFERENCIAL	14
4.3. MODELIZACION de las INTERACCIONES.....	18
REFERENCIAS.....	21

MEZCLA ANIONICA - NOIONICA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

1. La TEMPERATURA como VARIABLE de FORMULACION

La temperatura afecta las interacciones entre el surfactante y el medio ambiente fisicoquímico y por este hecho modifica la afinidad relativa del surfactante, y como consecuencia cambia la formulación generalizada.

Los estudios de Shinoda y colaboradores han, a menudo, utilizado la temperatura para producir la transición del comportamiento de fase (1-8), y también para provocar la inversión de la emulsión correspondiente, que se ha denominado PIT (temperatura de inversión de fase). Hoy se conoce que la posición de la inversión de una emulsión en un barrido de formulación corresponde esencialmente a la formulación óptima, y es por tanto por esto que la regla de mezcla lineal se aplica a la PIT (3), que no es otra que la temperatura óptima en un barrido de temperatura.

Otros autores han estudiado el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de fase de los sistemas surfactante-agua-aceite (9 - 11).

El efecto de la temperatura se incluye en las correlaciones para la obtención de una formulación óptima tanto para los surfactantes aniónicos (12):

$$\sigma + \text{Ln } S - K \text{ ACN} - f(A) - a_T (T - 25) = 0 \quad <1>$$

como para los noiónicos (13):

$$\alpha - \text{EON} + b S - k \text{ ACN} - \phi(A) + c_T (T - 25) = 0 \quad <2>$$

Los términos $- a_T(T - 25)$ y $c_T(T - 25)$ indican la contribución de la temperatura al balance global entre la afinidad del surfactante por la fase aceite y su afinidad por la fase acuosa. Se notará que estos términos son de signo contrario. De otra parte cada uno de ellos es una función lineal de T, lo que no debería ser que una primera aproximación ya que el efecto de la temperatura es en general de tipo Boltzman, es decir $e^{-E/RT}$.

Para los sistemas aniónicos (9, 10, 12, 14) el coeficiente a_T tiene un valor del orden de $0.01 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, y la relación entre la temperatura y las otras variables es lineal. En otros términos se puede considerar que la contribución de la temperatura a la correlación es lineal dentro de los márgenes del error experimental.

No es lo mismo para los sistemas noiónicos. La figura 1 muestra el comportamiento de fase en un diagrama bidimensional EON - temperatura. Es evidente que la relación entre EON y T no puede ser considerada como lineal que sobre un intervalo muy pequeño de temperatura.

Se constata que la no linealidad es particularmente severa cuando se alcanzan valores bajos de EON (15-17). Se puede hoy imputar este efecto al fraccionamiento excesivo que se produce a bajos valores de EON. Es probable que el efecto de la temperatura sea netamente más lineal con los noiónicos isoméricamente puros, pero no se conocen trabajos publicados que comprueben esta hipótesis.

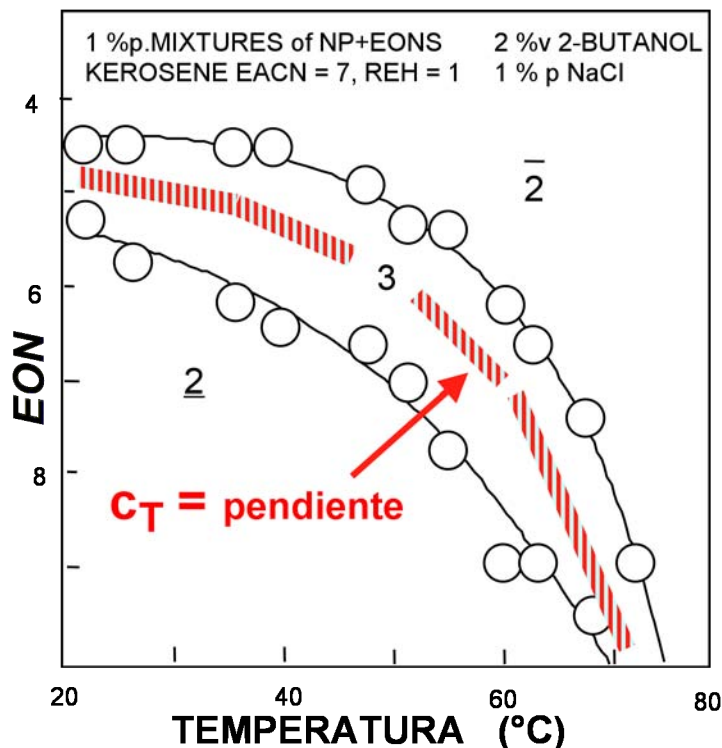


Figura 1: Comportamiento de fase de un sistema noiónico (variable EON - temperatura)

2. PRINCIPIO de la INSENSIBILIDAD a la TEMPERATURA mediante una MEZCLA ANIONICA-NOIONICA

Supondremos que las correlaciones para la obtención de una formulación óptima son estrictamente lineales en función de la temperatura, o al menos que existe una linealidad entre el efecto de la temperatura y el de alguna otra variable de formulación escogida como variable de barrido para dar cuenta del efecto de la temperatura.

Si examinamos las correlaciones vemos que hay dos términos comunes que se definen de la misma forma, a saber la temperatura y la naturaleza de la fase aceite (ACN). Vamos, por tanto, a comparar el efecto relativo de la temperatura sobre los dos tipos de surfactante, a través del efecto compensatorio sobre el ACN.

Si todas las otras variables fisico-químicas se mantienen constantes y que no se varía sino el ACN y la temperatura de manera de mantener la formulación óptima, se tendrá, respectivamente para el sistema aniónico y el sistema noiónico:

$$- K \quad dACN - a_T dT = 0 \quad \text{a} \quad \sigma, S \text{ et } f(A) \text{ constantes} \quad <3>$$

$$- k \quad dACN + c_T dT = 0 \quad \text{a} \quad \alpha, EON, S \text{ et } \phi(A) \text{ constantes} \quad <4>$$

estas relaciones expresan el cambio del ACN óptimo (ACN*) como una función de la temperatura, o viceversa. Se puede entonces comparar los valores relativos (12, 13, 17, 18):

$$\left. \frac{\partial ACN^*}{\partial T} \right|_{AI} = - \frac{a_T}{K} = - 0.06 \pm 0.01 \quad \left. \frac{\partial ACN^*}{\partial T} \right|_{NI} = \frac{c_T}{k} = 0.4 \pm 0.1 \quad <5>$$

Se observan dos diferencias esenciales. De un lado el signo de los coeficientes no es el mismo, lo que significa que los efectos son opuestos, como se esperaba. La segunda diferencia concierne al valor absoluto del efecto, que es del orden de cinco a seis veces más intenso para los surfactantes noiónicos.

Se observará sin embargo que existe una imprecisión del orden de 10% sobre a_T , mientras este es tres veces más grande sobre c_T .

Antes de discutir sobre la mezcla aniónica - noiónica, recordaremos el concepto de regla de mezcla lineal. Sea Y una de las variables de formulación (ACN por ejemplo), y Y^* su valor óptimo en un barrido de formulación. Si se realiza un barrido para un surfactante 1, un otro para un surfactante 2 y una serie de barridos para una serie de mezclas M , se tendrá una mezcla lineal si:

$$Y_M^* = x_1 Y_1^* + x_2 Y_2^* \quad <6>$$

donde X_i indican las fracciones (por ejemplo molares) de los componentes.

Si se deriva la ecuación anterior con relación a la temperatura se obtiene:

$$\left. \frac{\partial Y^*}{\partial T} \right|_M = x_1 \left. \frac{\partial Y^*}{\partial T} \right|_1 + x_2 \left. \frac{\partial Y^*}{\partial T} \right|_2 \quad <7>$$

que podemos escribir más simplemente utilizando la notación apostrofe para indicar la derivada con relación a la temperatura.

$$Y_M^{*'} = x_1 Y_1^{*'} + x_2 Y_2^{*'} \quad <8>$$

Si las ecuaciones <1> y <2> son estrictamente lineales en T, las derivadas parciales simbolizadas por un apostrofe son constantes en la ecuación <8>. Si además, la ecuación <8> es estrictamente lineal en X (como se indica), se puede decir que el cambio de formulación óptima en función de la temperatura es función lineal de la composición, y es independiente de la temperatura.

Cuando los surfactantes 1 y 2 son respectivamente noiónico (NI) y aniónico (AI), la relación <8> traduce el principio de la obtención de una mezcla insensible a la temperatura (19). En efecto las derivadas $Y^{*'}_{NI}$ y $Y^{*'}_{AI}$ son de signo contrario, y se puede siempre encontrar una composición tal que $Y^{*'}_M$ sea nulo:

$$Y^{*'}_M = 0 = x_{NI} Y^{*'}_{NI} + (1-x_{NI}) Y^{*'}_{AI} \quad <9>$$

Si las ecuaciones <6> y <8> no son estrictamente lineales, se obtendrá sin embargo un resultado aproximado. En efecto, si se reemplaza por la ecuación <9> el valor promedio de las derivadas $Y^{*'}_{NI}$ y $Y^{*'}_{AI}$ se obtendrá un valor aproximado de X_{NI} , que se podrá mejorar por aproximaciones sucesivas.

3. INSENSIBILIDAD a la TEMPERATURA por medio de una MEZCLA ANIONICA-NOIONICA

En la práctica la variable ACN no es fácil a utilizar, en particular si se debe trabajar a temperatura elevada. A temperatura ambiente se está limitado por los alcanos líquidos de un lado al pentano y del otro el hexadecano, sea más o menos diez unidades.

La correlación para la obtención de la formulación óptima permite calcular que estas ocho unidades sobre ACN son equivalentes a solamente un factor tres sobre la salinidad o a 3.5 grupos metilenos en la parte lipofílica del surfactante.

Conviene entonces buscar una variable de comparación Y que sea a la vez menos restringida que el ACN en lo que concierne al rango experimental disponible, y que de otra parte presente una variación relativamente lineal en función de la temperatura. Nuestros estudios han demostrado que el logaritmo de la salinidad óptima satisface estos criterios.

Se encontrará en la literatura numerosos ejemplos de relación lineal entre $\ln S$ y la temperatura para surfactantes aniónicos (14); la figura 2 muestra un gráfico sobre el cual se puede apreciar la linealidad sobre un intervalo de 80°C.

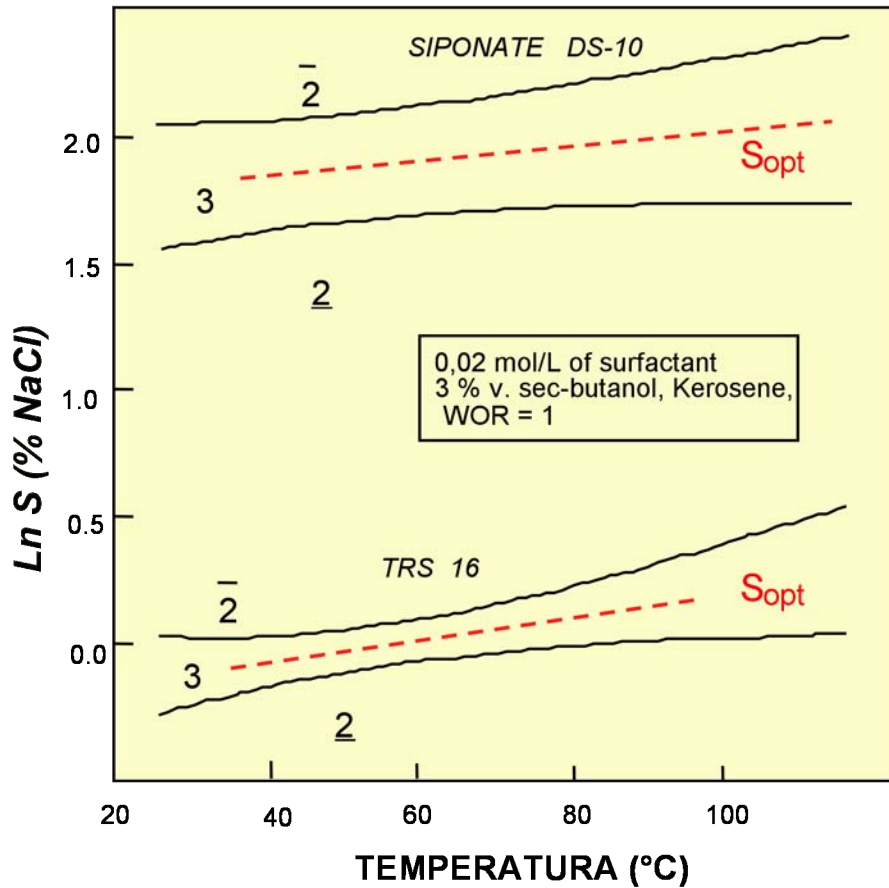


Figura 2: Comportamiento de fase de sistemas aniónicos (Ln S - Temperatura)

Los surfactantes noiónicos son mucho menos sensibles a la salinidad y es por tanto difícil obtener las dos fronteras de la zona trifásica realizando barridos de salinidad. Se toma entonces como formulación óptima el centro de la zona de temperatura en el cual el sistema presenta un comportamiento trifásico (17-18).

La figura 3 muestra que esta zona es muy extendida; sin embargo la medida de la tensión interfacial indica que el mínimo de tensión, y por tanto la formulación óptima, se encuentra más o menos al centro del rango de temperatura correspondiente al comportamiento trifásico. La formulación óptima se indica por la línea a trazos. En estas condiciones Ln S puede entonces tomarse como variable de comparación, y jugar el papel de Y. Se tendrá entonces las relaciones equivalentes donde c_T' no es necesariamente igual a c_T :

$$dLnS - a_T dT = 0 \quad \text{a } \sigma, \text{ ACN et } f(A) \text{ constantes} \quad <10>$$

$$dLnS + c_T' dT = 0 \quad \text{a } \alpha, \text{ EON, ACN et } \phi(A) \text{ constantes} \quad <11>$$

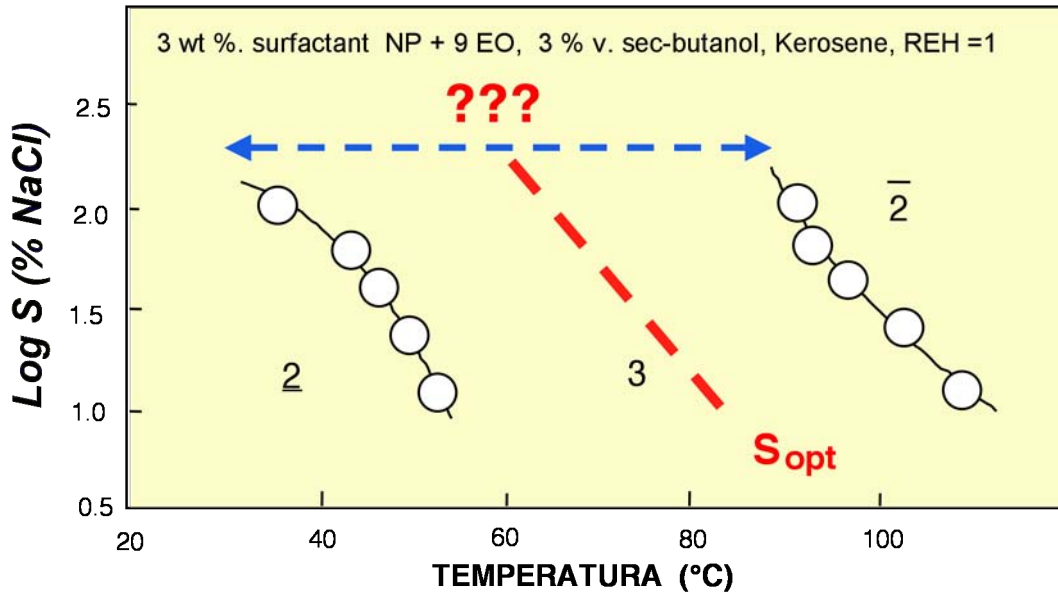


Figura 3: Comportamiento de fase de sistemas noiónicos (Ln S - Temperatura) (17)

La regla de mezcla lineal <6> se escribe entonces como:

$$\text{Ln } S^* \Big|_M = x_{NI} \text{Ln } S^* \Big|_{NI} + x_{AI} \text{Ln } S^* \Big|_{AI} \quad <12>$$

La linealidad de la regla de mezcla <12> es relativamente buena a baja proporción de surfactante noiónico, lo que es el caso que nos interesa, para ser a menudo no lineal a más de 50% de noiónico (10, 19).

La variación de la formulación óptima en función de la temperatura (ecuaciones <7> y <8>) se escribe entonces:

$$\frac{\partial \text{Ln } S^*}{\partial T} \Big|_M = x_{NI} \frac{\partial \text{Ln } S^*}{\partial T} \Big|_{NI} + x_{AI} \frac{\partial \text{Ln } S^*}{\partial T} \Big|_{AI} \quad <13>$$

La figura 4 indica la variación de $\text{Ln } S_M$ en función de la temperatura para diferentes mezclas aniónicas - noiónicas. Por una parte se constata que $\text{Ln } S_M$ es perfectamente lineal en T para todas las mezclas tratadas (17, 19). Esto indica que la ecuación <13> es exacta en lo que concierne al hecho que las derivadas sean constantes. Se nota que a baja proporción de noiónico, la pendiente es positiva, lo que indica que la mezcla aumenta de hidrofiliicidad cuando la temperatura aumenta; al contrario por encima de 45% de noiónico la pendiente se hace negativa.

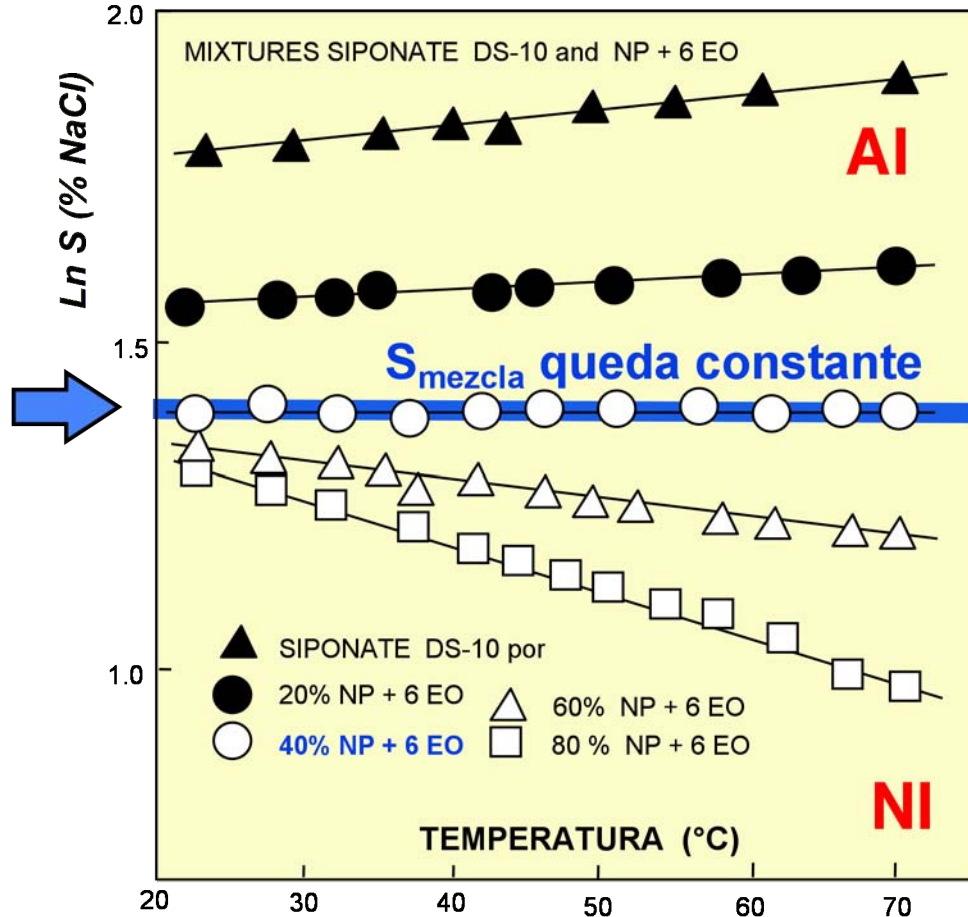


Figura 4: Variación de la salinidad óptima en función de la temperatura para diferentes mezclas aniónicas - noiónicas (17)

Al graficar la derivada del logaritmo de la salinidad óptima con relación a la temperatura en función de la composición (figura 5), para probar la ecuación <13>. Se constata que la linealidad en X no es perfecta. En otros términos es probable que en la ecuación <13> los X no indiquen la composición global, pero un género de composición efectiva. Esto no tiene nada de extraño si se toman en cuenta las interacciones entre los dos tipos de surfactante.

La ecuación que define la insensibilidad de una mezcla a la temperatura <9> se escribe:

$$\frac{\partial \text{Ln } S^*}{\partial T} \Big|_{M=0} = x_{NI} \frac{\partial \text{Ln } S^*}{\partial T} \Big|_{NI} + x_{AI} \frac{\partial \text{Ln } S^*}{\partial T} \Big|_{AI} \quad <14>$$

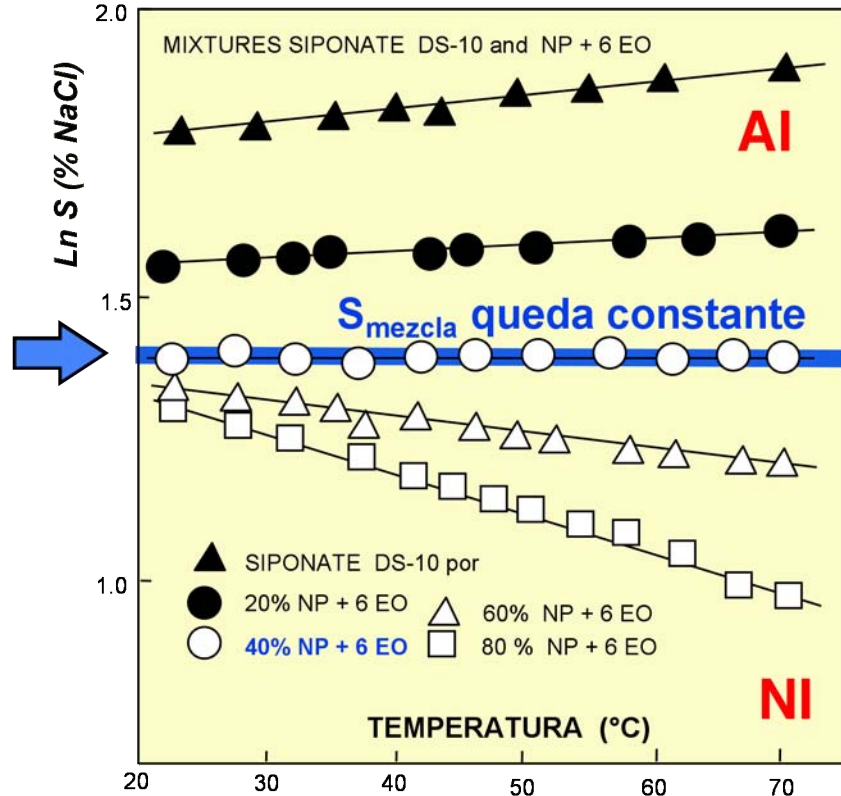


Figura 5: Sensibilidad a la temperatura para diferentes sistemas aniónicos - noiónicos (18)

Se ve en la figura 5 que el punto de cruce a ordenada cero (mezcla insensible a la temperatura) depende del surfactante. Esto está relacionado al hecho que el coeficiente c'_T , que indica la variación de $\text{Ln } S_{\text{NI}}$ en función de la temperatura varía con el número de grupos óxido de etileno (16, 17); se puede expresar esta variación como:

$$-c'_T = \left. \frac{\partial \text{Ln } S^*}{\partial T} \right|_{\text{NI}} = -0.01 (\text{EON} - 4.0) \quad <15>$$

La ecuación <14> posee, por tanto, una solución que depende del número de grupos de óxido de etileno del surfactante noiónico. Si se reemplaza los coeficientes $-a_T$ y $-c_T$ por sus valores se obtiene:

$$\left. \frac{\partial \text{Ln } S^*}{\partial T} \right|_{\text{M}} = -0.01 (\text{EON} - 4.0) x_{\text{NI}} + 0.01 x_{\text{AI}} = 0 \quad <16>$$

Si se supone que los X son las verdaderas fracciones, es decir que su suma es igual a la unidad, se tiene:

$$\left. \frac{\partial \text{Ln } S^*}{\partial T} \right|_{\text{M}} = -0.01 (\text{EON} - 4.0) x_{\text{NI}} + 0.01 (1 - x_{\text{NI}}) = 0 \quad <17>$$

La insensibilidad corresponde al valor de x°_{NI} que se puede calcular con la ecuación <17>:

$$x^{\circ}_{NI} = \frac{1}{EON - 3.0} \quad \text{ó} \quad EON - 3.0 = \frac{1}{x^{\circ}_{NI}} \quad <18>$$

La figura 6 muestra la variación de x°_{NI} en función del EON del surfactante noiónico. La línea punteada indica los valores obtenidos por la ecuación <18> mientras que los puntos indican los resultados experimentales. Se observa una diferencia sistemática del orden de la unidad del EON.

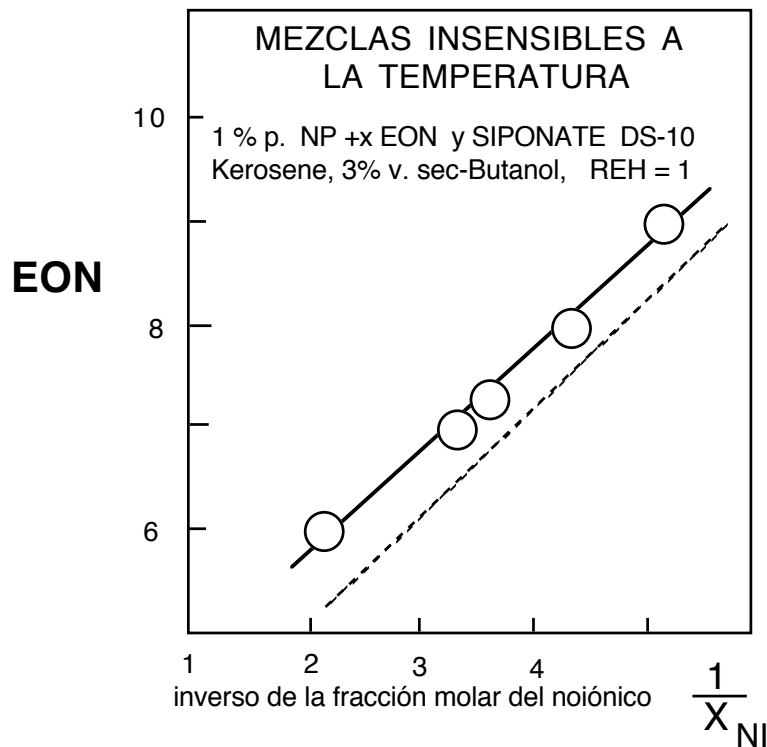


Figura 6: Relación entre la proporción del surfactante noiónico necesario para obtener una mezcla insensible a la temperatura, y el EON del surfactante noiónico (17).

Si la regla de mezcla fuese estrictamente lineal, el EON del surfactante sería aproximadamente 0,8 unidades más bajo que lo que es en realidad. Es probable que la “pérdida” de hidrofiliicidad correspondiente a 0,8 unidades de EON se deba a la interacción entre las partes polares del surfactante aniónico y del surfactante noiónico que reduce la hidrofiliicidad (20).

Se ve entonces que una pequeña modificación del valor real del EON del surfactante noiónico nos lleva a la utilización de una regla de mezcla lineal, lo que es extremadamente interesante en la práctica.

Se terminará esta sección haciendo notar que se puede esperar la insensibilidad a la temperatura con una mezcla diferente dependiendo del surfactante noiónico, se dispone por tanto de un grado de libertad, que se puede utilizar para satisfacer un otro criterio de optimización, por ejemplo la insensibilidad a la composición.

4. OPTIMIZACION de una MEZCLA ANIONICA-NOIONICA

Se realizará la optimización a partir de los conceptos y resultados discutidos anteriormente.

Con el fin de desarrollar un razonamiento teórico se supone que se satisfacen las aproximaciones siguientes:

- (1) La regla de mezcla aniónica - noiónica es lineal según la ecuación <6>.
- (2) La derivada con relación a la temperatura de la regla de mezcla (ecuaciones <7> y <8> es también lineal, lo que implica que las derivadas con relación a la temperatura, llamadas a_T y c_T en las correlaciones son constantes.

Con el fin de simplificar la notación se llamará simplemente X (en lugar de X_{NI}) a la fracción de surfactante noiónico en la mezcla aniónica - noiónica. Se tiene entonces que las ecuaciones siguientes, donde Y representa una variable de barrido Y^* su valor a la formulación óptima del barrido:

Correlación para la formulación óptima del aniónico donde $Y = ACN$:

$$- K Y^* - a_T (T - 25) = - \sigma - \ln S + f(A) \quad <1>$$

que a σ , S y f(A) dados y constantes se escribe:

$$- K Y^* - a_T T = CAI = \text{Constante} \quad <19>$$

Correlación para la formulación óptima del noiónico donde $Y = ACN$:

$$- k Y^* + c_T (T - 25) = - \alpha + EON - b S + \phi(A) \quad <2>$$

que a α , EON, S y $\phi(A)$ dados y constantes se escribe:

$$- k Y^* + c_T T = CNI = \text{Constante} \quad <20>$$

Se hace notar que en todos los casos la salinidad, el alcohol, el ACN y la temperatura son los mismos para los dos tipos de sistemas y sus mezclas. La hidrofiliicidad relativa de los surfactantes que se expresa a través de σ , α y EON, se traduce por medio de una variación en las constantes C_{AI} y C_{NI} .

Regla de mezcla:

$$Y_M^* = X Y_{NI}^* + [1-X] Y_{AI}^* \quad <6>$$

Insensibilidad a la temperatura:

$$\frac{\partial Y_M^*}{\partial T} = X \frac{\partial Y_{NI}^*}{\partial T} + [1-X] \frac{\partial Y_{AI}^*}{\partial T} = 0 \quad <7>$$

Si se lleva a la ecuación <6> la solución en X de la ecuación <7> se observa que el valor de Y_M^* depende de los valores de Y_{AI}^* y Y_{NI}^* , es decir de la hidrofiliicidad de los surfatantes. Si se supone que en la práctica el valor de T_M^* se fija, se podrá dar uno de los dos valores Y_{NI}^* ó Y_{AI}^* y calcular el otro para satisfacer la ecuación <6>.

Una manera de utilizar ese grado de libertad suplementario es buscar un sistema (insensible a la temperatura y con Y_M^* fijo) que sea también insensible al composición. Para esto será suficiente hacer nula la derivada de la formulación óptima de la mezcla con relación a X. Si se deriva la ecuación <6> con relación a X, teniendo en cuenta que el hecho que los términos Y^* son independientes de X, se obtiene como condición:

$$\frac{\partial Y_M^*}{\partial X} = Y_{NI}^* - Y_{AI}^* = 0 \quad <21>$$

La ecuación <21> implica que el valor de Y^* de la variable de barrido a la formulación óptima sea el mismo para los dos surfactantes, es decir que ellos poseen la misma hidrofiliicidad.

Sin embargo, del hecho que la hidrofiliicidad de uno de los surfactantes varía con la temperatura de manera opuesta a la hidrofiliicidad del otro, esta igualdad no puede ser satisfecha que a una sola temperatura.

Sea X_s el valor de X que satisface la insensibilidad a la temperatura (ecuación <7>) y T_s el valor de T que satisface la insensibilidad a la composición (ecuación <21>). Sea Y_s^* el valor de Y^* para las condiciones $[X_s, T_s]$.

Las ecuaciones <19> y <20> indican que Y_{NI}^* y Y_{AI}^* son funciones lineales de T; de este hecho cada uno de los dos términos de la ecuación <6> es a la vez función lineal de X y función lineal de T. En consecuencia se puede escribir el valor óptimo Y^* como una función bilineal de X y T:

$$Y_M^* - Y_s = \beta (X - X_s) (T - T_s) \quad <22>$$

donde se calculará fácilmente los valores de β , X_s y T_s a partir de las ecuaciones anteriores <19>, <20> y <6>:

$$\beta = \frac{k a_T + K c_T}{k K} \qquad Y^*_S = - \frac{C_{AI} c_T + C_{NI} a_T}{k a_T + K c_T}$$

$$X_S = \frac{k a_T}{k a_T + K c_T} \qquad T_S = \frac{K C_{NI} - k C_{AI}}{k a_T + K c_T}$$

<23>

Se constata que esta función es tal que:

$$\frac{\partial Y_M^*}{\partial T} = 0 \qquad \text{en } X = X_S, \quad \text{a cualquier } T,$$

y que

$$\frac{\partial Y_M^*}{\partial X} = 0 \qquad \text{en } T = T_S, \quad \text{a cualquier } X.$$

El punto $[X_s, T_s]$ es el punto donde el sistema es a la vez insensible a la temperatura y a la composición. Es el punto particular de la superficie $Y^*(X, T)$ donde las dos derivadas parciales se anulan.

Este no es ni un mínimo, ni un máximo, ya que las dos segundas derivadas con relación a X y a T son nulas y por esto se tiene:

$$\frac{\partial^2 Y_M^*}{\partial X^2} \frac{\partial^2 Y_M^*}{\partial T^2} < \left[\frac{\partial^2 Y_M^*}{\partial X \partial T} \right]^2$$

<24>

Se trata de un punto de tipo “silla”, donde la función Y^* pasa a la vez por un máximo y por un mínimo dependiendo del corte de la superficie que se considera.

La superficie torcida descrita por la ecuación <22> contiene dos rectas horizontales (en $Y^* = Y^*_s$), que no son otros que los ejes perpendiculares $X = X_s$ y $T = T_s$. De hecho la superficie está compuesta de rectas ya que la ecuación <22> indica que si se da T ($T = T_c$ constante), $Y^*_M - Y^*_s = \beta (T_c - T_s) (X - X_s)$ es una función lineal de X , <25>; y que si se da X ($X = X_c$ constante), $Y^*_M - Y^*_s = \beta (X_c - X_s) (T - T_s)$ es una función lineal de T <26>.

Estos cortes rectilíneos a X y a T constantes se indican en la figura 7, que representa la superficie Y^*_M en la vecindad del punto silla.

Esta superficie se conoce con el nombre de paraboloide hiperbólico o PH, ya que los cortes a Y^* constante son hipérbolas equilaterales y los cortes perpendiculares a estos

últimos a lo largo del eje principal, es decir a $X = m T$; son parábolas en donde la concavidad está dirigida hacia arriba o hacia abajo dependiendo del signo de m . En la figura 8 la curvatura de esta superficie se ha exagerado (reduciendo la escala de Y^*) y donde se puede visualizar las características dichas.

Punto "silla"
 X_s, T_s

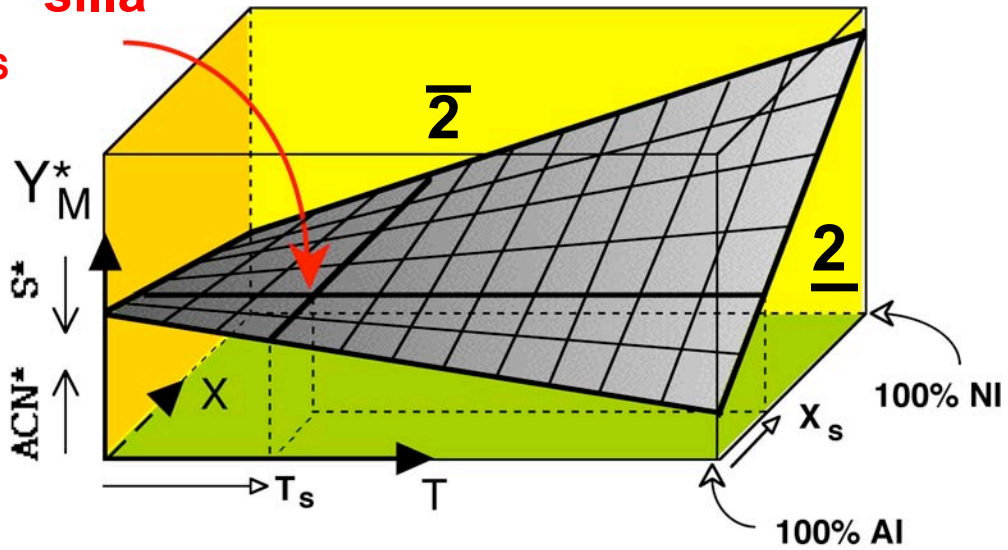


Figura 7: Superficie que representa la ecuación <22> cerca del punto "silla"

Punto "silla"
 X_s, T_s

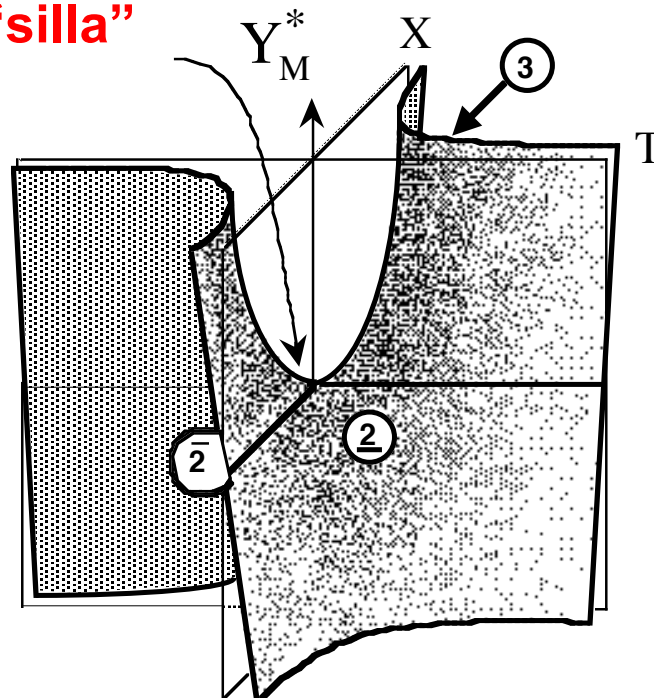


Figura 8: Geometría de la superficie que representa el comportamiento trifásico de un sistema que contiene una mezcla aniónica - noiónica, en función de la composición y de la temperatura.

Dejando a un lado los aspectos matemáticos, recordaremos que esta superficie curiosa es el lugar geométrico de los puntos donde la mezcla aniónica - noiónica presenta una formulación óptima, es decir un comportamiento de fase de tipo 3.

Ella separa por tanto dos zonas del espacio $[X, T]$ donde el comportamiento de fase será de un lado de tipo $\bar{2}$ y del otro de tipo $\underline{2}$. De hecho, la zona trifásica se extiende alrededor de la formulación óptima y en consecuencia el comportamiento de fase tipo 3 se producirá en una zona situada en la vecindad de la superficie representada por la ecuación <22>.

Ahora, probaremos esta representación y la hipótesis que han permitido construirla. Los cortes a X constante y a T constante debieran ser rectas, y sabemos que se cumple perfectamente para los primeros, aunque menos para los segundos.

5. MODELO del COMPORTAMIENTO de FASE en función de la COMPOSICION de la MEZCLA y de la TEMPERATURA

Las figuras 7 y 8 representan el lugar geométrico de la formulación óptima notada por Y^* (ACN* para fijar las ideas) en función de la temperatura y de la composición de la mezcla aniónica - noiónica. Si se dá el valor de la variable Y^* , por ejemplo $Y^* = Y^0$, el gráfico de comportamiento de fase en función de X y de T no es otro que el corte de la superficie Y^* por un plano horizontal situado a $Y^* = Y^0$.

La figura 9 muestra los tres casos posibles de corte dependiendo que el valor de Y^0 sea superior, inferior o igual a Y_s , casos que se denominan respectivamente I, II, III.

Antes de discutir los elementos de la figura 9, haremos notar que los diferentes casos pueden clasificarse de acuerdo a los valores relativos de las temperaturas T^*_{NI} y T^*_{AI} a los cuales el sistema noiónico ($X = 1$) y aniónico ($X = 0$) presentan su formulación óptima (para el valor dado de Y^* y de las otras variables de formulación). Nos referimos a estas temperaturas como a las temperaturas óptimas de los surfactantes puros, ya que se trata teóricamente del valor de la temperatura que produce un sistema trifásico en un barrido de temperatura.

Se conoce que para el sistema noiónico un aumento de la temperatura cerca de T^*_{NI} produce la transición del comportamiento de fase $\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$. Por el contrario para el sistema aniónico la transición cuando la temperatura aumenta cerca de T^*_{AI} es $\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \underline{2}$. Por debajo de su temperatura óptima un surfactante noiónico es hidrofílico y viceversa por encima de la temperatura óptima.

Comportamiento de Fase

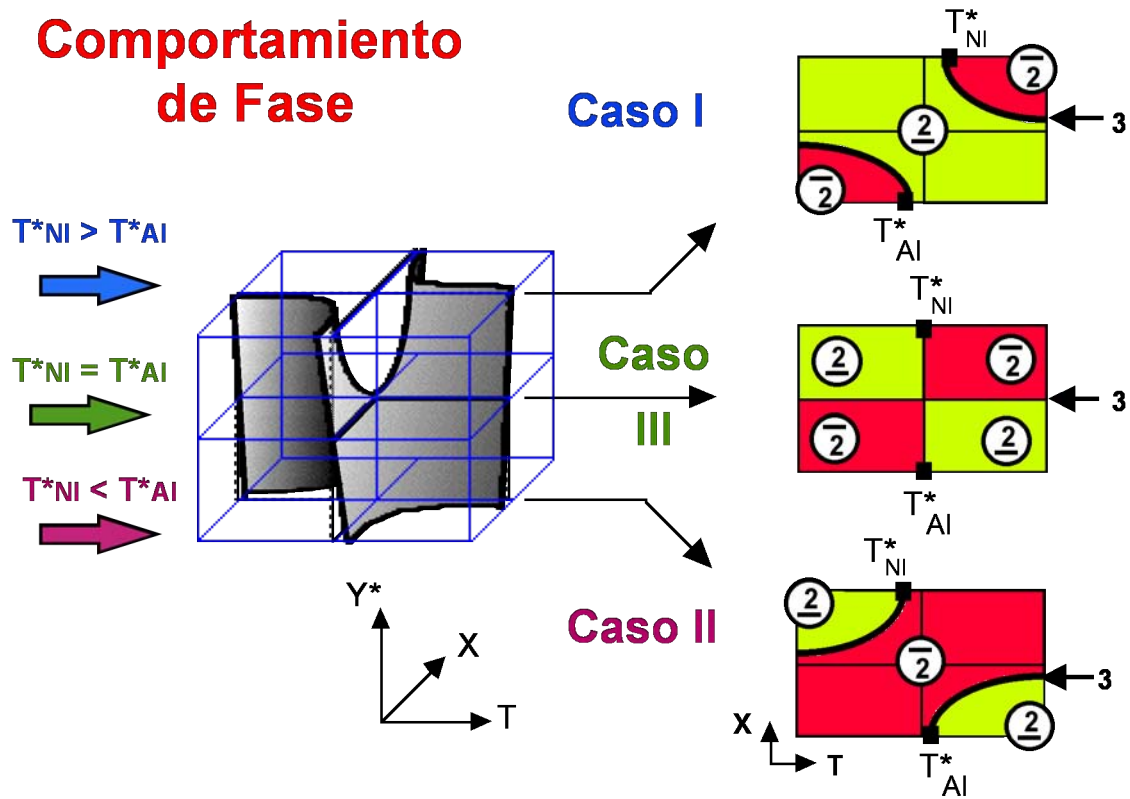


Figura 9: Gráficos de comportamiento de fase esperados para sistemas que contienen mezclas aniónicas - noiónicas en función de la composición y de la temperatura para los tres casos típicos.

Dependiendo de la posición relativa de las temperaturas T^*_{NI} y T^*_{AI} se tendrá entre las dos un intervalo de temperatura más o menos grande en el cual los dos surfactantes poseen el mismo comportamiento de fase ($\underline{2}$, $\overline{2}$ ó $\overline{3}$). En efecto:

Sí $T^*_{NI} > T^*_{AI}$, los dos surfactantes son hidrofílicos en el intervalo y producen un comportamiento de fase tipo $\underline{2}$.

Sí $T^*_{NI} < T^*_{AI}$, los dos surfactantes son lipofílicos en el intervalo y por tanto producen un comportamiento de fase tipo $\overline{2}$.

Sí $T^*_{NI} = T^*_{AI}$, los dos surfactantes están a la formulación óptima y producen, por tanto, un comportamiento de fase tipo $\overline{3}$.

5.1. CASO I ($Y_M^0 > Y_s$)

El corte de la superficie Y^* se hace a Y^0 por encima del punto "silla" (Y_s) y está formado por dos hipérbolas equilaterales de ecuación:

$$(X - X_s)(T - T_s) = \frac{Y_M^0 - Y_s}{\beta} \quad <27>$$

donde el segundo miembro de la ecuación <27> es positivo por definición del caso I y por el hecho de que β es positivo. En $X = 1$ (surfactante noiónico puro) $T = T_{NI}^*$; siendo que $(1 - X_s)$ es positivo, $T_{NI}^* > T_s$. En $X = 0$ (surfactante aniónico puro), $T = T_{AI}^*$ en este caso $(0 - X_s)$ es negativo, y $T_{AI}^* < T_s$.

Se deduce entonces que $T_{NI}^* > T_{AI}^*$, y que en el intervalo comprendido entre estas dos temperaturas los dos surfactantes puros presentan un comportamiento de fase tipo 2. Es evidente que al menos que exista una interacción considerable, el comportamiento de fase de las mezclas dentro de este intervalo de temperatura debe ser de tipo 2.

A temperatura suficientemente por debajo de T_s ($T < T_{AI}^*$), en la zona izquierda del diagrama de fase, el surfactante aniónico es lipofílico (2) mientras que el noiónico es hidrofílico (2).

Se puede obtener un comportamiento de fase óptimo tipo (3) por medio de una mezcla apropiada, en el cual la composición X es tal que $X < X_s$, ya que X no puede ser mayor que el valor de la asíntota.

A temperatura suficientemente por encima de T_s ($T > T_{NI}^*$), en la zona derecha del diagrama de fase, el surfactante noiónico es lipofílico (2) mientras que el surfactante aniónico es hidrofílico (2). Se puede obtener un comportamiento de fase óptimo (3) por medio de una mezcla apropiada, y por tanto la composición X es tal que $X > X_s$, ya que X no puede pasar por debajo del valor de la asíntota.

El gráfico del comportamiento de fase del caso I de las mezclas aniónicas - noiónicas comporta por tanto una zona 2 que ocupa el centro y atraviesa el diagrama en diagonal, y dos zonas extremas de tipo 2 que se localiza a alto porcentaje del noiónico a alta temperatura y alto porcentaje aniónico a baja temperatura.

5.2. CASO II ($Y_M^0 < Y_s$)

Se utilizan los mismos razonamientos que para el caso anterior, invirtiendo el papel de los surfactantes. El corte de la superficie Y^* se hace por debajo del punto selle (Y_s), y está formado por dos hipérbolas equilaterales de ecuación:

$$(X - X_s)(T - T_s) = \frac{Y_M^0 - Y_s}{\beta} \quad <27>$$

donde el segundo miembro de la ecuación <27> es negativo por definición del caso II y por que β es positivo. En $X = 1$ (surfactante noiónico puro) $T = T_{NI}^*$; dados que $(1 - X_s)$

es positivo, $T^*_{NI} < T_s$. En $X = 0$ (surfactante aniónico puro), $T = T^*_{AI}$, en este caso ($0 - X_s$) es negativo y $T^*_{AI} < T_s$.

Se deduce por tanto que $T^*_{NI} < T^*_{AI}$, y que dentro del intervalo comprendido entre estas dos temperaturas los dos surfactantes puros presentan un comportamiento de fase de tipo $\bar{2}$. En consecuencia al comportamiento de fase de las mezclas dentro de este intervalo de temperatura debe ser de tipo $\bar{2}$. A temperatura suficientemente por debajo de T_s ($T < T^*_{NI}$), en la zona izquierda del diagrama de fase, el surfactante aniónico es lipofílico ($\bar{2}$) mientras que el noiónico es hidrofílico ($\underline{2}$).

A temperatura suficientemente por encima de T_s ($T > T^*_{AI}$), en la zona derecha del diagrama de fase, el surfactante noiónico es lipofílico ($\bar{2}$) mientras que el aniónico es hidrofílico ($\underline{2}$). En los dos casos, se puede obtener un comportamiento de fase óptimo (3) por medio de una mezcla apropiada.

El gráfico del comportamiento de fase del caso II de las mezclas aniónicas - noiónicas comporta, por tanto, una zona $\bar{2}$ que ocupa el centro y atraviesa el diagrama en diagonal, y dos zonas extremas de tipo $\underline{2}$ que se localizan a alto porcentaje de noiónico y baja temperatura o a alto porcentaje de aniónico y alta temperatura.

5.3. Caso III ($Y^0_M = T_s$)

En este caso la representación gráfica de la ecuación <27> se reduce a los dos ejes $T = T_s$ y $X = X_s$, y el comportamiento trifásico se produce a lo largo de la cruz central. Los dos surfactantes tienen la misma temperatura óptima y su mezcla (en cualquier proporción) a esta temperatura produce un sistema trifásico.

Cuando nos alejamos de la temperatura óptima los dos surfactantes se alejan de su formulación óptima, pero de manera simétrica, uno se vuelve más hidrofílico y el otro más lipofílico, pero con el mismo desplazamiento.

Por esto los desplazamientos se compensan en la mezcla equimolar sea cual sea la temperatura. Esta cruz separa cuatro zonas en las cuales el comportamiento de fase está regido por el surfactante presente en mayor porcentaje.

- A baja temperatura y alto porcentaje de noiónico \rightarrow ($\underline{2}$).
- A baja temperatura y alto porcentaje de aniónico \rightarrow ($\bar{2}$).
- A alta temperatura y alto porcentaje de noiónico \rightarrow ($\bar{2}$).
- A alta temperatura y alto porcentaje de aniónico \rightarrow ($\underline{2}$).

El punto central de la cruz, es evidentemente el punto silla, donde de acuerdo a lo dicho anteriormente, el comportamiento de fase de tipo 3 es insensible tanto a la temperatura como a la composición. Esta insensibilidad se traduce por el hecho que el comportamiento de fase permanece de tipo 3 si nos alejamos del punto $[X_s, T_s]$ manteniendo constante cualquiera de las dos variables X o T.

6. COMPORTAMIENTO de FASE EXPERIMENTAL en función de la COMPOSICION de la MEZCLA y de la TEMPERATURA

La figura 10 muestra los gráficos de comportamiento de fase experimental en los tres casos mencionados en el aparte precedente.

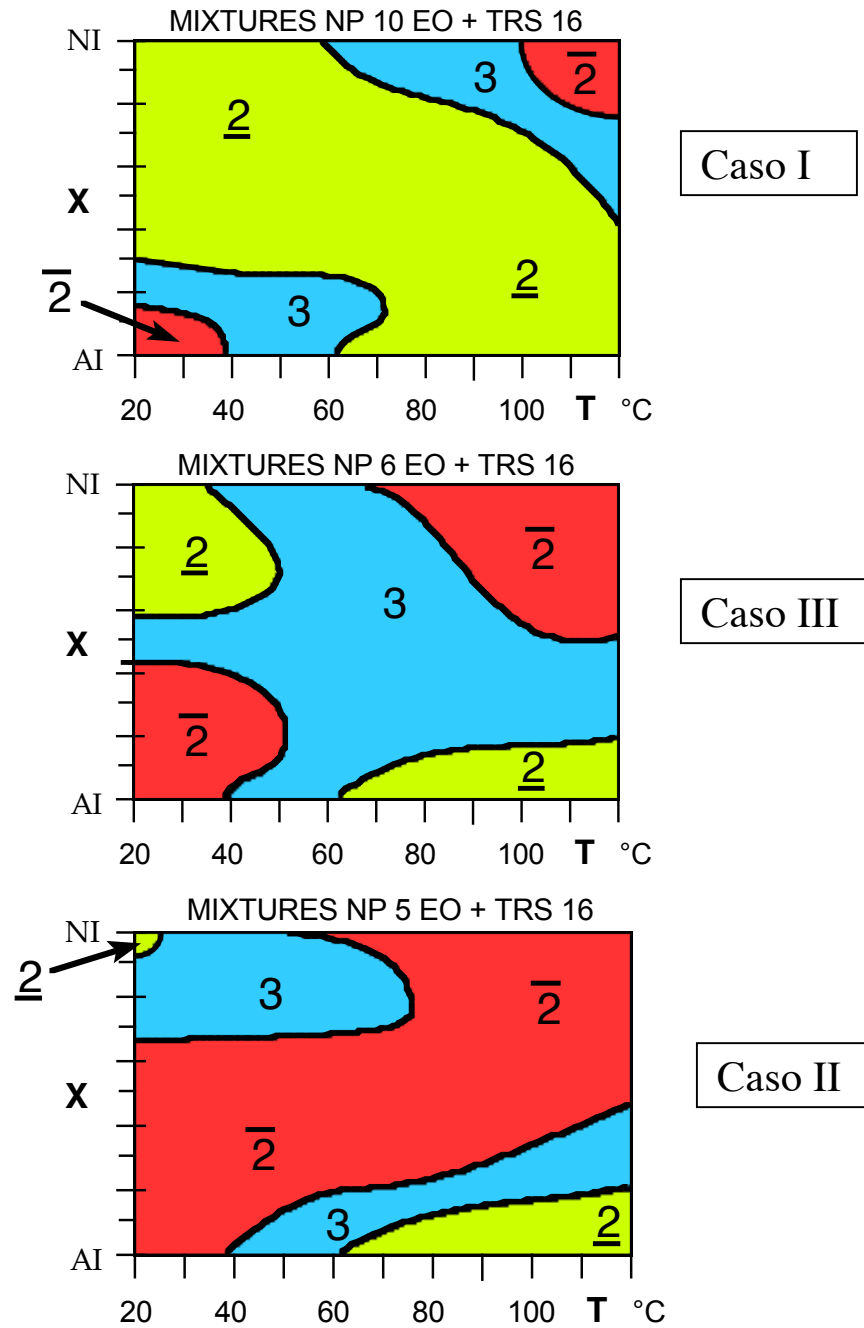


Figura 10: Gráficos experimentales del comportamiento de fase de sistemas conteniendo mezclas aniónicas - noiónicas en función de la composición y de la temperatura en los tres casos típicos

De hecho los tres gráficos no difieren en el ACN, ya que no es posible cambiarlo suficientemente para producir todos los casos de gráficos. Se ha utilizado una variable netamente más cómoda en lo que concierne al dominio de variación, el EON del surfactante noiónico.

En efecto se constata de acuerdo a la ecuación <2> (donde $K = 0,16$) que un cambio de una unidad de EON es equivalente a una variación de 6,25 unidades de ACN. La experiencia muestra que es necesario disponer de al menos 5 unidades de EON para obtener todos los casos de figuras, lo que sería equivalente a 30 unidades de ACN, un intervalo tres veces más grande que el de los alcanos líquidos. Se hará, por tanto, variar el EON del surfactante noiónico para pasar de un caso al otro.

Se ha dicho que no existe ninguna limitación a esto y los razonamientos son perfectamente válidos ya sea el EON o el ACN que produzcan el cambio de caso.

Estamos en presencia de tres posibles casos ($T^*_{NI} <, =, >$ que T^*_{AI}) tomando un surfactante aniónico de tipo sulfonato de petróleo y noiónicos de tipo nonil fenol (NP) con EON = 10 (caso I), 6 (caso III), y 5 (caso II).

Se trata de productos comerciales y los EON son, por tanto, los valores promedios de una distribución de tipo Poisson, eventualmente obtenido mezclando dos productos vecinos.

La concordancia entre la previsión de la figura 9 y los resultados experimentales de la figura 10 es sorprendentemente buena.

La figura 10 (caso III) presenta una forma cruciforme de comportamiento trifásico en el cual la posición en el diagrama permite estimar los valores $X_s = 0,5$ y $T_s = 60$ °C.

Alrededor de esta composición y de esta temperatura, se encuentra una zona trifásica extremadamente amplia que se extiende a todas las composiciones y todo el dominio de temperatura considerado. Se trata, por tanto, de una situación de doble insensibilidad.

Se puede pensar que las deformaciones de la cruz se deben probablemente a las interacciones aniónico - noiónico que reducen la hidrofiliidad de los grupos polares presentes.

Se constata que a baja temperatura, la zona trifásica corresponde a una mayor proporción del surfactante noiónico que a alta temperatura, lo que produce una cierta inclinación del brazo "horizontal" de la cruz que se puede explicar de la manera siguiente. A baja temperatura el surfactante noiónico es el surfactante más hidrofílico de la mezcla, y se requiere un exceso de este para compensar la pérdida de hidrofiliidad producida por la interacción entre los grupos polares.

Por el contrario, a alta temperatura es el surfactante aniónico que es el más hidrofílico, y por tanto el que debe estar en exceso para compensar la pérdida de hidrofiliidad. Se tendrá, por tanto, menos de noiónico en la mezcla.

En lo que concierne al hecho que la rama vertical no es estrictamente recta. Se puede atribuir a la noidealidad de la regla de mezcla o a un efecto del fraccionamiento del surfactante noiónico, aunque no se disponga de la información apropiada para corroborar estas suposiciones.

Los otros casos (I) y (II) de la figura 10 coinciden razonablemente con el comportamiento de fase previsto en la figura 9.

Si recordamos que la figura 9 se ha construido a partir de un modelo que supone la linealidad de las correlaciones para los dos tipos de surfactantes y la linealidad de la regla de mezcla, se podrían esperar desviaciones más marcadas.

POSTSCRIPTUM

Desde que se redactó la primera versión de este cuaderno se ha encontrado un trabajo que confirma el principio de la utilización de la mezcla aniónica-noiónica (21) para producir una insensibilidad a la temperatura, así como algunos trabajos que han sido publicados recientemente no solo sobre el comportamiento de fase con mezclas aniónica-noiónicas (22, 23), sino también sobre las propiedades de las emulsiones (24-26), y otras propiedades (27-28).

REFERENCIAS

- (1) Shinoda K., et Arai H., The correlation between PIT in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964)
- (2) Shinoda K., The correlation between the dissolution state of nonionic surfactant and the type of dispersion stabilized with the surfactant, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4 (1967)
- (3) Arai H. et Shinoda K., The effect of mixing of oils and nonionic surfactants on the phase inversion temperature of emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 396 (1967)
- (4) Shinoda K. et Arai H., The effect of phase volume on the phase inversion temperature of emulsions stabilized with nonionic surfactant, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 429 (1967)
- (5) Shinoda K., et Saito H., The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersions of the ternary system composed of water, cyclohexane and nonionic surfactant, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968)
- (6) Shinoda K., The comparison between the PIT system and the HLB value system to emulsifier selection, *Proceedings 5th Congress Surface Activity*, **2**, 275 (1969)
- (7) Shinoda K. et Saito H., The stability of O/W type emulsions as functions of temperature and HLB of emulsifiers : the emulsification by PIT-method, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258 (1969)
- (8) Shinoda K., et Kunieda H., Phase properties of emulsions : PIT and HLB, dans *Encyclopedia of Emulsion Technology*, P. Becher Ed., **1**, Chap. 5, M. Dekker (1988)
- (9) Reed R. et Healy R., Some physicochemical aspects of microemulsion flooding : a review, dans *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Shah D.O. et Schechter R.S., Eds., Academic Press (1977) p. 383
- (10) Salager J.L., *Physicochemical properties of surfactant-water-oil mixtures : phase behavior, microemulsion formation and interfacial tension*, PhD Dissertation, Univ. of Texas at Austin (1977)
- (11) Skauge A. et Fotland P., Effect of pressure and temperature on the phase behavior of microemulsions, *SPE Reservoir Eng.*, **nov. 1990**, 601
- (12) Salager J.L., Morgan J., Schechter J. L., Wade W. H., et Vasquez E., Optimum formulation of surfactant-oil-water systems for minimum tension and phase behavior, *Soc. Petrol. Eng. J.*, **19**, 107 (1979)
- (13) Bourrel M., Salager J. L., Schechter R. S., et Wade W. H., A Correlation for phase behavior of nonionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 451-461 (1980)
- (14) Bourrel M. et Schechter R. S., *Microemulsions and related properties*, M. Dekker (1988)
- (15) Antón R. E., Castillo P., et Salager J. L., Inversion de emulsiones por efecto de la temperatura, *Ciencia e Ingeniería*, **17** (2) 143 (1985)
- (16) Salager J. L. et Mosquera F., Efecto de la temperatura sobre el comportamiento de fase de los sistemas surfactante-agua-aceite conteniendo una mezcla aniónica-

- noiónica, *Ciencia e Ingeniería* , **18** (1) (1985)
- (17) Antón R. E., Andérez J.M., Graciaa A., Lachaise J., et Salager J. L., Phase behavior of anionic-nonionic mixed surfactant-oil-water systems, *8th Symp. Surfactants in Solution*, Gainesville FLA-USA, juin 1990
 - (18) Antón R.E., Mosquera F., Oduber M., et Salager J.L., Sistemas micelares óptimos insensibles a la temperatura, *II International Symposium on Enhanced oil Recovery* (II SIREMCRU), Paper SRM 297, Preprints **II**, 421-437, Maracaibo, feb 1987
 - (19) Salager J. L., Bourrel M., Schechter R. S., et Wade W. H., Mixing Rules for optimum phase behavior formulation of surfactant-oil-water systems, *Soc. Petrol. Eng. J.*, **19**, 271 (1979).
 - (20) Ben Ghoulam M., *Etude du partage des mélanges de tensio-actifs nonioniques et anioniques entre les phases des systèmes de Winsor*, Thèse Dr., Univ. de Pau P. A. (1984)
 - (21) Kunieda H., Hanno K., Yamagushi S., & Shinoda K., The three-phase behavior of brine/ionic surfactant/nonionic surfactant/oil system: evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of ionic surfactant, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 129-137 (1985)
 - (22) Gradzielski M., & Hoffmann H., Influence of charge on structure and dynamics of an O/W microemulsion. Effect of admixing ionic surfactant, *J. Phys. Chem.*, **98**, 2613-1623 (1994)
 - (23) Oh K-H., Baran J. R., Wade W. H., & Weerasooriya V., Temperature insensitive microemulsions phase behavior with nonionic surfactants, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **16**, 165-188 (1995)
 - (24) Antón R. E., Rivas H., & Salager J. L., Influence of temperature on the inversion of mixed surfactant emulsions, *First World Congress on Emulsion*, Paris, Francia. *Proceedings* vol. **1**, paper 1-30-189, EDS Editeur, Paris (1993)
 - (25) Antón R. E., Mosquera F., & Oduber M., Anionic-nonionic surfactant mixture to attain emulsion insensitivity to temperature, *Progress Colloid Polymer Science*, **98**, 85-88 (1995)
 - (26) Antón R. E., Rivas H., & Salager J. L., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part X : Emulsions made with anionic-nonionic surfactant mixtures, *J. Dispersion Sci. Technology*, **17** (6) 553-566 (1996)
 - (27) Schomacker R., & Strey R., Effect of ionic surfactants on nonionic bilayers: bending elasticity of weakly charged membranes, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3908-3912 (1994)
 - (28) Kahlweit M., Faulhaber B., & Busse G., Microemulsions with mixtures of nonionic and ionic amphiphiles, *Langmuir* **10**, 2528-2532 (1994)

version # 3, febrero de 1997

Texto: Mezcla aniónica-noiónica en función de la temperatura
Autor: Raquel Antón y Jean-Louis Salager
Referencia: Cuaderno FIRP # S718A
Versión # 3 (28/02/97)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadernos 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