

CUADERNO FIRP S725-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

FRACCIONAMIENTO de MEZCLAS de SURFACTANTES NO IONICOS POLIETOXILADOS

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 (2007)

FRACCIONAMIENTO de MEZCLAS de SURFACTANTES NOIONICOS POLIETOXILADOS

Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. REPARTO PREFERENCIAL – RESULTADOS EXPERIMENTALES	2
3. MODELO DE LA PSEUDOFASE INTERFACIAL	3
4. MODELIZACION DEL FRACCIONAMIENTO.....	7
4.1 COMPOSICION DE LA PSEUDOFASE INTERFACIAL	7
4.2 ESTUDIO DE UN CASO: OCTILFENOL POLIETOXILADO	9
4.3 EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL SURFACTANTE	11
4.4 EFECTODE LA RELACION AGUA/ACEITE	12
4.5 EFECTO DE LA DISTRIBUCION ORIGINAL	13
4.6 EFECTO DE LA NATURALEZA DEL ACEITE	16
4.7 EFECTO DE LA InVERSION DE AFINIDAD - BARRIDO DE $f(A)$	17
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19

1. INTRODUCCIÓN

En muchos casos prácticos se usan mezclas de surfactantes, bien sea porque los surfactantes comerciales son mezclas en una gran mayoría de los casos, bien sea porque el mezclado de dos o más surfactantes permite obtener propiedades intermedias o efectos sinérgicos (véase Cuaderno FIRP # S716A).

Existe esencialmente dos casos diferentes cuando se considera una mezcla de surfactantes.

En el primer caso las diferentes sustancias que componen la mezcla se comportan en forma idéntica, en particular en lo que trata de los fenómenos físico-químicos (adsorción, reparto entre fases, comportamiento de fase). En tal caso se dice que los diferentes surfactantes exhiben un comportamiento colectivo, en el sentido que se comportan como un pseudocomponente.

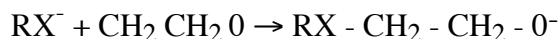
En el segundo caso ocurre lo contrario, ya que cada uno de los componentes de la mezcla de surfactantes exhibe un comportamiento individual (más o menos) independiente de los demás. Se habla entonces de comportamiento no colectivo, de reparto preferencial o de fraccionamiento.

En el Cuaderno FIRP # S716A se trata el caso de las mezclas a comportamiento colectivo o mezclas ideales. En el presente cuaderno se examinan los modelos que permiten describir el comportamiento no colectivo, en particular aquel de un surfactante noiónico comercial que posee una distribución de especies oligoméricas que presentan un grado de etoxilación variable.

Se han considerados los principales otros casos en varios cuadernos FIRP. En el Cuaderno FIRP # S718 se tratan las mezclas de surfactante aniónicos y noiónicos, con las cuales se pueden lograr una insensibilidad a la temperatura. En el Cuaderno FIRP # S717A se tratan los casos de los surfactantes sensibles al pH como los ácidos grasos o las aminas grasas. En el Cuaderno FIRP # S720A, se analiza el caso de las mezclas de surfactantes aniónico y catiónico con antagonismo de carga.

2. REPARTO PREFERENCIAL (de los oligómeros de un surfactante polietoxilado) - RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los surfactantes no iónicos polietoxilados se sintetizan por policondensación de óxido de etileno sobre un grupo funcional RX susceptible de ionizarse en forma RX^- en medio alcalino:



La sustancia etoxilada presenta la misma estructura ionizada que la sustancia original y por tanto puede servir de base para la condensación de otra molécula de óxido de etileno y así sucesivamente.

En consecuencia de la igual probabilidad de condensación de una molécula de óxido de etileno sobre una cadena polióxido de etileno cualquiera sea la longitud de ésta, los productos comerciales son mezclas que presentan una distribución de número de grupo óxido de etileno distribuidos según la ley de Poisson (a partir del segundo eslabón).

$$f(x) = \frac{\lambda^x e^{-\lambda}}{x!}$$

La ley de Poisson es una distribución discreta cuyo único parámetro λ es a la vez el valor promedio y la desviación típica.

La figura 1 ilustra la forma de la distribución de Poisson para varios valores del promedio.

Se nota que la distribución es notablemente asimétrica para valores pequeños del número medio de grupos EO (\overline{EON}), mientras que se torna simétrica para \overline{EON} superior a 10. Se notará también que la distribución contiene oligómeros con caracteres notablemente diferentes. Por ejemplo en el caso de la distribución con $\overline{EON} = 6$ lo cual corresponde en el caso de un alquil fenol etoxilado comercial a una sustancia hidrofílica, se notará que existe un porcentaje notable de oligómeros con $\overline{EON} \leq 4$ que son esencialmente insolubles en el agua. Aunque la mezcla sea globalmente hidrofílica, estas especies lipofílicas tendrán tendencia a separarse de la mezcla tan pronto como se presente la oportunidad.

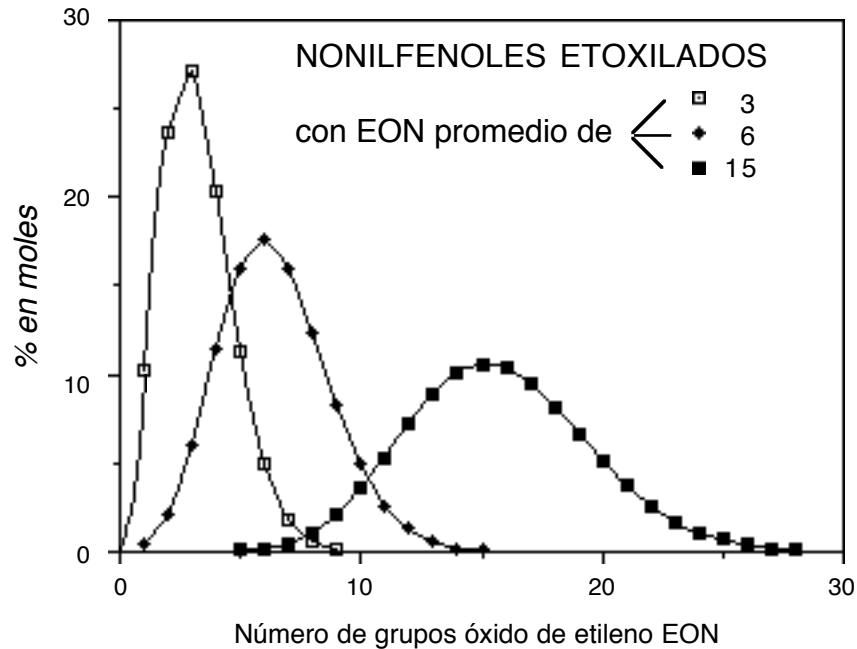


Figura 1: Distribuciones de EON según las leyes de Poisson.

Datos experimentales indican que en presencia de una fase agua y una fase aceite, una parte notable de las especies de bajo EON tiene tendencia a migrar en la fase aceite, mientras que la gran mayoría de las especies de alto EON permanecen en la fase agua.

El caso que nos interesa particularmente es el caso de un sistema surfactante-agua-aceite óptimo, que presenta al equilibrio un comportamiento trifásico. En tal caso, las diferentes especies oligoméricas son susceptibles de repartirse en forma diferente entre las tres fases. En consecuencia, la mezcla de surfactante presente en la interfase de la microemulsión, que es la que determina la formulación físico-química del sistema, no tiene necesariamente la misma composición que la mezcla introducida en el sistema.

3. MODELO (teórico) DE LA PSEUDOFASE INTERFACIAL

El modelo de pseudofase fue introducido originalmente por Shinoda para describir la composición de la “piel” de una micela.

A continuación se describe el modelo de la pseudofase como fue desarrollado por G. Sayous y el equipo de la Universidad de Pau para describir un sistema trifásico.

Se supone que la microemulsión (fase media) está compuesta de un empaquetamiento de micelas de tipo S_1 y S_2 , según el modelo de Winsor en el caso óptimo. Esta microemulsión comprende por tanto una interfase altamente doblada que atrape en sus pliegues microdominios que contienen agua y aceite solubilizados (Fig. 2). Se supone que tanto el agua como el aceite solubilizados en la microemulsión tienen la misma composición que las fases en exceso en equilibrio con la microemulsión.

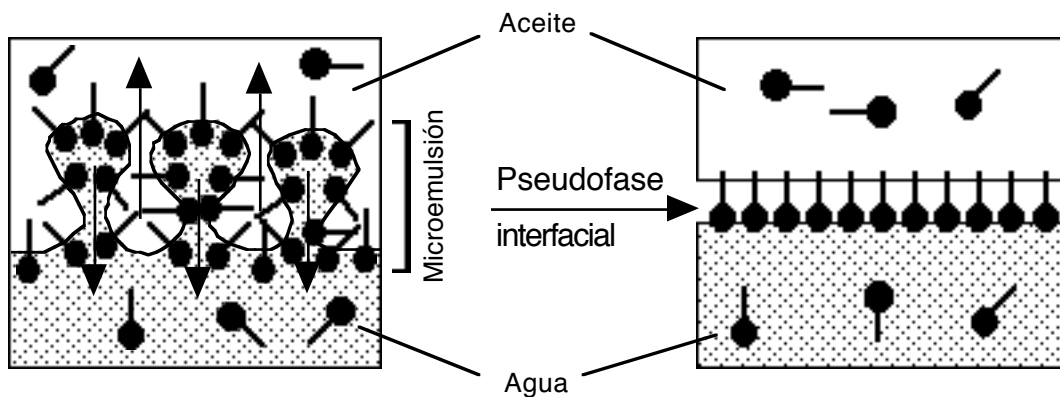


Figura 2: Modelo de las pseudofases

En consecuencia el sistema trifásico se puede descomponer en tres dominios. De un lado la fase agua que corresponde a la fase agua en exceso más el agua solubilizada en la microemulsión; de otro lado la fase aceite en exceso más el aceite solubilizado en la microemulsión; y finalmente la fase surfactante, llamada pseudofase interfacial, que contiene solamente el surfactante de la microemulsión, o sea esta pseudofase tiene la composición de la “piel” de las micelas, es decir que corresponde a la microemulsión despojada del agua y del aceite solubilizado.

Se supone adicionalmente lo siguiente:

- Que la cantidad de surfactante es pequeña (por ej. 2%) y por lo tanto que el volumen de la pseudofase es despreciable respecto a los volúmenes del agua y del aceite.
- Que la fase aceite contiene una cierta cantidad de los diferentes oligómeros en forma de disolución molecular.
- Que la fase agua contiene una cantidad de surfactante que corresponde a la CMC.

- Que cada uno de los oligómeros posee un equilibrio de reparto entre agua y aceite.
- Que la mezcla de oligómeros presente en la pseudofase se comporta como una solución ideal.
- Que las tres fases están en equilibrio físico-químico.

Se escribe que el potencial químico del componente “i” es el mismo en las tres fases:

$$\text{en aceite:} \quad \mu_i^o = \mu_i^{o*} + RT \ln C_i^o \quad (2)$$

$$\text{en agua:} \quad \mu_i^w = \mu_i^{w*} + RT \ln C_i^w \quad (3)$$

$$\text{en pseudofase: (solución ideal)} \quad \mu_i^p = \mu_i^{p*} + RT \ln X_i \quad (4)$$

donde las C son las concentraciones en las fases en exceso y X_i la fracción molar de la especie i en la mezcla de especies que compone la pseudofase interfacial.

Las μ_i^* son los potenciales químicos estándares en las diferentes fases; en la pseudofase μ_i^p es el potencial químico estándar en el caso de que la mezcla contiene solo el componente i ($X_i = 1$).

Nótese que si se tiene un solo surfactante, y que como en el caso de los surfactantes aniónicos, el coeficiente de reparto al óptimo es unitario (Salager 1977), la formulación óptima corresponde a la situación:

$$\mu_i^{*o} = \mu_i^{*w} \quad \text{ó} \quad \text{SAD} = 0$$

como desarrollado anteriormente (Salager, 1988).

Sin embargo, aquí se supone que el reparto de c/u de los oligómeros es independiente, y que se llama K_i la constante de reparto entre las fases agua y aceite:

$$K_i = \frac{C_i^w}{C_i^o} = \frac{N_i^w / V^w}{N_i^o / V^o} \quad (5)$$

donde los V son los volúmenes de las fases, y los N_i los números de moles. Si se introduce la sustancia i pura, las ecuaciones anteriores permiten escribir:

$$\mu_i^o = \mu_i^{o*} + RT \ln C_i^o \quad (6)$$

$$\mu_i^w = \mu_i^{w*} + RT \ln CMC_i \quad (7)$$

$$\mu_i^p = \mu_i^{p*} \quad (8)$$

de donde
$$\mu_i^{w*} + RT \ln CMC_i = \mu_i^{p*} \quad (9)$$

Sustituyendo en la relación (3) se obtiene:

$$\mu_i^p = \mu_i^{w*} + RT \ln CMC_i + RT \ln X_i \quad (10)$$

e igualando con la relación (3):

$$\mu_i^w = \mu_i^{w*} + RT \ln C_i^w \quad (11)$$

se obtiene:
$$C_i^w = CMC_i X_i \quad (12)$$

balance total de la especie i :
$$N_i^T = N_i^w + N_i^o + N_i^p \quad (13)$$

fracción molar interfacial de la especie i :
$$X_i = \frac{N_i^p}{\sum_i N_i^p} \quad (14)$$

despreciando el volumen de la pseudofase:

$$V^T = V^o + V^w \quad (15)$$

sea Z la relación volumétrica agua-aceite:

$$Z = \frac{V^w}{V^o} \quad (16)$$

combinando las relaciones anteriores en la ecuación (13):

$$N_i^T = X_i \left\{ V^w \text{CMC}_i \left(1 + \frac{1}{Z K_i} \right) + \sum_i N_i^P \right\} \quad (17)$$

con la condición:
$$\sum_i X_i = 1 \quad (18)$$

Si se fija la cantidad total de moles de cada oligómero “i”, a saber N_i^T , los volúmenes de fase (V^w y V^o , y por tanto Z), y las características físico-químicas de las sustancias (CMC_i y K_i), entonces se puede escribir n veces la ecuación (17) (para $i = 1, 2 \dots n$ oligómeros) más la ecuación (18), a saber $(n + 1)$ ecuaciones. Estas deben permitir hallar el valor de $(n + 1)$ incógnitas: los n valores de X_i , más el valor de $\sum N_i^P$, número total de moles de surfactante en la pseudofase.

Estos $n + 1$ valores permiten calcular las concentraciones en fase agua (ecuación 12), en la fase aceite (ecuación 5) y en la pseudofase (ecuación 14).

4. MODELIZACION DEL FRACCIONAMIENTO DE UN SURFACTANTE NOIONICO COMERCIAL

4.1. COMPOSICION DE LA PSEUDOFASE INTERFACIAL

En algunos casos, se sabe la composición de la mezcla de surfactantes que se colocó en el sistema. Por ejemplo si se trata de un producto comercial, la distribución de los grupos EO obedece en general una distribución de Poisson (a partir del segundo grupo):

$$f_i^T = \frac{N_i^T}{\sum_i N_i^T} = \frac{\overline{EON}^{i-1} e^{-\overline{EON}}}{(i-1)!} \quad (19)$$

donde \overline{EON} es el valor promedio (no necesariamente un entero) y donde f_i^T es la fracción molar en la mezcla del oligómero con i grupos óxido de etileno.

Conociendo N_i^T , los datos físico-químicos CMC_i y K_i , y las condiciones V^o y V^w se procede a resolver el sistema:

$$X_1 = N_1^T / \left\{ V^w CMC_1 \left(1 + \frac{1}{Z K_1} \right) + \sum_i N_i^P \right\} \quad (20 a)$$

$$X_2 = N_2^T / \left\{ V^w CMC_2 \left(1 + \frac{1}{Z K_2} \right) + \sum_i N_i^P \right\} \quad (20 b)$$

.....

$$X_n = N_n^T / \left\{ V^w CMC_n \left(1 + \frac{1}{Z K_n} \right) + \sum_i N_i^P \right\} \quad (20 n)$$

$$\sum_i X_i = 1 \quad (18)$$

En la práctica se supone un valor del termino $\sum N_i^P$, cantidad de moles totales de surfactante presente en la pseudofase. En general se puede suponer que la cantidad de surfactante en la fase acuosa es pequeña, que la cantidad que fracciona en la fase aceite es notable (por ej. 20%), y que la mayoría del surfactante está presente en la microemulsión y por tanto en la pseudofase interfacial. Se supone por tanto que un valor de $\sum N_i^P$ del orden de $0.8 \sum N_i^T$.

Una vez escogido un primer valor de $\sum N_i^P$ se calculan los X_1, X_2, X_n por las ecuaciones (20 a - n).

Luego se calcula $\sum X_i$ y se compara con la unidad para comprobar la ecuación (18).

Si $\sum X_i > 1$ el valor $\sum N_i^P$ tanteado es demasiado pequeño, y viceversa.

Se escoge un nuevo valor de $\sum N_i^P$ para tantear en las ecuaciones (20 a - n) y así sucesivamente hasta que se cumpla la ecuación (18).

Este procedimiento es muy fácil de programar en cualquier microcomputadora.

Una vez que se tienen los valores X_i y $\sum N_i^P$ se puede calcular la distribución de grupos EO de las moléculas de la pseudofase, y el valor del \overline{EON} interfacial, que es el valor que se debe tomar en cuenta como variable de formulación.

$$\overline{EON}_{\text{interfacial}} = \frac{\sum_i i N_i^P}{\sum_i N_i^P} = \sum_i i X_i \quad (21)$$

de igual manera se puede calcular los valores \overline{EON} promedios en la fase agua y en la fase aceite:

$$\overline{EON}_w = \frac{\sum_i i N_i^W}{\sum_i N_i^W} \quad (22)$$

$$\overline{EON}_o = \frac{\sum_i i N_i^O}{\sum_i N_i^O} \quad (23)$$

y compararlos con el valor promedio global del surfactante que está presente en el sistema, que se llamará \overline{EON} “aparente”:

$$\overline{EON}_T \text{ ó aparente} = \frac{\sum_i i N_i^T}{\sum_i N_i^T} \quad (24)$$

Nótese que las ecuaciones (20 a - n) contienen términos que tienen que ver con la concentración del surfactante N_i^T y con la relación agua/aceite (V^W y Z). En consecuencia se debe esperar que tanto la concentración total del surfactante como la relación agua/aceite afecte el fraccionamiento.

4.2. ESTUDIO DE UN CASO : OCTILFENOL POLIETOXILADO

Sayous y colaboradores estudiaron un sistema surfactante-agua-aceite donde el surfactante era del tipo para-ter-octil-fenol etoxilado, el aceite era el isooctano y el agua, agua pura. Los datos de la tabla 1 pueden expresarse en forma analítica, relacionando el logaritmo neperiano de la CMC_i y del K_i con el número “i” de grupos de óxido de etileno.

$$\ln \text{CMC}_i = 0,171 \text{ HLB}_i + 3,43 \quad (25)$$

$$\ln K_i = 1,02 i - 8,83 \quad (26)$$

donde $\text{HLB} = \frac{1}{5}$ del porcentaje en peso de EO: $\text{HLB}_i = 20 \times \frac{44 i}{206 + 44 i}$ (27)

EON	Masa Molar	CMC en agua en mol/litro	Coefficiente de reparto entre agua e isooctano a 25°C	HLB
1	250	49,5	$(1,84 \pm 0,14) \times 10^{-4}$	3,52
2	294	76,5	$(7,17 \pm 0,90) \times 10^{-4}$	5,99
3	338	103	$(3,13 \pm 0,52) \times 10^{-3}$	7,81
4	382	129	$(9,83 \pm 0,62) \times 10^{-3}$	9,21
5	426	172	$(2,46 \pm 0,09) \times 10^{-2}$	10,32
6	470	250	$(5,92 \pm 0,33) \times 10^{-2}$	11,23
7	514	268	$(1,82 \pm 0,16) \times 10^{-1}$	11,98
8	558	283	$(5,04 \pm 0,47) \times 10^{-1}$	12,62
9	602	304	$1,42 \pm 0,13$	13,12
10	646	323	$3,85 \pm 0,14$	13,62
16	910	430		15,47

Tabla 1 - Características de los octilfenoles etoxilados

La figura 3 representa la distribución de EO en las diferentes fases para el caso en el cual se obtiene un sistema trifásico con 20,8 g de surfactante teroctil fenol etoxilado ($\overline{\text{EON}} = 5$) en un sistema conteniendo 1 litro de agua y 1 litro de isooctano a 25°C.

La fase aceite contiene 15% del surfactante, principalmente moléculas con pocos grupos EO, con un promedio $\overline{\text{EON}}_O = 3,1$.

La fase agua contiene 0,2% del surfactante a concentración igual a la CMC de la mezcla y con un $\overline{\text{EON}}_W = 6$, levemente superior al promedio global.

En cuanto a la pseudofase, contiene 85% del surfactante con una composición tal que $\overline{\text{EON}}_{\text{int}} = 5,2$ levemente más hidrofílico que el promedio global.

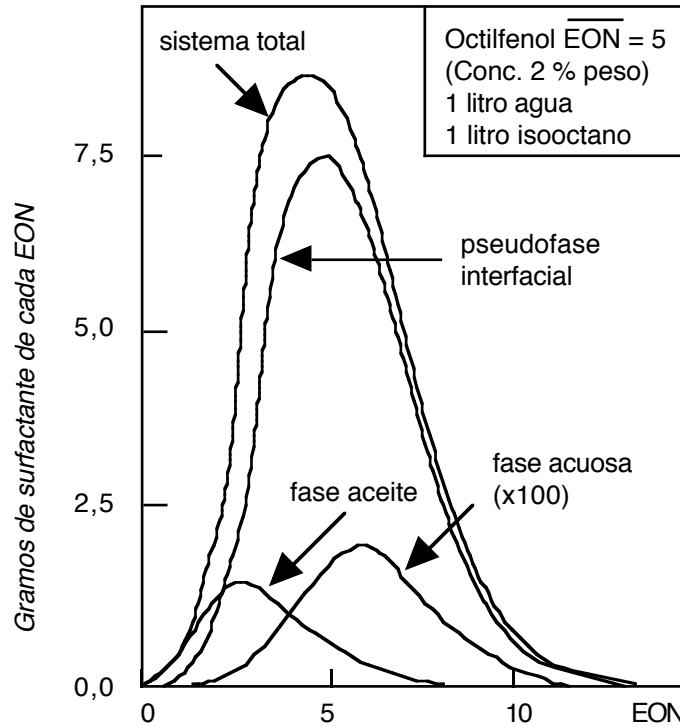


Figura 3. Distribución de los oligómeros en las diferentes fases de un sistema trifásico

4.3. EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL SURFACTANTE

La concentración total del surfactante está ligada con los valores de N_i^T y $\sum N_i^T$ por tanto tiene un efecto sobre la solución del sistema de ecuaciones (20).

El cálculo muestra que a medida que la concentración total del surfactante aumenta a relación agua/aceite constante:

- La proporción del surfactante presente en la fase agua disminuye, puesto que la cantidad disuelta se mantiene constante a la CMC de la mezcla.

- La proporción del surfactante presente en la fase aceite disminuye también porque la concentración en la fase aceite está ligada a la concentración en fase agua a través de los K_j .

- La proporción del surfactante total ubicado en la pseudofase aumenta; como consecuencia la pseudofase tiende a acumular la gran mayoría del surfactante y por tanto la composición de la pseudofase tiende a acercarse a la composición global.

- El \overline{EON} de las mezclas de surfactantes presentes en la pseudofase y en ambas fases en exceso tiende a disminuir hasta alcanzar un valor asintótico a alta concentración total.

(Véase figura 4). Todo pasa como si el surfactante se tornará menos hidrofílico cuando su concentración total aumenta, y viceversa.

Eso resulta del hecho de que a mayor concentración total, menor la proporción relativa de oligómeros lipofílicos que fraccionan en la fase aceite, y por tanto mayor la proporción relativa de oligómeros lipofílicos presentes en la pseudofase.

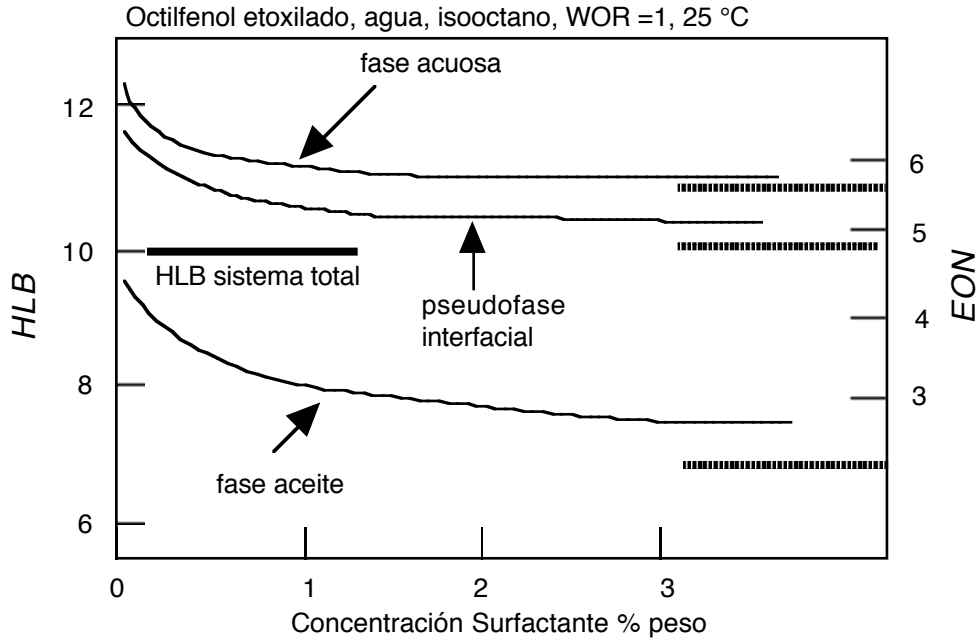


Fig. 4: Variación del HLB de las diferentes fases con la concentración total de surfactante

4.4. EFECTO DE LA RELACION AGUA/ACEITE

La relación agua/aceite aparece también en las relaciones (20) y por tanto es susceptible de influenciar el fraccionamiento.

Intuitivamente se puede pensar que a medida que la proporción de la fase acuosa aumenta, más surfactante se disuelve en la fase acuosa; pero el surfactante que se disuelve en la fase acuosa es más bien hidrofílico y por tanto el surfactante que queda en la pseudofase se torna más lipofílico.

La figura 5 indica que el \overline{EON} interfacial tiende a disminuir cuando la relación agua/aceite aumenta.

La figura 5 indica también que esta variación depende de la concentración total del surfactante y que existe un valor crítico Z_c al cual la tendencia vista en la sección anterior se invierte. Para el sistema isooctano-agua-octilfenol etoxilado $Z_c = 350$. Para valores de Z superiores a 350, entonces un aumento de la concentración de surfactante resulta en un aumento de la hidrofiliicidad del surfactante.

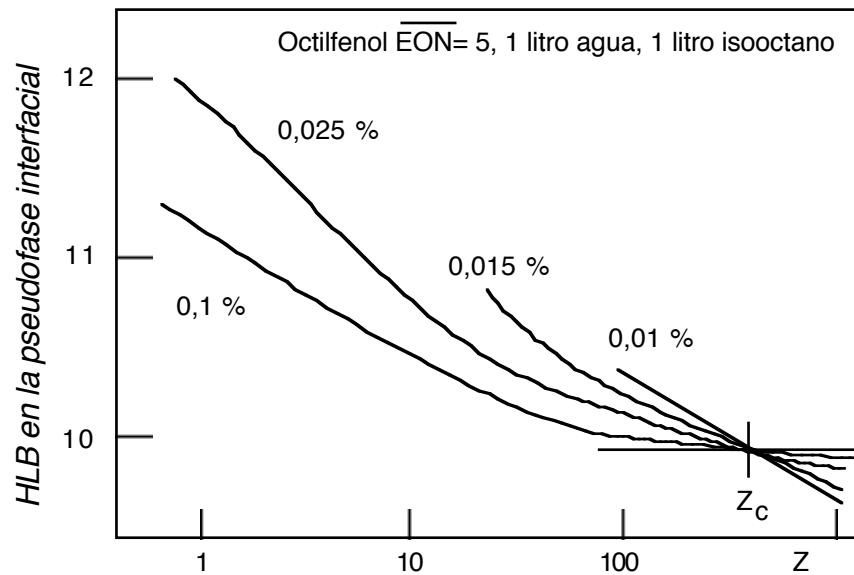


Figura 5: Variación del HLB de la pseudofase interfacial en función de la relación agua/aceite para diferentes concentraciones de surfactante

4.5. EFECTO DE LA DISTRIBUCION ORIGINAL

En la gran mayoría de los casos de surfactantes noiónicos, el barrido de formulación se realiza mediante un barrido de EON, el cual se obtiene al mezclar en diferentes proporciones a dos surfactantes de EONs vecinos.

La regla de mezcla es aproximadamente lineal si los EONs de los surfactantes mezclados son suficientemente vecinos.

Por ejemplo se puede obtener $\overline{EON} = 5$ al mezclar iguales proporciones molares de surfactantes con $\overline{EON} = 4$ y $\overline{EON} = 6$.

Se podría pensar que tal regla sigue válida si se mezclan surfactantes con $\overline{EON} = 3$ y 7 2 y 8, 1 y 9. En realidad no es el caso y eso se debe al hecho de que el fraccionamiento depende notablemente del tipo de oligómeros presentes en la distribución.

En efecto un surfactante con $\overline{EON} = 2$ contiene una fuerte proporción de oligómeros lipofílicos ($\overline{EON} < 4$) que van a fraccionar en la fase aceite y por tanto que no se encontrarán en la pseudofase interfacial. Al contrario un surfactante con $\overline{EON} = 4$ contiene menos oligómeros susceptibles de fraccionar en la fase aceite.

En otros términos las mezclas equimolares 4+6 y 2+8 no resultarán en la misma formulación interfacial. Eso significa que para obtener la misma formulación interfacial y por tanto un sistema trifásico, se deberá cambiar las proporciones de los surfactantes que se mezclan.

Se puede resumir diciendo que la regla de mezcla lineal es la que contiene la composición de la mezcla interfacial

$$\overline{EON}_{int} = \sum_i X_i = \frac{\sum_i N_i^p}{\sum_i N_i^p} \quad (28)$$

mientras que la regla de mezcla basada sobre la composición total o global (\overline{EON} aparente)

$$\overline{EON}_{ap} = \frac{\sum_i N_i^T}{\sum_i N_i^T} \quad (29)$$

es válida para dar cuenta de la formulación sólo si se mezclan surfactantes muy vecinos.

Sayous realizó barridos de formulación con los sistemas teroctil fenol etoxilado-agua-isooctano, a concentración 0.034 mol/l, y relación agua/aceite unitaria. Usó el surfactante comercial octilfenol con $\overline{EON} = 5$ y mezclas de surfactantes comerciales con mayor y menor \overline{EON} promedio. En cada caso de barrido de un binario, determinó la composición (en fracción molar) que producía el óptimo, es decir la misma formulación interfacial. A partir de los datos de la figura 3 que corresponde a un sistema trifásico obtenido con el surfactante comercial octilfenol con $\overline{EON}_{ap} = 5.0$, se calcula que $\overline{EON}_{int} = 5.2$

Las figuras 6 a y b indican la distribución de la mezcla global (\overline{EON}_{ap}), la distribución en la pseudofase (\overline{EON}_{int}) y la distribución en la fase aceite para dos casos. Primero en el caso de mezclas 7 + 3 de dos surfactantes relativamente vecinos, cuya distribución combinada es esencialmente unimodal, y segundo en el caso de mezcla 9 + 1,5 cuya distribución combinada es altamente bimodal. Esta diferenciación de los casos en base a la forma de la distribución de EON fue propuesta recientemente por N. Márquez (1993).

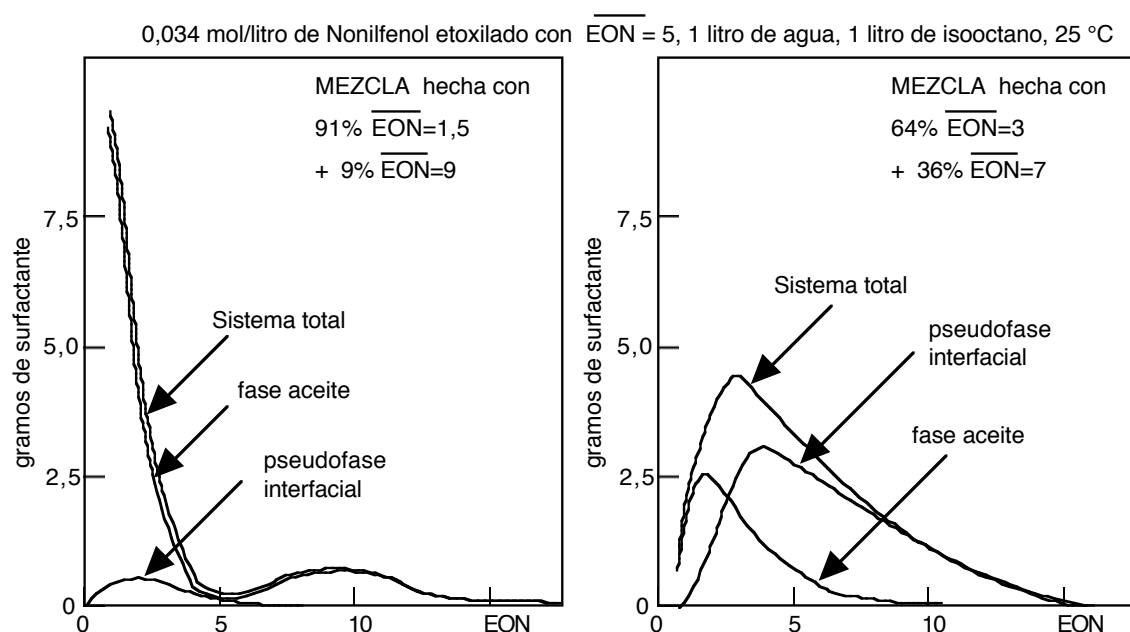


Figura 6: Efecto de la naturaleza de las sustancias mezcladas sobre el fraccionamiento

Los resultados de la tabla 2 y las figuras 3, 6 a/b indican claramente que cuando se mezclan dos surfactantes muy diferentes, entonces el fraccionamiento en la fase aceite es extremadamente severo y por tanto se requiere una proporción considerable del surfactante lipofílico para que una cantidad suficiente de éste se encuentre en la pseudofase.

Ya hemos notado que para estos sistemas el óptimo de formulación interfacial se ubica en $\overline{EON}_{int} = 5,2$. Eso se obtiene con $\overline{EON}_{ap} = 5$ con surfactante comercial solo, con $\overline{EON} = 4,4$ con mezclas de $\overline{EON} : 7 + 3$ y con $\overline{EON} = 2,18$ con mezcla de $\overline{EON} : 9 + 1,5$.

Se notará que en el último caso 78% del surfactante total, es decir casi el 90% del surfactante lipofílico con $\overline{EON} = 1,5$ fracciona en el aceite. En otros términos sólo un 10% de este surfactante participa en la formulación. Esta última anotación indica claramente que el efecto del fraccionamiento puede ser el efecto más importante en ciertas circunstancias. Eso también indica que al mezclar dos sustancias no se obtiene siempre el efecto intermedio deseado.

TABLA 2

$\overline{\text{EON}}$ del o de los octifenoles mezclados	Composición	% en masa del surfactante en aceite (Fraccionamiento)
5 solo	1,00	15
7 + 3	0,36 + 0,64	27
7 + 1, 5	0,28 + 0,72	54
9 + 3	0,23 + 0,77	30
9 + 1,5	0,09 + 0,91	78

4.6. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL ACEITE

Cabe hacer notar que el fraccionamiento depende notablemente de la naturaleza de la fase aceite. En el caso discutido anteriormente (isooctano) se puede calificar el fraccionamiento como más bien poco severo; se ha demostrado que con aceites aromáticos o polares, el fraccionamiento puede ser aún más severo, tan severo que no hay forma de introducir un surfactante sin que fraccione esencialmente en un 100% en la fase aceite.

Como consecuencia no se puede obtener una formulación más lipofílica que cierto valor, que es el valor mínimo que alcanza la formulación de la pseudofase.

Ciertos autores han realizado barridos de ACN mediante la mezcla de un alcano (por ejemplo octano) de $\text{ACN} = 8$ con un aromático liviano (por ejemplo benceno $\text{EACN} = 0$).

El valor de K_i decrece considerablemente con el aumento de proporción de benceno en la fase aceite; se encontró incluso que todos los K_i decrecen por un mismo factor, lo que hace que la variación de las K_i con i se mantiene igual.

Como todos los K_i decrecen al aumentar la proporción de benceno en la fase aceite, entonces una mayor proporción de todos los oligómeros se fracciona en el aceite, y como consecuencia una menor proporción queda en la pseudofase. Pero los que fraccionan más son los más lipofílicos y por tanto lo que queda en la pseudofase es una proporción cada vez mayor de oligómeros hidrofílicos. La reducción del EACN al aumentar la proporción de benceno debería producir un cambio de comportamiento de fase Winsor I \rightarrow III \rightarrow II. Sin embargo, el aumento del carácter hidrofílico de la pseudofase interfacial, consecuencia del fraccionamiento, produce el efecto contrario (véase Fig. 7).

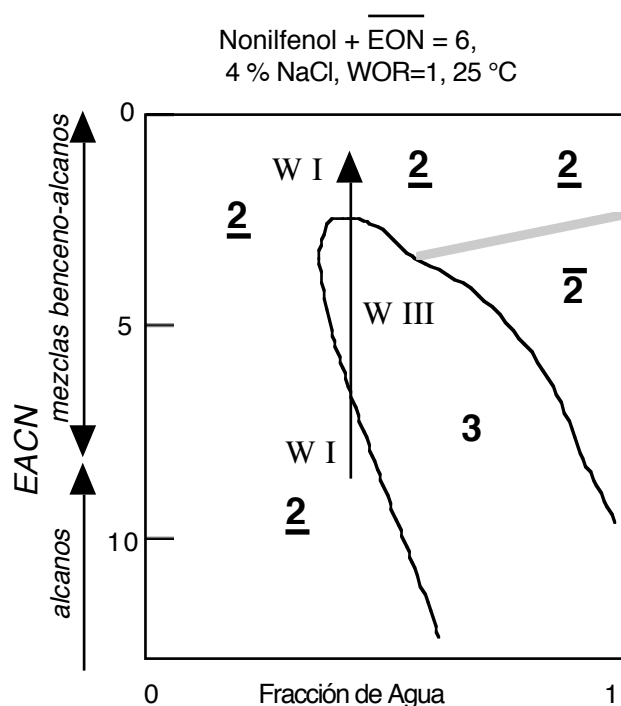


Fig. 7: Comportamiento de fase en un barrido bidimensional EACN-fracción de agua en el cual la variación de EACN se obtiene mezclando benceno y alcano.

En la figura 7 se nota que una reducción de EACN (de abajo hacia arriba) produce el cambio Winsor I \rightarrow III \rightarrow I, en lugar del cambio normal Winsor I \rightarrow III \rightarrow II.

Este tipo de fenómeno produce la desaparición del comportamiento trifásico cuando el surfactante se torna demasiado afín para la fase aceite, bien sea por aceite polar o aromático, un surfactante de bajo EON o para temperatura demasiado alta.

4.7. EFECTO DE INVERSION DE AFINIDAD EN UN BARRIDO DE $f(A)$ CON UN ALOHOL LIPOFILICO.

Las correlaciones para la formulación óptima (Salager, Bourrel) contienen un término que da cuenta de la contribución del alcohol en el balance de afinidad entre la capa interfacial (surfactante + alcohol) y las fases agua y aceite.

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

$$\alpha - \text{EON} + bS - k \text{ ACN} + \phi(A) + c_T (T - 25) = 0$$

donde $f(A)$ y $\phi(a)$ son funciones crecientes de la concentración de alcohol y de su lipofilidad.

Para alcoholes poco solubles en agua (n-butanol, n-pentanol y más largo) se puede considerar que una pequeña cantidad de alcohol se ubica en la interfase entre las moléculas de surfactante. El anfífilo está entonces compuesto por una mezcla de surfactante y de alcohol. En esta mezcla el alcohol posee un carácter más lipofílico que el surfactante y por tanto un aumento de la concentración de alcohol a la interfase (consecuencia de un aumento de la concentración de alcohol en el sistema) produce la transición Winsor I \rightarrow III \rightarrow II.

Estudios recientes han permitido explicar el papel del alcohol lipofílico, no solo como un componente del anfífilo surfactante + alcohol, sino también como un componente de la fase aceite, particularmente de las capas de aceite vecinas a la interfase (Graciaa et al. 1993).

Trabajos recientes mostraron que la inversión de transición en el barrido anómalo es la combinación de dos efectos opuestos, que actúan sobre la composición interfacial de una mezcla de surfactantes (Salager 1994).

Cuando la concentración de alcohol empieza a aumentar, más y más alcohol participa en la pseudofase interfacial y por tanto la mezcla anfífila surfactante + alcohol se torna más lipofílica y se obtiene la transición Winsor I \rightarrow III. Si la concentración de alcohol sigue aumentando, más y más alcohol se fracciona en la fase aceite, la cual se torna cada vez más polar. Al tornarse más polar la fase aceite, aumenta el fraccionamiento de los oligómeros lipofílicos en el aceite y por tanto las especies que quedan en la pseudofase interfacial se tornan más hidrofílicas, y se produce la transición anómala III \rightarrow I, la cual se calificó de retrógrada (Salager 1994).

Este caso es esencialmente semejante al tratado en la sección anterior, aunque por razones diferentes. Un aumento de la afinidad de la fase aceite por el surfactante que produciría con un surfactante puro o una mezcla normal una transición Winsor I \rightarrow III \rightarrow II, resulta en un fraccionamiento mayor y a EON más altos de los oligómeros polietoxilados, lo que deja en la pseudofase interfacial una mezcla cada vez más hidrofílica, con la transición resultante Winsor II \rightarrow III \rightarrow I.

Si los efectos contrarios se equilibran justo en la situación Winsor III, se observa entonces el efecto de inversión de afinidad con una transición Winsor I \rightarrow III \rightarrow I.

REFERENCIAS

- Biais J., Bothorel P., Clin B. y Lalanne P., Theoretical behavior of microemulsions: geometrical aspects, dilution properties and role of alcohol. Comparison with experimental results. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **2**, 647 (1981).
- Bourrel M., Salager J.L., Schechter R. S., y Wade W.M. A correlation for phase behavior of nonionic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 451 (1980).
- Graciaa A., Lachaise J., Marion G., Schechter R.S., A study of the required Hydrophile-Lipophile Balance for emulsification. *Langmuir*, **5**, 1315 (1989).
- Graciaa A., Lachaise J., Sayous J., Grenier P., Yiv S., Schechter R. S. y Wade W. H., Partage d'un tensioactif nonionique polydistribué entre les phases des systèmes de Winsor. *2ème Symp. Europ. Récupération Améliorée du Pétrole*, Paris, nov. 1982, publicado por Technip.
- Graciaa A., Lachaise J., Bourrel M., Osborne-Lee I., Schechter R.S., y Wade W.H., The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion. *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 474 (1983)
- Graciaa A., Lachaise J., Cucuphat C., Bourrel M., Salager J. L. , Interfacial Segregation of Ethyl Oleate/Hexadecane Oil Mixture in Microemulsion Systems. *Langmuir*, **9**, 1473 (1993).
- Graciaa A., Lachaise J., Cucuphat C., Bourrel M., Salayer J.L., Improving Solubilization with additives – Part 1. The Lipophilic Linker role, *Langmuir*, **9**, 669 (1993). y Part 2. Long Chain alcohol as lipophilic Linker. *Langmuir*, **9**, 3371 (1993).
- Hayes M., El-Emary M., Schechter R. S y Wade W. H., Interfacial tension and phase behavior of nonionic surfactants, paper SPE 7581, 53rd Annual Fall Techn. Conf., Houston, Oct. 1978. Ver también : *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 591 (1979).
- Márquez N., Antón R. E., Usubillaga A., Salager J.L. Experimental HPLC analysis of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion systems. Part II: Gradient mode for extended EON range as found in the analysis of oligomer fractionation. *Separation Sci. Technol.*, **28**, 2387 (1993).
- Salager J. L., Morgan J., Schechter R.S., Wade W. H. y Vásquez E., Optimun formulation of surfactant/water/oil systems for minimum tension and phase behavior. *Soc. Petrol. Eng. J.*, **19**, 107 (1979)
- Salager J. L., Márquez N., Antón R., Graciaa A. Lachaise J., Retrograde transition in the phase behavior of surfactant-oil-water systems produced by an alcohol scan. *Langmuir*, **11**, 37-41 (1995)
- Sayous G., Etude du partage de tensio-actifs nonioniques entre las phases de systèmes de Winsor, Tesis doctoral, Univ. de Pau, Francia 1983.
- Shinoda K, Nakagawa T., Tamamushi B. y Isemura T., *Colloidal Surfactants*, Academic Press (1963).

Texto: Fraccionamiento de mezclas de surfactantes noiónicos polietoxilados
Autor: Jean-Louis Salager
Referencia: Cuaderno FIRP S725A
Versión #2 (2007)
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