

CUADERNO FIRP S747-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para

Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte

Parte A

Introducción y Conceptos de Formulación Fisicoquímica

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 (1999)

FORMULACION, COMPOSICION Y FABRICACION DE EMULSIONES PARA OBTENER LAS PROPIEDADES DESEADAS ESTADO DEL ARTE

PROLOGO

Los cuadernos FIRP N° 747A, B, C y D reunen en una forma que se quiere pedagógica, organizada y sinóptica un material de síntesis publicado en varios trabajos, que se pueden considerar como aproximaciones sucesivas, entre las cuales las más recientes son las siguientes:

SALAGER J.L., Guidelines to handle the formulation, composition and stirring to attain emulsion properties on design (type, drop size, viscosity and stability), Conferencia invitada, *10th International Symposium Surfactants in Solution*, Caracas, Venezuela, junio 1994. Publicado en *Surfactants in Solution*, A. Chattopadhyay & K. Mittal, Eds., Surfactant science series **64**, Chapter 16, pp. 261-295, Dekker. New York (1996).

SALAGER J.L., Emulsion Properties, Formulation, and Making, Continuous Education Seminar for Procter & Gamble, Cincinnati USA, October 1995.

SALAGER J.L., Quantifying the Concept of Physico-Chemical Formulation in Surfactant-Oil-Water Systems, Conferencia invitada *9th European Colloid Interface Society Conf. (IXth ECIS)*, Barcelona, España, sep.17-19, 1995. Publicado en forma breve en *Prog. Colloid & Polymer Science*, **100**, 137-142 (1996)

SALAGER J.L., Concepto de formulación fisico-química en sistemas surfactante-agua-aceite al equilibrio: Teoría y determinación experimental, Conferencia plenaria invitada, *IV Simposio Latinoamericano sobre Propiedades de Fluidos y Equilibrio de fases para el diseño de procesos químicos EQUIFASES 95*, Caracas, Venezuela, dic. 1995. Memoria pp CP2.1-9

SALAGER J.L., PEREZ-SANCHEZ M., RAMIREZ-GOUVEIA M., ANDEREZ J.M., BRICEÑO-RIVAS M.I., Stirring-formulation coupling in emulsification, IXth European Congress on Mixing, Paris, Francia 23-26/03/1997, publicado en *Récents Progrès en Génie des Procédés*, vol. **11**, N° 52: Multiphase Systems, pp 123-130 (1997)

SALAGER J.L., PEREZ M., RAMIREZ M., BRICEÑO M. I., GARCIA Y., Combining formulation, composition and stirring to attain a required emulsion drop size. State of the Art, 2nd World Congress on Emulsion, Bordeaux, France, 23-26 de septiembre de 1997. Proceedings vol. **2**, paper 1-2-093-01/05.

SALAGER J. L., Emulsion properties and related know-how to attain them, Capítulo 3 de *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, F. Nielloud & G. Marti-Mestres, Eds., M. Dekker, Nueva York (2000)

El propósito de este texto es juntar el conocimiento y el saber-hacer disponible para formular y preparar emulsiones que tengan las propiedades deseables para la aplicación propuesta.

Antes de todo cabe recordar brevemente como se puede expresar el concepto de formulación fisico-química que permite dar cuenta del papel del surfactante (Parte A).

Luego se definen las propiedades de las emulsiones y se examina de que dependen, y como se miden o se estiman (Parte B).

En la tercera parte (C) se lleva a cabo a una revisión acerca de la influencia de la formulación, de la composición y de la agitación (o lo que sea el proceso de emulsión) sobre las propiedades de las emulsiones, a saber su tipo (O/W ó W/O), su tamaño de gota (eventualmente la distribución estadística de tamaños), su viscosidad, y su estabilidad. Al final se llega a lo que se puede considerar hoy en día como la fenomenología general de los sistemas emulsionados. Luego se examina el efecto de las otras variables sobre la variación cualitativa de los fenómenos observados, en particular los que tienen que ver con la inversión, el tamaño de gota, la viscosidad y la estabilidad.

Finalmente, en la parte D se presenta una introducción sobre los sistemas fuera de equilibrio, empezando por los fenómenos de inversión dinámica y su significado práctico. En particular se hace un recuento de lo que se sabe sobre los dos tipos de inversión (transicional y catastrófica) y como están afectadas por las otras características del sistema.

FORMULACION, COMPOSICION Y FABRICACION DE EMULSIONES PARA OBTENER LAS PROPIEDADES DESEADAS ESTADO DEL ARTE

Cuaderno FIRP N° 747

Cuaderno FIRP # 747 - Parte A

1. DEFINICIONES
2. INTRODUCTION
3. FORMULACION EN SISTEMAS SURFACTANTE-AGUA-ACEITE AL EQUILIBRIO.
TEORIA Y DETERMINACION EXPERIMENTAL
 - 3.1. ¿QUE ES LA FORMULACION FISICO-QUIMICA?
 - 3.2. HLB, R y OTROS PARAMETROS DE FORMULACION
 - 3.3. CORRELACIONES EMPIRICAS
 - 3.4. FORMULACION GENERALIZADA SAD
 - 3.5. COEFICIENTE DE REPARTO ENTRE FASES EN EXCESO

Cuaderno FIRP # 747 - Parte B:

4. PROPIEDADES de las EMULSIONES

Cuaderno FIRP 747 # - Parte C:

5. RELACION entre la FORMULACION y las PROPIEDADES de las EMULSIONES
6. RELACION entre la FORMULACION, la COMPOSICION y las PROPIEDADES

Cuaderno FIRP # 747 - Parte D:

7. FENOMENOS DINAMICOS Y DE MEMORIA
 - 7.1. DEFINICIONES
 - 7.2. MODIFICANDO UNA EMULSION SIN INVERTIRLA
 - 7.3. LOS DOS TIPOS DE INVERSION DINAMICA - MEMORIA

FORMULACION, COMPOSICION Y FABRICACION DE EMULSIONES PARA OBTENER LAS PROPIEDADES DESEADAS ESTADO DEL ARTE

CUADERNO N° 747 parte A: Introducción y Conceptos de Formulación Físico-química

1. DEFINICIONES

Este texto trata de emulsiones, es decir de dispersiones de gotas de un líquido (la fase interna o discontinua) en un segundo líquido inmiscible (la fase externa continua) con el primero, que presentan una cierta estabilidad respecto a la coalescencia, estabilidad cuya magnitud o escala de tiempo depende esencialmente de las aplicaciones. La estabilidad, en el sentido de inhibición de la coalescencia de las gotas entre si, está asegurada por la presencia de una pequeña cantidad (en general algunos % como mucho) de una tercera sustancia llamada emulsionante, que es en general un surfactante.

Cuando dos gotas de la fase dispersa están ubicadas a distancia suficientemente pequeña (por ejemplo una distancia más pequeña que su radio) entonces están sometidas a dos tipos de fuerzas. De un lado las fuerzas atractivas de Van der Waals que tienen que ver con la masa de materia presente en las dos gotas, y por otra parte las fuerzas de repulsión que dependen de las propiedades interfaciales que el surfactante adsorbido les confiere y que resulta en una fuerza repulsiva. La presencia de surfactante en las dos interfaces que se acercan puede producir varios tipos de fenómenos de naturaleza eléctrica, estérica, entrópica o osmótica que ese discuten en otro cuaderno (FIRP#120).

Por el momento lo importante es notar que las fuerzas atractivas dependen del volumen de las gotas vecinas, mientras que las fuerzas repulsivas dependen del surfactante adsorbido, y por tanto de las superficies expuestas de las gotas, y por tanto del área superficial de estas. Considerando que las gotas son esferas de mismo diámetro, entonces el volumen es $\frac{4}{3} R^3$, mientras que el área interfacial es $4 R^2$. Como consecuencia el área por unidad de volumen de una emulsión monodispersa (con gotas idénticas), llamada área específica es

$$= \frac{4 R^2}{\frac{4}{3} R^3} = \frac{3}{R}$$

Esta relación indica que el área interfacial de una emulsión aumenta cuando su diámetro disminuye, y en forma inversamente proporcional si se trata de una emulsión monodispersa. Por tanto una disminución del tamaño de gota favorece las fuerzas repulsivas (que dependen del área) respecto a las fuerzas atractivas (que dependen del volumen). Es por esta razón que en los sistemas dispersos (que sean emulsiones, suspensiones o espumas), se trata siempre de fragmentar la materia hasta un tamaño de "grano" relativamente pequeño, con el propósito de favorecer las fuerzas repulsivas que aseguran la estabilidad de la dispersión.

Al contrario cualquier fenómeno susceptible de favorecer el crecimiento de tamaño de gota o la aglutinación de gotas (lo que resulta en mayor masa) tiende a desestabilizar la emulsión.

La palabra EMULSION se ha usado y se usa en diferentes tipos de sistemas y por eso es importante precisar que este texto trata de MACROEMULSIONES, a saber dispersiones de líquido en líquido con un tamaño de gota en el rango 1-100 μm , el cual puede eventualmente extenderse en casos especiales al rango 0,1-500 μm . Las gotas comprendidas en el rango 1-100 μm pueden observarse con un microscopio óptico, y en general son sensibles a la gravedad, es decir que sedimentan de acuerdo a la ley de Stokes, siempre y cuando la diferencia de densidad de los dos líquidos no es despreciable.

Las partículas de materia de tamaño inferior a $0,1 \mu\text{m}$ conforman coloides. En los sistemas coloidales el tamaño de partícula es tan pequeño que la velocidad de sedimentación (la cual es proporcional al cuadrado del radio según la ley de Stokes) es despreciable frente a la acción del movimiento browniano. Por tanto un colóide no se separa bajo la acción de la gravedad natural. Por supuesto es posible desestabilizar un colóide, pero primero se debe inducir una aglomeración de los fragmentos de materia para que alcancen un tamaño fuera del rango coloidal.

Micelas son polímeros de agregación con partículas de tamaño $10\text{-}100\text{\AA}$ que se consideran como coloides liofílicos (que tienen afinidad por el solvente). En ciertos casos las micelas pueden solubilizar una sustancia extraña en su interior (sustancia hidrófoba en las micelas normales, sustancia polar en las micelas inversas), y por tanto su tamaño puede aumentar considerablemente. En ciertos casos el tamaño de las micelas aumenta también con otros factores como la presencia de alcohol, o un gran incremento en la concentración del surfactante. En todo caso las micelas hinchadas pueden alcanzar 1000\AA , a saber $0,1 \mu\text{m}$, valor que puede considerarse como el límite superior del rango coloidal. Cuando la formulación está cerca a la óptima de los sistemas surfactante-agua-aceite (ver más adelante) entonces la curvatura natural de la micela se hace relativamente grande y el empaquetamiento de micelas resulta en una estructura más densa que puede variar desde un cristal líquido lamelar, hexagonal o cúbico, hasta una microemulsión, que es una "mezcla de los dos tipos de micelas, a veces descrita como una estructura bicontinua. En todo caso una MICROEMULSION no es una emulsión, sino una sola fase, por tanto es estable desde el punto de vista termodinámico. La palabra microemulsión fue propuesta por Schulman que pensaba que se trataba de una emulsión con gotas extremadamente pequeñas, tan pequeñas que no interactúan con la luz y resultan en un medio transparente. Si bien es cierto que en casos particulares, una microemulsión puede contener muy pequeñas gotas de un líquido dispersado en otro, no es el caso general ni el caso más interesante desde el punto de vista práctico. De paso, los sistemas que contienen muy pequeñas gotas dispersadas en una fase continua y cuya formulación corresponde a un sistema polifásico se llaman en el presente texto más bien MINIEMULSIONES. Tales sistemas que contienen pequeñísimas gotas (por ejemplo de 100\AA) están estabilizados por el término entrópico de la energía libre, pero se deben considerar como EMULSIONES.

En lo que sigue, se utiliza la nomenclatura anglosajona para definir las emulsiones. Los dos líquidos se denominan agua (W=water) y aceite (O=oil), que sean realmente estos líquidos o que representen la fase polar y la fase apolar. El uso de la simbología inglesa se debe a que en castellano ambas palabras empiezan por la misma letra.

Las emulsiones simples se llaman O/W (oil-in-water) cuando se trata de gotas de aceite dispersadas en agua, y (W/O) cuando es lo opuesto. Las emulsiones múltiples son sistemas líquido-líquido dispersados en los cuales la fase interna es en su turno una emulsión. Como se puede pensar que por definición de aceite y de agua, dos fases aceites son miscibles entre sí, así como dos fases agua, una emulsión múltiple contiene en realidad solo dos fases pero una porción de la fase externa está dispersada en forma de pequeñísimas gotas dentro de las gotas de la fase interna. Se usa el símbolo W/O/W para una emulsión múltiple del tipo agua-en-aceite en agua, y O/W/O para la emulsión aceite-en-agua-en-aceite. Es por supuesto posible que las pequeñas gotas que están en las gotas de fase interna estén compuestas de un líquido diferente de la fase externa. En tal caso se usa una simbología particular: $W_1/O/W_2$ o $O_1/W/O_2$ donde el índice 1 se refiere al líquido que compone las pequeñísimas gotas y el índice 2 indica la fase externa. Las emulsiones múltiples tienen un cierto interés práctico ya que la diferencia de composición entre las fases de misma naturaleza (1 y 2) puede inducir una transferencia de masa.

Se utiliza el término BIEMULSION en el caso en que se mezclan dos emulsiones semejantes, a saber con fase externa idénticas o compatibles. Desde el punto de vista práctico se trata de una emulsión en la cual se encuentran dos tipos de gotas dispersadas en una misma fase externa. Si las gotas son de mismo líquido la diferencia puede deberse a su granulometría, es decir su distribución de tamaño. Se verá que tales biemulsiones pueden presentar propiedades reológicas interesantes. De otra parte si los dos tipos de gotas son de naturaleza diferente pueden eventualmente coalescer entre sí y producir fenómenos particulares como reacción química, polimerización, etc.

2. INTRODUCCION

Se encuentran emulsiones en la naturaleza como el latex o la leche, pero en general las emulsiones son productos manufacturados con un cierto propósito. Algunas emulsiones permiten aumentar considerablemente el área de contacto entre dos líquidos y por tanto favorecen la transferencia de masa, por ejemplo en procesos de extracción líquido-líquido, o en polimerización en emulsión. Se encuentran emulsiones en muchas aplicaciones domésticas o industriales como la vectorización de medicamentos, el acondicionamiento de alimentos y bebidas, las pinturas, los productos farmacéuticos y cosméticos, etc. En realidad los fabricantes de emulsiones deben enfrentarse casi siempre a una serie de especificaciones, a veces drásticas, para que el producto final tenga las propiedades requeridas por el uso.

Las principales propiedades de las emulsiones son el tipo (O/W, W/O o múltiple), el tamaño de gota o mejor su distribución estadística, la estabilidad, es decir la forma en que evoluciona cuando está sometida a condiciones particulares de almacenamiento, transporte o manipulación, y la viscosidad o mejor su comportamiento reológico ya que en muchos casos las emulsiones no son fluidos newtonianos.

En realidad es a veces difícil lograr una combinación de propiedades definidas a priori, puesto que las propiedades no son siempre independientes las una de las otras. En la situación actual, el problema científico/técnico es lograr obtener las propiedades deseables mediante el ajuste o la manipulación de las variables disponibles, a saber las de formulación (naturaleza de los componentes), las de composición (proporciones relativas de los diferentes ingredientes), así como aquellas variables fluomecánicas que permitan describir las condiciones del proceso de agitación-mezclado generalmente requerido para producir una dispersión. El problema es complicado porque estas variables no son independientes, y a menudo contribuyen a producir efectos opuestos.

Basta examinar lo que ocurre a una gota que circula dentro de un tanque agitado. Cuando pasa cerca del aspa del impulsor está sometida a un fuerte cizallamiento que depende de la forma y de la velocidad de rotación del impulsor (entre otras cosas). El resultado de este cizallamiento puede ser un estiramiento más o menos pronunciado dependiendo de la tensión interfacial, la cual depende de la adsorción de surfactante y por tanto de la formulación en general, pero que depende también de la viscosidad de los fluidos (una propiedad física), y de la presencia de otras gotas en la cercanía (composición). La combinación de estos efectos con la intensidad y la duración del cizallamiento produce o no la ruptura en dos o más gotas. Luego de alejarse de las aspás, la gota está "viajando" cerca de sus vecinas con una velocidad relativa muy pequeña y puede por tanto producirse la coalescencia. Este fenómeno depende del tamaño de las gotas, de la cantidad de gotas presentes (composición), de la facilidad con la cual se puede desplazar (viscosidad del medio), de la repulsión al acercarse (formulación), de la temperatura (que puede afectar la formulación y la viscosidad), de patrón de flujo, de la velocidad de flujo etc. Obviamente el tamaño de las gotas producidas depende del equilibrio dinámico entre la ruptura y la coalescencia, el cual depende de decenas de variables y de combinaciones.

El problema es tan complejo que no hay forma de atacarlo de manera global. La mayoría de los resultados conocidos se refieren a tendencias observadas cuando se cambia una sola variable, cosa que no es siempre fácil llevar a cabo. Incluso en este caso sencillo pueden producirse variaciones considerables dependiendo del valor de otras variables. Por tanto se puede decir que nada está seguro a priori y que todo es relativo. En tal circunstancia es obvio que el conocimiento y el saber-hacer son de primera importancia y utilidad. Es por eso también que ciertas protocolos de fabricación siguen recetas estrañalarias donde se combinan en forma secuencial o concomitante diferentes tipos de efectos, en particular con variaciones espaciales y temporales. Hoy en día se empieza a entender el porque de extrañas prácticas gracias a los recientes estudios sobre la memoria que pueden presentar ciertos sistemas para conservar propiedades durante un cierto tiempo, como en el caso de la temple de los aceros.

La complejidad del asunto está apropiadamente ilustrada en la figura 1 en la cual las flechas indican relaciones de causa a efecto entre variables, propiedades y fenómenos.

Current Know How on Emulsions

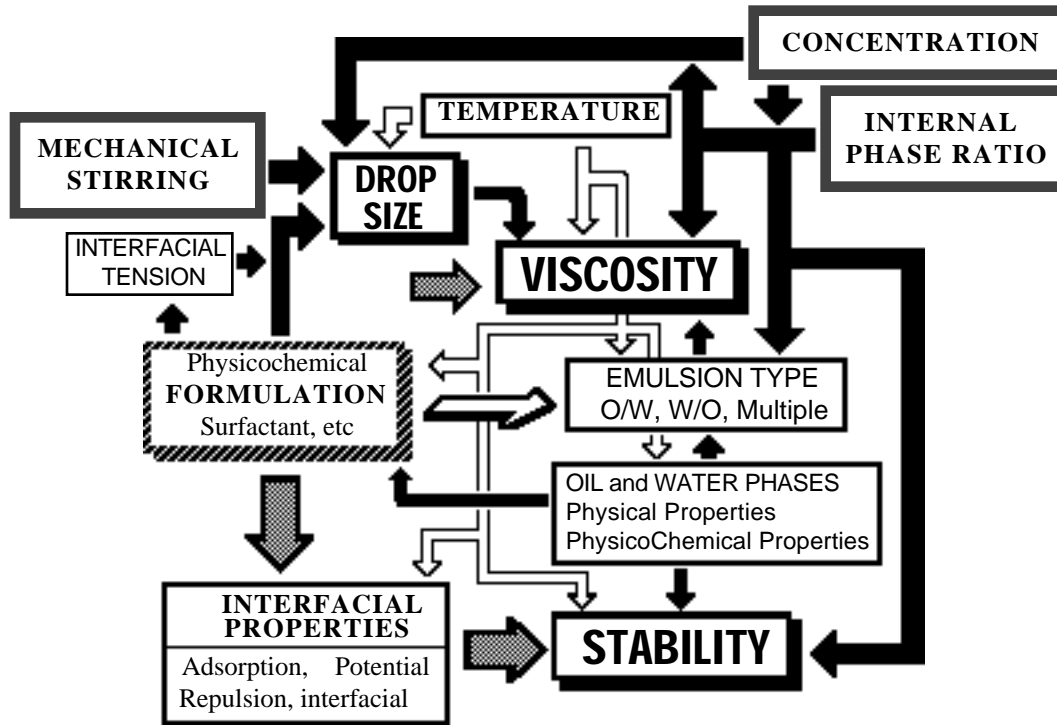


Figura 1: Interrelaciones de causa a efecto entre variables, fenómenos y propiedades de las emulsiones.

3. FORMULACION EN SISTEMAS SURFACTANTE-AGUA-ACEITE AL EQUILIBRIO. TEORIA Y DETERMINACION EXPERIMENTAL

3.1. ¿QUE ES LA FORMULACION FISICO-QUIMICA?

La formulación físico-química tiene que ver con la naturaleza de los componentes, mientras que las cantidades relativas se consideran variables de composición. En el sistema más simple, a saber el ternario mínimo, hay tres componentes : el surfactante (S), el agua (W) y el aceite (O), cada uno con su potencial químico estándar que define su estado físico-químico a cierta temperatura y presión.

Las variables de formulación son por lo tanto por lo menos 5 en un ternario real, lo que no es realmente la situación en la mayoría de los casos porque pocas veces se usan sustancias puras. El surfactante es en general una mezcla de sustancias con grupos hidrofílicos y lipofílicos variables, por razones de costo o para ajustar mejor las propiedades, bien sea por acumular efectos (por ejemplo detergente aniónico/noiónico en medio salado), bien sea para promediar una propiedad como la hidrofiliidad, o bien sea para producir una sinérgia como en el caso de las mezclas aniónica/catiónicas. La fase agua contiene por lo general electrólitos, en tipo y cantidad variable. En cuanto a la fase aceite puede ser un hidrocarburo puro, o contener desde algunos homólogos como los triglicéridos naturales hasta miles de sustancias como en el caso de un petróleo crudo.

Además de eso, muchos productos comerciales contienen otras sustancias funcionales llamados aditivos como los cosurfactantes, los cosolventes, los hidrótopos, o los coloides protectores que se incorporan para producir un efecto adicional.

El equilibrio físico-químico depende de un gran número de variables susceptibles de alterar el balance hidrofílico-lipofílico del sistema, en particular las variables intensivas llamadas de formulación. Las principales variables de formulación han sido reconocidas como aquellas que caracterizan los tres componentes principales y sus interacciones en la interfase: la longitud de cadena alquilo del surfactante, así como su grupo hidrofílico, la salinidad de la fase agua (tipo de electrólito y su concentración), el tipo de aceite (su estructura, su volumen molar y su polaridad), la presencia de alcoholes (tipo y concentración), la temperatura y la presión.

Es de primera importancia para el formulador poder cuantificar el efecto de estas variables sobre el balance global de interacciones entre el surfactante el agua y el aceite, que su problema sea la recuperación mejorada del petróleo, la formulación de una pintura emulsionada, la deshidratación de crudo, la estabilización de una emulsión alimenticia, el desarrollo de un detergente, o la solubilización de un principio activo en un medicamento microemulsionado. Por lo tanto se ha tratado de describir el concepto de formulación desde hace mucho tiempo.

3.2. HLB, R y OTROS PARAMETROS DE FORMULACION

En vista del gran número de variables de formulación, la primera aproximación consiste en tomar solamente la más importante o las dos más importantes y despreñar las demás. El problema radica en que la importancia relativa de las variables de formulación depende de las aplicaciones tratadas, aunque es obvio que el tipo de surfactante es probablemente el parámetro susceptible de tener el mayor efecto cualitativo.

Griffin (1949) propuso el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) como una medida de la afinidad relativa del surfactante para las fases agua y aceite. El HLB depende esencialmente del surfactante aunque el método original de Griffin, ahora abandonado por su complejidad e imprecisión, tomaba en cuenta la naturaleza del aceite. Hoy el HLB mide en escala de 0 a 20 la importancia relativa del grupo hidrofílico y del grupo lipofílico en la molécula de surfactante. Para surfactantes noiónicos se toma la relación [1]:

$$HLB = \frac{100}{5} \frac{\text{peso molecular de la cadena poli-óxido de etileno}}{\text{peso molecular total}}$$

Como consecuencia el HLB no da cuenta de la salinidad del agua, ni del tipo de aceite, ni de la temperatura, ni de otras variables de formulación. Las imprecisiones sobre HLB pueden ser considerables, a veces del orden de 2 unidades. De todas formas el HLB ha sido y es todavía una escala muy usada en la práctica, probablemente por su extrema simplicidad, y también porque suministra un excelente método de comparación entre sistemas semejantes, por ejemplo con surfactantes de la misma familia.

La PIT ("Phase Inversion Temperature") era originalmente la temperatura a la cual la afinidad predominante de un surfactante noiónico se cambiaba del agua al aceite por la deshidratación de la cadena poli-óxido de etileno al aumentar la temperatura (Shinoda y Arai 1964). Más adelante se tomó como la temperatura a la cual una emulsión noiónica se invertía, la cual es en muchos casos la misma que la anterior. Este concepto terminó llamándose "HLB-Temperature" para confundirlo con lo que se llamará más adelante temperatura óptima, un caso particular de la formulación óptima para obtención de un sistema trifásico (Shinoda y Kunieda 1985). Aunque la PIT está limitada a los surfactantes noiónicos y al rango de temperatura en el cual el agua es líquida, se debe mencionar que es un precursor de los conceptos actuales porque toma en cuenta todos los parámetros de formulación y que se fundamenta sobre una metodología experimental precisamente definida.

Hoy en día se ha reconocido que el fenómeno de fraccionamiento de los oligómeros de los surfactantes no iónicos polietoxilados (Graciaa et al. 1983) está reduciendo considerablemente el interés práctico de la PIT.

Hace treinta años Winsor (1954) presentó una segunda metodología, la cual se fundamenta sobre un razonamiento teórico que describe la relación de las interacciones entre el surfactante y el aceite de un lado y el surfactante y el agua del otro. Las interacciones moleculares se entienden por unidad de área interfacial.

En su forma original la relación R de Winsor era $R = \frac{A_{co}}{A_{cw}}$ [2]

Mas adelante se prefirió usar las interacciones netas $R = \frac{A_{co} - A_{oo} - A_{ll}}{A_{cw} - A_{ww} - A_{hh}}$ [3]

donde las interacciones son aquellas indicadas en la Figura 3.

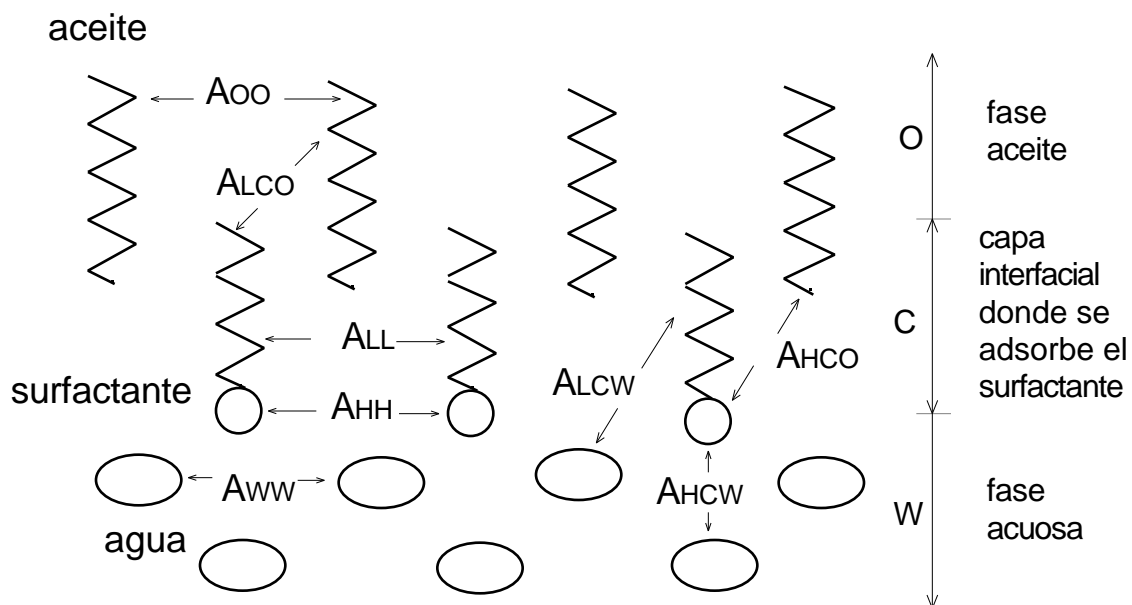


Fig. 3: Interacciones intermoleculares cerca de la interfase de acuerdo a Winsor (1954)

Un cambio de valor de $R < 1$ a $R > 1$ está asociado a un cambio de comportamiento de fase, y a un cambio de una gran variedad de propiedades como se ha recientemente analizado en la literatura (Bourrel y Schechter, 1988). La figura 4 que resume los hallazgos de Winsor, indica la relación entre el comportamiento de fase en el diagrama ternario SOW y el valor de R. También se indican los tipos de estructuras que dominan en cada caso.

Se nota que en los tres diagramas de Winsor la zona monofásica que se inicia cerca del vértice S, se extiende de ambos lados SO y SW puesto que por ser anfífilo, el surfactante es compatible con ambas fases. Eso es una simplificación que no es válida siempre, pero no es realmente una limitante, por lo que se mantiene. Al contrario se nota que del lado OW existe siempre una zona polifásica, que es mejor dicho difásica a concentración suficientemente baja de surfactante. La figura indica que la naturaleza del diagrama depende del valor de R, es decir de las interacciones en la interfase.

(a) Cuando $R < 1$, el diagrama de Winsor tipo I contiene una zona difásica de tipo $\underline{2}$ (2 fases con el surfactante preferiblemente en la fase acuosa, es decir la inferior, por lo que se escribe 2 raya abajo). Cualquier sistema cuya composición yace en la zona difásica $\underline{2}$, se descompone espontáneamente en dos fases, las cuales están representadas en los extremos de la línea de reparto. Una de estas fases es la fase acuosa, rica en surfactante, que se encuentra a la frontera de la zona sombreada (solución micelar tipo S1 o microemulsión base agua), mientras que la otra es esencialmente aceite puro, y se llama aceite en exceso porque es el aceite que no ha podido ser solubilizado por la microemulsión.

(b) Cuando $R > 1$, se trata del diagrama tipo II de Winsor en el cual el agua y el aceite juegan un papel exactament opuesto al del tipo I. Los sistemas cuya composición se encuentra en la zona difásica $\overline{2}$ (2 fases con el surfactante preferiblemente en la fase aceite, presumiblemente la fase superior por su menor densidad en la mayoría de los casos, por lo del símbolo 2 raya arriba), se descomponen espontáneamente en dos fases, una de las cuales es la fase aceite rica en surfactante y que está ubicada a la frontera de la zona de solución micelar de tipo S2 o microemulsión similar, y la fase exceso de agua. La pendiente de la línea de reparto esta opuesta a aquella del caso anterior.

(c) Cuando $R = 1$ se produce un diagrama de Winsor tipo III. En realidad se podría esperar que la situación intermedia entre el tipo I y el tipo II, corresponda a un diagrama en el cual la zona difásica presente una línea de reparto horizontal. No es el caso cuando el anfifilo es un surfactante porque la curva espinodal pasa por encima de la curva binodal, una explicación que no simplifica nada. En realidad es simplemente porque la ocurrencia de un reparto trifásico permite reducir más la energía libre del sistema que con un reparto difásico. El diagrama tipo III de Winsor posee una zona trifásica de forma triangular, cuyos vértices representan las composiciones de las fases en equilibrios, a saber una fase rica en surfactante (al centro) que se encuentra cerca de la zona sombreada donde se producen microemulsiones bicontínuas que pueden considerarse como mezclas muy apretadas de micelas 1 y 2 bastante hinchadas, y dos fases exceso de agua y exceso de aceite que se ubican cerca de los vértices W y O. Cualquier sistema cuya composición de encuentra dentro del triángulo trifásico se descompone en las tres fases mencionadas, en proporciones de acuerdo a la regla de la palanca extendida al plano.

La zona trifásica está rodeada de tres zonas difásicas. Los lóbulos superiores son semejantes a las zonas difásicas de los diagramas de tipos I y II, pero a mayor altura en el diagrama, es decir con un mayor contenido de surfactante, por lo que las micelas pueden ser más numerosas y más hinchadas. Se dice que se produce una mayor solubilización. Debajo de la zona trifásica, se produce una zona difásica ya que necesariamente el límite cuando la concentración de surfactante tiende a cero es la mezcla OW que es difásica. La línea de reparto que limita la zona trifásica por debajo, corresponde a una concentración del orden de la concentración micelar crítica (CMC) para surfactantes iónicos, y es aproximadamente horizontal para este tipo de surfactante. No es el caso de los surfactantes no iónicos que a menudo no presentan CMC en medio no-acuoso.

El concepto de Winsor fue un precursor en el sentido de que introdujo una característica fundamental, a saber que el estado del sistema al equilibrio no dependía de una variable de formulación en particular sino de una situación fisico-química que podía definirse a partir de todas las variables de formulación. Sin embargo Winsor no pudo calcular los valores de las interacciones, y se puede decir que ni siquiera hoy lo podría hacer por falta de computadoras con prestación suficiente para manejar la modelización molecular del estado líquido en toda su complejidad.

De otra parte, se debe reconocer que si Winsor hubiese tomado la diferencia entre las energías de interacción en lugar de la relación R , se hubiese recortado bastante el camino subsecuente hasta las expresiones numéricas actuales. Los trabajos experimentales de Winsor permitieron enlazar en forma inequívoca el comportamiento de fase con el valor de R , que se torno así la primera variable generalizada de formulación. En efecto el valor de R permite describir la situación fisico-química, una mejora considerable comparada con la decena de variables de formulación.

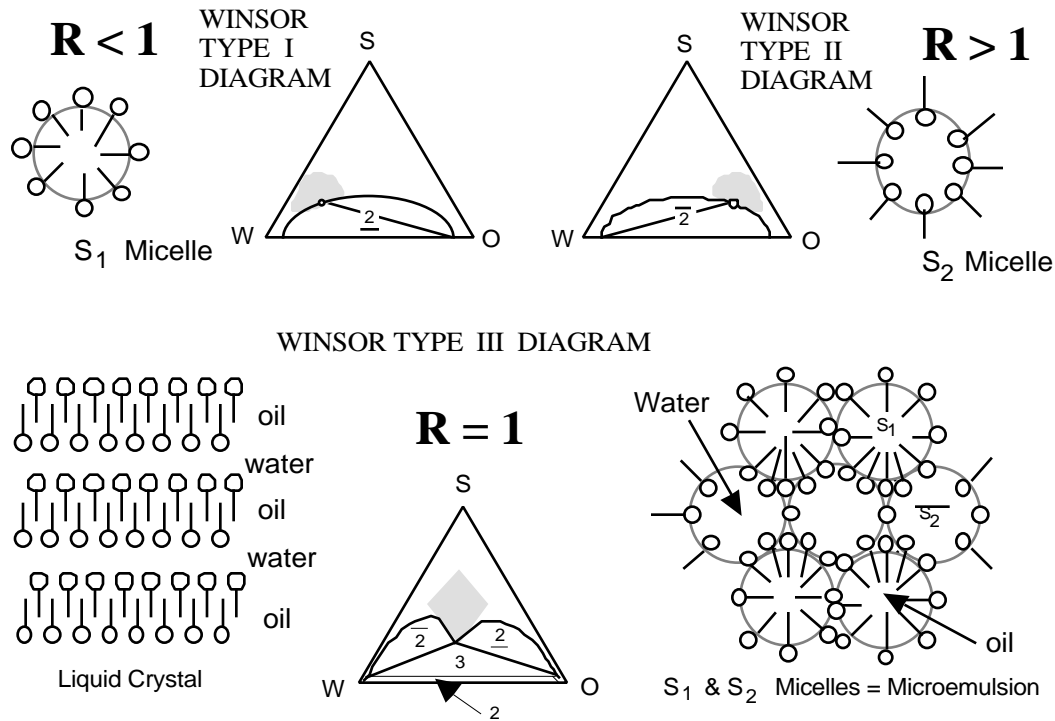


Figura 4. Comportamiento de fase de los sistemas surfactante-agua-aceite relacionado con el valor de la relación R de Winsor.

Si se puede comprender que el trabajo de Winsor haya quedado desconocido en su tiempo, ya que a principios de los años 50 no había muchas aplicaciones obvias, parece extraño que su revelación por la llamada recuperación mejorada no haya llegado a hacerlo adoptar por los usuarios de este tipo de conocimiento. En efecto se comprueba que la mayoría de los formuladores siguen usando la escala HLB como única medida de la formulación fisico-química.

En un intento de combinar el fundamento teórico del R de Winsor y la comodidad numérica del HLB, Beerbower y Hill (1971) propusieron el CER ("Cohesive Energy Ratio"), el cual estima las interacciones intermoleculares en la interfases mediante los parámetros de solubilidad, valor de la cohesión molecular en el estado líquido, que se puede medir experimentalmente con mucha facilidad (ver ecuación 4) y que están ampliamente utilizados en relación con la teoría de las soluciones regulares (Barton 1983).

$$2 = \frac{H_{\text{vap}}}{v_L} \quad [4]$$

Sin embargo el intento fracasó porque el sistema surfactante-agua-aceite contiene dos sustancias, a saber el agua y el aceite, que son completamente incompatibles entre si, tan incompatibles que la teoría de las soluciones regulares no basta para cuantificar la no-idealidad que resulta en mezclarlas, aún con la presencia de un surfactante. En particular la regla de mezcla de London expresada en la relación [5] no parece dar cuenta satisfactoriamente de la energía de adhesión entre dos moléculas muy diferentes.

$$\text{si } 2_{AA} = \frac{H_{A.\text{vap}}}{v_{A.L}} \quad \text{y} \quad 2_{BB} = \frac{H_{B.\text{vap}}}{v_{B.L}} \quad \text{entonces } 2_{AB} = \frac{2_{AA} + 2_{BB}}{2} \quad [5]$$

En consecuencia se abandonó este modelo, porque aunque excelente desde el punto de vista conceptual, no era más preciso que el HLB desde el punto de vista práctico.

3.3. CORRELACIONES EMPIRICAS

En 1973 el embargo petrolero produjo una rápida reacción de los países consumidores de crudo, en particular los Estados Unidos de América y varios países europeos que tomaron de inmediato medidas tendientes a depender menos del petróleo importado.

Una de estas medidas era tratar de recuperar algo del petróleo que queda en un reservorio cuando se termina la recuperación secundaria o drenaje con agua, ya que esta cantidad representa típicamente 70% del aceite originalmente en sitio, y por tanto más de dos veces lo que se ha producido cuando se abandona el pozo.

Los primeros estudios, realizados en los centros de investigación de las grandes compañías petroleras, indicaron que el problema era muy difícil porque involucraba numerosos aspectos, algunos de los cuales desconocidos.

En consecuencia, las compañías petroleras abandonaron su típica paranoia de la confidencialidad para ponerse a trabajar juntas y para fomentar el desarrollo de un campo de investigación académico en el área. Aportaron cantidades considerables de dinero para complementar los financiamientos de las agencias oficiales de los gobiernos.

En el caso que nos interesa, la meta era encontrar la formulación físico-química de un sistema surfactante-agua-aceite para la cual la tensión interfacial se reduce por 3 ó 4 órdenes de magnitud. En tales condiciones, los fenómenos capilares responsables del atrapamiento del crudo en el medio poroso del reservorio desaparecen y la mezcla crudo-agua se desplaza casi como si fuera un fluido monofásico.

Los estudios previos de Winsor mostraban que tal tensión ultra-baja se alcanzaba cuando la situación físico-química se podía describir como $R = 1$. Lamentablemente no existía una relación numérica para traducir esta condición en términos de variables experimentales clásicas como el tipo de surfactante, la salinidad del agua o la temperatura. Un análisis rápido indicaba que había por lo menos 10 variables involucradas y que si se quería probar 10 valores de cada una de estas variables había que realizar 10^{10} experimentos. Aún suponiendo que un ensayo gaste solamente algunos mililitros de sustancias y algunos minutos de tiempo, un rastreo sistemático exhaustivo requería centenares de miles de hora-hombres y millones de toneladas de productos químicos. Por otra parte había evidencia de efectos altamente no-lineales, lo que hacia poco seguros los métodos clásicos de análisis factorial.

Utilizando la primicia de que los efectos eran producido por fuerzas motrices de tipo potencial químico, es decir de tipo energético que por tanto eran susceptibles de sumarse, se realizaron estudios sistemáticos cambiando una variable a la vez. En cada caso de barrido de formulación se siguió el comportamiento de fase y la tensión interfacial en función de la variable cambiada, manteniendo todas las otras constantes. El valor de la variable de barrido para la cual se obtenía un comportamiento trifásico y/o un mínimo de tensión (es decir $R = 1$) se llamó la formulación óptima del barrido, ya que era la meta de las investigaciones del momento (Shah y Schechter 1977)..

Para cuantificar los efectos combinados de las variables se realizaron después barridos bidimensionales en los cuales se cambiaba a la vez dos variables, o mejor dicho se llevaban a cabo barridos de formulación de la primera variable para diferentes valores de la segunda.

Si se llaman X y Y estas variables, esto consiste en hacer variar X en forma de barrido para varios valores de Y. Teniendo por ejemplo la formulación óptima en X^*_1 cuando $Y=Y_1$, en X^*_2 cuando $Y=Y_2$ etc. Eso permite entonces relacionar los cambios de X y de Y que producen el mismo efecto energético, y escribir por ejemplo que el cambio $X^*_2 - X^*_1$ es equivalente al cambio $Y_2 - Y_1$.

La figura 5 indica un barrido bidimensional entre la salinidad de la fase agua (expresada en forma logarítmica como es lo usual para el efecto de una concentración sobre un potencial químico) y el tipo de aceite, referido como el ACN (Alkane Carbon Number) o número de átomos de carbono de la molécula de n-alcano.

Miles de experimentos similares mostraron que los efectos era independientes y que la correlación numérica para obtener una formulación óptima podía escribirse como una forma lineal.

Para surfactantes aniónicos se propuso (Salager et al. 1979):

$$\ln S - K \text{ ACN} - f(A) + \mathbf{a}_T T = 0 \quad [6]$$

y para noiónicos se halló una relación similar (Bourrel at al. 1980):

$$- EON + b S - k \text{ ACN} - (A) + \mathbf{c}_T T = 0 \quad [7]$$

donde S es la salinidad en % en peso de NaCl en la fase agua, ACN el número de átomos de carbono de la molécula del aceite, f(A) y (A) funciones que dependen del tipo y de la concentración de alcohol (co-surfactante), y son parámetros que se relacionan linealmente con la longitud de la cadena lipofílica del surfactante, EON es el número de grupos óxido de etileno en el grupo hidrofílico del surfactante noiónico, a y c son constantes, y T indica la diferencia de temperatura respecto a la referencia ambiente (25 °C).

Recientemente se encontró (Anton et al., 1997) que la correlación para sistemas catiónicos, los cuales no fueron estudiados en el tiempo de la recuperación mejorada, es esencialmente la misma que para los sistemas aniónicos, con cierta diferencias menores a nivel de los valores de los parámetros característicos.

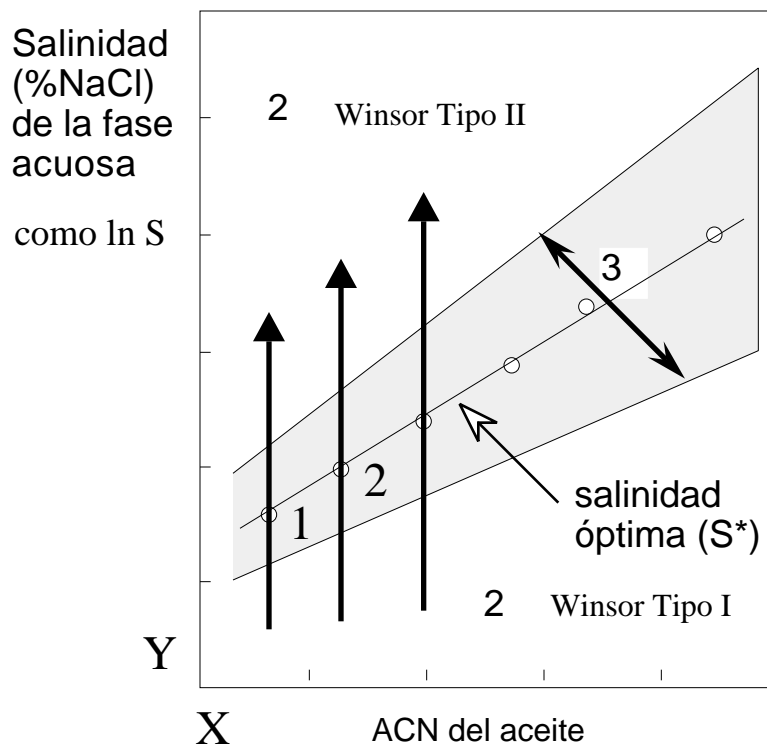


Fig. 5: Barrido bidimensional salinidad-tipo de aceite, indicando la zona trifásica y la línea de formulación óptima

Nótese que el primer propósito de estas correlaciones era suministrar a los formuladores de los métodos de recuperación mejorada una relación práctica para cumplir con su propósito, a saber producir una tensión interfacial ultra-baja o un comportamiento trifásico.

Sin embargo el interés de la formulación óptima va mucho más allá de esta aplicación. En efecto, en una formulación óptima existe un equilibrio exacto de interacciones entre el surfactante y el aceite de un lado, y el surfactante y el agua del otro. Por tanto es una situación fisico-química muy bien definida por una igualdad de potenciales químicos. Si se sale de una formulación óptima y se cambia una variable, se va a alterar este equilibrio, y se necesitará cambiar otra variable para reestablecerlo. En consecuencia permite comparar numéricamente el efecto de dos variables. También permite medir numéricamente una situación fisico-química fuera del óptimo, y por tanto comparar situaciones con el mismo desbalance físico-químico.

Por lo tanto numerosos estudios continuaron en este campo a pesar de que la recuperación mejorada haya perdido temporalmente su interés económico con la caída del precio del crudo a finales de los setenta, y se obtuvieron muchas precisiones y aplicaciones a las correlaciones anteriormente mencionadas, con aplicaciones a sectores industriales diversos: pinturas, alimentos, cosméticos, etc... (Puerto y Reed 1983; Salager 1985; Antón y Salager 1990; Skange y Fotland 1990; Salager 1990)

3.4. FORMULACION GENERALIZADA SAD

Cuando una relación empírica da cuenta de un gran número de experimentos, conviene siempre darle un soporte teórico para conferirle aun más generalidad. Es lo que se hizo con las correlaciones para formulación óptima, al mostrar que eran equivalente a expresión de la diferencia de potencial químico estandar del surfactante en la fase agua y del surfactante en la fase aceite (Salager 1979; 1988).

$$SAD = -\mu^*_o - (-\mu^*_w) = \mu^*_w - \mu^*_o \quad [8]$$

SAD ("Surfactant Affinity Difference") se refiere al viejo término de afinidad como el negativo del potencial químico. Se notará que estos potenciales estándares dependen de la referencia de concentración que se toma y por tanto la relación es numéricamente válida en forma diferencial, ya que existe implícitamente una constante arbitraria hasta tanto se define específicamente los estados de referencia en agua y en aceite.

En un sistema trifásico existe un equilibrio entre las moléculas de surfactantes que están en la microemulsión, en el agua (w) y en el aceite (o). Puesto que el agua y el aceite contienen una muy baja concentración de surfactante (el cual está en su mayoría en la microemulsión), se puede considerar que su coeficiente de actividad es unitario, y escribir:

$$\mu_o = \mu_o^* + RT \ln C_o/C_{oref} = \mu_w + RT \ln C_w/C_{wref} \quad [9]$$

donde C_o y C_w son las concentraciones del surfactante en las fases exceso de aceite y exceso de agua respectivamente, y ref indica la referencia escogida. Si se escoge arbitrariamente una misma concentración de referencia, se tiene que:

$$SAD = -\mu^*_o - (-\mu^*_w) = \mu^*_w - \mu^*_o = RT \ln C_o/C_w \quad [10]$$

Ocurre que para surfactantes aniónicos, se encontró que en los sistemas trifásicos óptimos $C_o = C_w$, lo que resulta en

$$SAD = \mu^*_w - \mu^*_o = 0 \quad [11]$$

una similitud con la expresión de la correlación

$$\ln S - K ACN - f(A) + - a_T \quad T=0 \quad [6]$$

que fue propuesto como un equivalente cualitativo proporcional a SAD/RT (Salager 1988).

Aun con un fuerte número de índices favorables, no se había completamente demostrado que

$$\text{SAD/RT} = \ln S - K \text{ ACN} - f(A) + \dots - a_T \quad T \text{ para sistemas aniónicos} \quad [12]$$

$$\text{SAD/RT} = \dots - \text{EON} + b S - k \text{ ACN} - \dots (A) + c_T \quad T \text{ para sistemas noiónicos} \quad [13]$$

y era necesario alcanzar una medición experimental exacta de la variación numérica de los potenciales químicos estándares.

3.5. COEFICIENTE DE REPARTO ENTRE FASES EN EXCESO

A tales fines se realizó recientemente un análisis del reparto de surfactantes noiónicos de tipo alquilfenoles polietoxilados en función de número de grupos óxido de etileno (EON) de cada oligómero, del número de átomos de carbono de su cadena alquilo (SACN), del tipo de aceite, de la salinidad del agua, de la temperatura ect...(Márquez 1994; Márquez et al. 1995) utilizando el método propuesto por Graciaa et al. (1983), y una nueva técnica cromatográfica (Marquez et al. 1993a y 1993b).

La transferencia de una molécula de surfactante de la fase agua a la fase aceite produce un cambio de energía libre de Gibbs que se puede medir por el valor del coeficiente de reparto K, siempre y cuando los coeficientes de actividad son unitarios, lo que se cumplen en general en ausencia de micela como en el caso de las fases en exceso de un sistema trifásico.

$$G_{(w \rightarrow o)} = \mu^*_o - \mu^*_w = RT \ln (C_w/C_o) \quad [14]$$

introduciendo como concentraciones de referencia aquellas que corresponden a la formulación óptima.

$$\mu_w = \mu_o = \mu^*_w + RT \ln C_w/C_{w.ref} = \mu^*_o + RT \ln C_o/C_{o.ref} \quad [15]$$

y tomando en cuenta que para este tipo de surfactante la constante de reparto $K = C_w/C_o$, no es necesariamente unitaria a la formulación óptima, entonces se introduce una diferencia $RT \ln C_{w.ref}/C_{o.ref}$ entre SAD y $RT \ln K$.

$$RT \ln K + \text{constante} = \mu^*_o - \mu^*_w = G_{(w \rightarrow o)} = - \text{SAD}. \quad [16]$$

Esto no tiene por supuesto importancia ya que se usa esta relación en su forma diferencial, o mejor dicho en diferencia finita entre dos formulaciones óptimas vecinas.

$$\frac{d \ln K}{d \text{EON}} = - \frac{d \text{SAD/RT}}{d \text{EON}} \quad [17]$$

El primero deduciéndose de la figura 6 mediante el cálculo siguiente:

$$\frac{d \log K}{d \text{EON}} = 0.45 \text{ para todos los sistemas de la figura 6 por lo que } \frac{d \ln K}{d \text{EON}} = 2,3 \times 0.45 = 1.03$$

que está en excelente acuerdo con el valor 1 que se obtiene para el segundo miembro de [17] al derivar la ecuación [13].

La figura 6 (Márquez et al. 1995) indica que el logaritmo del coeficiente de reparto varia linealmente con EON y SACN, independientemente uno de otro. Por lo tanto se puede obtener la contribución de varios grupos (EO o CH₂) al multiplicar la contribución de un grupo por el número de grupos, según el método propuesto por Davies (1957) y por Cratin (1971).

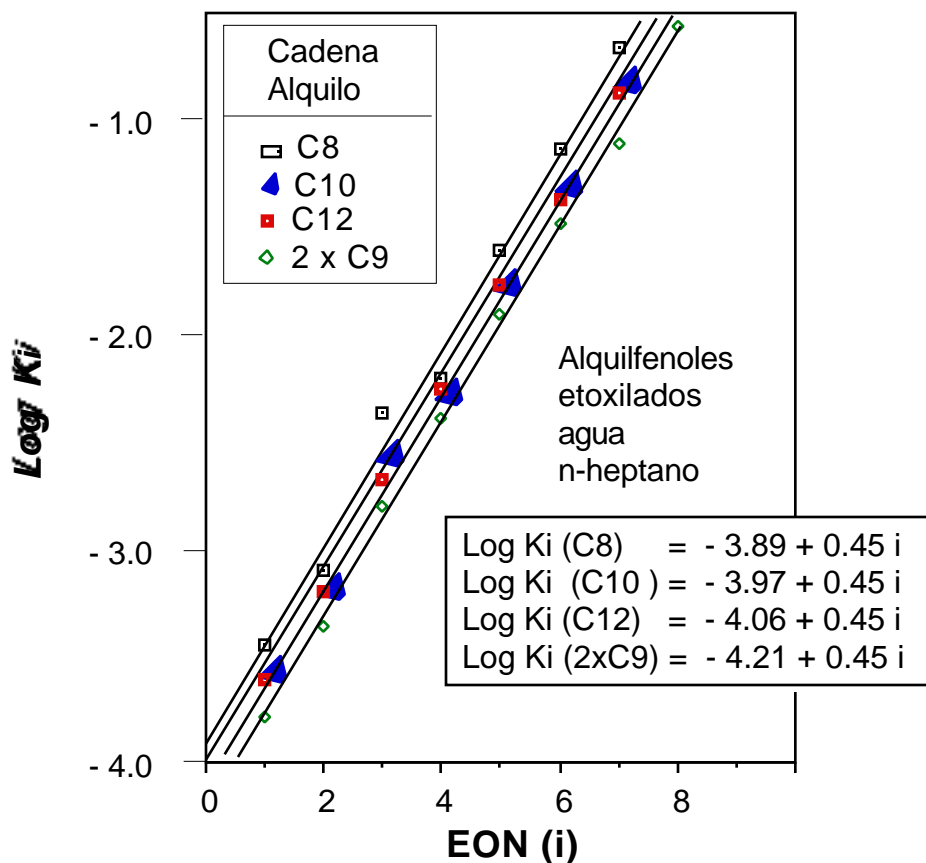


Fig. 6: Variación del coeficiente de reparto de alquifenoles etoxilados entre agua y aceite (según Márquez et al. 1995)

Esta contribución se escribe en forma de sumatoria:

$$RT \ln K(\text{EON}, \text{SACN}) = \mu^*(\text{otros efectos}) + \text{EON} \times \mu^*(\text{grupo EO}) + \text{SACN} \times \mu^*(\text{grupo CH}_2) \quad [18]$$

Los valores de los coeficientes experimentales (pendiente y ordenada en el origen) permiten hallar los valores de las energías de transferencia del agua al aceite de un grupo óxido de etileno, a saber $\mu^*(\text{grupo EO}) = 0,61 \text{ kcal}$, y de un grupo metileno $\mu^*(\text{grupo CH}_2) = - 0,04 \text{ kcal}$.

Se notará que el segundo es negativo, lo que indica una transferencia espontánea del grupo metileno del agua al aceite, y vice versa por el grupo óxido de etileno.

La variación de estos valores experimentales μ^* en función de la temperatura cuadra con una expresión del tipo (Márquez 1994):

$$\ln K = A + \frac{B}{T} \quad [19]$$

Por lo que permite separar la contribución entálpica de la contribución entrópica al identificar con la relación:

$$\ln K = \frac{1}{RT} \quad \mu^* = \frac{h^*}{RT} + \frac{s^*}{R} \quad [20]$$

CONCLUSIONES

Las correlaciones para formulación óptima de los sistemas surfactante-agua-aceite tienen ahora un soporte físico-químico, y hay evidencia que se pueden desagregar los diferentes términos en contribuciones parciales, siendo el efecto energético total la suma de los parciales.

Por otra parte la medida del coeficiente de reparto de las especies surfactantes permite determinar experimentalmente las contribuciones de cada uno de los términos al balance hidrofílico-lipofílico total, lo que hace muy fácil extender la aplicación de estas correlaciones a cualquier sistema nuevo.

Finalmente el concepto de diferencia de afinidad del surfactante para la fase agua y para la fase aceite (SAD) es una medida numérica del concepto de formulación físico-química generalizada, un instrumento mucho más general y más preciso que el HLB.

REFERENCIAS Cuaderno FIRP N° 747 Parte A

- Antón R.E., y Salager J.L., Effect of the electrolyte anion on the salinity contribution to optimum formulation of anionic surfactant microemulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 75 (1990)
- Antón R. E., Garcés N., y Yajure A., A correlation for three-phase behavior of cationic surfactant-oil-water systems, *J. Dispersion Sci. & Technology*, **18** (5) 539-555 (1997)
- Barton A. F., *Handbook of solubility parameters and other parameters*, CRC Press (1983)
- A. Beerbower and M. Hill, Application of the cohesive energy ratio (CER) concept to anionic emulsifiers, *Am. Cosmetics Perfumery*, **87**: 85 (1972)
- Bourrel M., Salager J.L., Schechter R.S., y Wade W.H., A Correlation for phase behavior of nonionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 451 (1980)
- M. Bourrel and R. S. Schechter, *Microemulsions and Related Systems*, M. Dekker New York (1988)
- Cratin P. D., en *Chemistry and Physics at Interfaces - II*, S. Ross, Ed., American Chemical Society Pub., Washington, 97 (1971)
- Davies J. T., A quantitative kinetics theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent, *Proceedings of Second International Congress of Surface Activity*, Butterworths Scientific Pub. London (1957) pp 426-438
- Graciaa A., Lachaise J., Sayous J. G., Grenier P., Yiv S., Schechter R. S., y Wade W.H., The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentration, *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 474 (1983)
- Griffin W. C., Classification of surface active agents by HLB, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949)
- Márquez N., Antón R.E., Usabillaga A., y Salager J.L., Experimental conditions for routine HPLC analysis of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion systems - Part I : Isocratic mode with mixed solvents, *Separation Sci. & Technology*, **28** (9), 1769 (1993)
- Márquez N., Antón R.E., Usabillaga A., y Salager J.L., Experimental conditions for routine 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. & Technology*, **28** (15&16) 2387 (1993)
- Márquez N., *Influence de la formulation physico-chimique sur le partage des surfactifs nonioniques polyéthoxylés entre l'eau et l'huile de systèmes Winsor III*, Tesis Dr., Univ. de Pau. P. A., Pau, France (1994)

- Márquez N., Antón R.E., Graciaa A., Lachaise J., y Salager J.L., Partitioning of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **100**, 225 (1995)
- Márquez N., Antón R. E., Graciaa A., Lachaise J., and Salager J. L., Partitioning of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems. Part II: Influence of hydrophobe branching, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **131**, 45-49 (1998)
- Puerto M., y Reed R., A three-parameter representation of surfactant-oil-brine interaction, *Soc. Petrol. Eng. J.*, **23**, 669 (1983)
- Salager J.L., Morgan J., Schechter R.S., Wade W. H., yd Vasquez E., Optimum formulation of surfactant-oil-water systems for minimum tension and phase behavior, *Soc. Petrol. Eng. J.*, **19**, 107 (1979).
- Salager J.L., Fisico-química de los sistemas surfactante-agua-aceite: aplicaciones a la recuperación del petróleo, *Rev. Instit. Mex. Petrol.*, **11**, 59 (1979)
- Salager J.L., Phase behavior of amphiphile-oil-water systems related to the butterfly catastrophe, *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 21 (1985)
- Salager J.L., Phase transformation and Emulsion Inversion on the Basis of Catastrophe Theory, in *Encyclopedia of Emulsion Technology*, P. Becher Ed., vol. 3, Chap. 3, M. Dekker, (1988).
- Salager J.L., The fundamental basis for the action of a chemical dehydrant. Influence of the physical and chemical formulation on the stability of an emulsion., *Intern. Chem. Engineering*, **30** (1) 103 (1990)
- Salager J. L., Microemulsions, en *Handbook of Detergents - Part A*, G. Broze Ed., Surfactant Science Series N° 82, M. Dekker, New York, pp 253-302 (1999)
- Salager J. L., & Antón R. E., Ionic Microemulsions, en *Handbook of Microemulsions Science and Technology*, P. Kumar & K. Mittal Eds., Cap. 8. p. 247-280, Surfactant Science Series, M. Dekker, New York (1999)
- Shah D.O. y Schechter R.S., Eds., *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Academic Press (1977)
- Shinoda K., y Arai H., The correlation between PIT in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964)
- Shinoda K., y Kunieda H., Phase properties of emulsions: PIT and HLB, in *Encyclopedia of Emulsion Technology*, P. Becher ed., Vol 1, Cap. 5. M. Dekker, New York (1985)
- Skange A., y Fotland P., Effect of pressure and temperature on the phase behavior of microemulsions, *SPE Reservoir Eng.*, **Nov. 1990**, 601
- Winsor P., *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworth, London (1954)

Texto: Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte A. " Introducción y Conceptos de Formulación Físico-química
Autor: Prof. Jean-Louis Salager
Referencia: Cuaderno FIRP 747 Parte A
Versión # 2 (03/08/1999)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

 ***Derechos reservados***

**Prohibida la reproducción sin autorización del autor
o del editor (Lab. FIRP, ULA)**

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402957
e-mail: firp@ula.ve
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
<http://www.firp.ula.ve>