

CUADERNO FIRP S747-C

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para
Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte

Parte C

Efectos de la Formulación

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 C: Efectos de la Formulación

5. RELACION ENTRE LA FORMULACION Y LAS PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

Tan pronto como resultó evidente que las diferentes variables de formulación tenían efectos independientes y compensatorios sobre la formulación, se utilizó la técnica del barrido unidimensional de formulación para estudiar la variación de las propiedades de los sistemas al equilibrio y de las emulsiones resultantes.

Después de verificar la equivalencia del efecto de las diversas variables de formulación de acuerdo al concepto de formulación generalizada, se hicieron estudios sistemáticos con las variables las más fáciles de manejar, a sabiéndose que el efecto observado tenía un carácter general. Para sistemas con surfactantes iónicos se usa la salinidad de la fase acuosa, y para sistemas no iónicos se hace un barrido de número promedio de grupos óxido de etileno EON, tomando en cuenta que las especies mezcladas deben ser relativamente vecinas para evitar los problemas de fraccionamiento.

Un barrido típico de formulación en sistemas equilibrados produce los cambios ilustrados en la figura 1 donde se indica la dirección de cambio producida por las diferentes posibles variables de formulación.

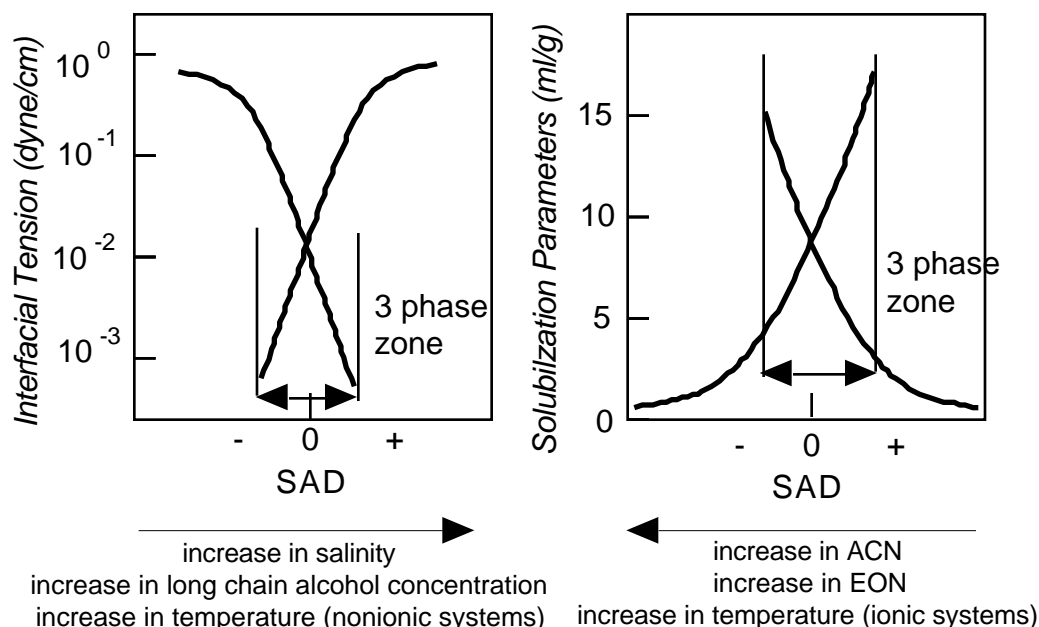


Fig. 1: Cambios de tensión interfacial y de solubilización a lo largo de un barrido de formulación.

Por definición la meta de los investigadores que buscaban movilizar el petróleo atrapado por capilaridad en el medio poroso del reservorio, era reducir la tensión interfacial a valores ultrabajos (mdina/cm o $\mu\text{N/m}$). La mínima tensión de un barrido era el mejor caso posible, por lo que se denominó formulación óptima. En ausencia de sistema trifásico, bien sea porque no hay bastante surfactante, bien sea porque la calidad del sistema no es suficiente, se ubica la formulación óptima por el mínimo de tensión. En presencia de un sistema trifásico a la formulación óptima, entonces se toma como óptimo el punto de cruce de la tensión entre la fase microemulsión y el agua y de la tensión entre la fase microemulsión y el aceite.

Cuando la formulación se acerca a la formulación óptima, de cualquier lado que sea, la tensión interfacial disminuye y la solubilización aumenta. La solubilización se mide por la cantidad de agua solubilizada en la fase microemulsión PS_w y por la cantidad de aceite solubilizada en la microemulsión PS_o , ambas referidas a una cantidad unitaria de surfactante en la microemulsión.

La experiencia muestra que las curvas de tensión se cruzan en la misma formulación que las curvas de solubilización, de paso en el centro de la zona que exhibe tres fases. Por otra parte investigaciones teóricas han mostrado que debe existir una relación inversa entre el parámetro de solubilización y la tensión, al estilo de

$$m_w \text{PS}_w^2 = m_o \text{PS}_o^2 = \text{constante}$$

En consecuencia si la formulación óptima corresponde al punto de cruce de las curvas de tensión (el mínimo de tensión en caso de desaparición de la zona trifásica), corresponde también en el punto de cruce de las curvas de solubilización (o máximo de solubilización en caso de desaparición de la zona trifásica). El valor del parámetro de solubilización al óptimo se nota en general PS^* y es el valor de cruce donde $\text{PS}_o = \text{PS}_w$, para el cual la microemulsión contiene exactamente la misma cantidad de agua y de aceite. Desde el punto de vista de los diagrama de fase corresponde a la formulación para el cual el diagrama de tipo Winsor III exhibe el punto representativo de la microemulsión (el vertice superior del triángulo trifásico) exactamente a igual distancia de los vértices W y O.

Es importante notar que la escala que indica la variación de la tensión es de tipo logarítmico, lo que significa que la tensión interfacial varía muy rápidamente en la vecindad de la formulación óptima, lo que puede ser una ventaja (si se quiere detectar la formulación óptima con precisión) o un inconveniente (si la formulación no puede definirse con precisión en una aplicación particular, por ejemplo por falta de información).

Cuando un sistema surfactante-agua-aceite ubicado al equilibrio en una zona polifásica de un diagrama se somete a una agitación, se produce en general una emulsión. La figura 2 indica los tipos de emulsión que se obtienen con varios sistemas ubicados en las zonas polifásicas de los diagramas Winsor tipo I o II.

En un diagrama de tipo Winsor I, la mayoría de la zona difásica (2) lleva a emulsiones de tipo O/W, aunque lo opuesto ocurre en el extremo derecho de la zona polifásica (alto contenido de aceite). En el diagrama de tipo II lo opuesto se produce.

En otros términos se puede decir que por lo general (por ejemplo para una composición representada por el punto cuadrado) la fase externa de la emulsión es la fase para la cual el surfactante tiene la mayor afinidad, a saber la fase agua para un comportamiento de fase tipo 2, y vice-versa., enunciado que se ha llamado la regla de Bancroft.

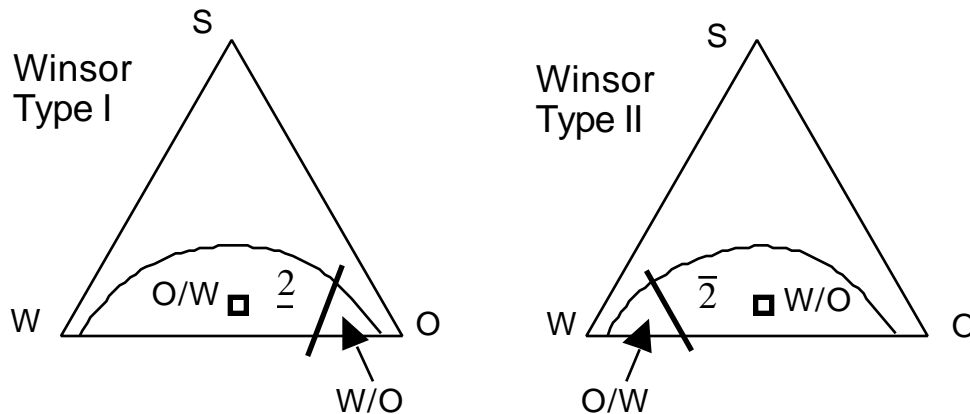


Figura 2. Zonas de emulsiones O/W y W/O en los diagramas de Winsor tipos I y II.

Sin embargo se debe notar que se produce una excepción en caso de que la fase que contiene el surfactante esté en muy pequeña cantidad, en cuyo caso es la otra (la que existe en mayor cantidad) que se torna la fase externa. Esta situación corresponde a la zona indicada W/O en el tipo I y O/W en el tipo II. Ya se ve el primer conflicto entre la formulación (que define el tipo de diagrama de Winsor) y la composición (proporciones de fases).

En sistemas tipo III la situación es más compleja y se considerará más adelante. De todas formas tales sistemas trifásicos no producen emulsiones estables, por lo que el tipo de emulsión que se consigue no resulta de gran interés práctico.

En lo que sigue se utiliza como punto representativo del sistema el cuadrado situado a igual distancia de los vértices O ó W (igual cantidad de agua y aceite) y a cierta altura, suficientemente pequeña para que el punto esté debajo de la línea binodal dentro de la zona polifásica.

Se preparan una serie de sistemas de misma composición pero de formulación variable, cambiando el balance físico-química mediante una variación de la variable de formulación la más apropiada. Luego se deja equilibrar la serie de sistemas a temperatura constante y se nota su comportamiento de fase, en particular en relación con la formulación óptima. Luego se someten los sistemas a un protocolo de emulsión dentro de un aparato de agitación-mezclado apropiado, y finalmente se procede a medir las propiedades de las emulsiones.

1. Puesto que la fase acuosa de la emulsión contiene en general electrolitos disueltos, la medición de la conductividad electrolítica permite de estimar inmediatamente el tipo de emulsión, bien sea O/W (alta conductividad) o W/O (baja conductividad).
2. El tamaño medio de gota y la distribución de tamaño son informaciones importantes, no solo porque corresponden a especificaciones eventuales, sino porque pueden influenciar considerablemente otras propiedades como la viscosidad y la estabilidad.
3. La viscosidad de las emulsiones conteniendo hasta 60% de fase interna no varía en general mucho con el cizallamiento, por lo que su medición es fácil. No es el caso de las emulsiones de alto contenido de fase interna para las cuales se requiere un estudio reológico más completo.
4. La estabilidad de la emulsión es una propiedad que debe medirse en condiciones cercanas a las de almacenamiento o de manejo. Si no se tiene ninguna información particular se medirá el tiempo requerido para que se separe una cierta cantidad de una de las fases.

En los años ochenta, se publicaron varios trabajos que relacionaron las propiedades de las emulsiones de relación agua/aceite cercana a la unidad (es decir de 30 a 70% de una de las fases) con la formulación y la situación fisico-química del sistema referida mediante el llamado comportamiento de fase (Bourrel et al. 1979, Salager et al, 1980; 1982a, 1982b, 1983a, 1983b Viniatieri 1980). Se encontró que la formulación óptima, en la cual el balance de afinidad del surfactante para las fases agua y aceite está equilibrado ($R = 1$ ó $SAD = 0$) jugaba una importancia particular en esta fenomenología, la cual está esquematizada en la figura 3 (Salager 1996a).

En la figura 3 la formulación está indicada como el valor correspondiente de SAD, pero se sabe que corresponde a una variación de cualquier de las variables susceptibles de alterar el balance de interacciones en la interface. Cuando $SAD < 0$ ó $R < 1$ se tiene un comportamiento de fase tipo Winsor I, y cuando $SAD > 0$ ó $R > 1$ se trata de un comportamiento de fase Winsor II.

La segunda gráfica izquierda indica la variación de la tensión interfacial en la vecindad de la formulación óptima. Dicha gráfica indica que se produce un mínimo (a veces muy profundo) en la formulación óptima.

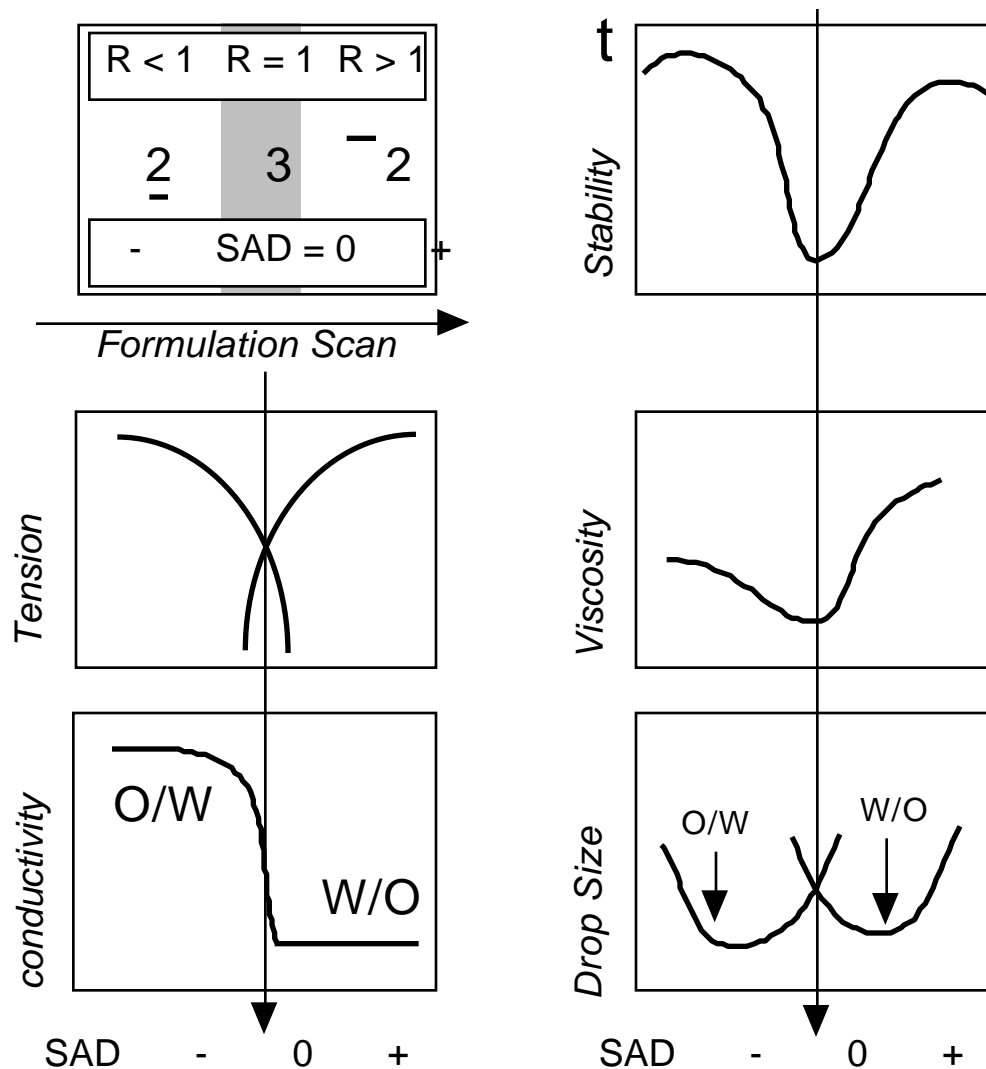


Figura 3. Variación de las propiedades del sistema al equilibrio y de las emulsiones a lo largo de un barrido de formulación.

La tercera gráfica izquierda indica que la conductividad electrolítica de la emulsión es alta para $SAD < 0$ (O/W) y baja para $SAD > 0$ (W/O), indicando que la inversión del tipo de emulsión se produce en la formulación óptima. Si se usa el modelo de la cuña para relacionar la formulación con la curvatura interfacial, es obvio que la inversión de fase debe producirse en la formulación óptima, donde la curvatura es nula. Se debe notar en todo caso que la variación de la conductividad es rápida pero no brusca, por lo que experimentalmente es posible medir conductividades intermediarias en la zona cerca de la formulación óptima, zona en que se tiene un sistema trifásico compuesto por una microemulsión y agua y aceite en exceso. La conductividad intermedia en esta zona notada a menudo MOW indica quizás la presencia de una bicontinuidad, al menos que sea la fase microemulsión que sea la fase externa.

El gráfico arriba a la derecha indica la variación típica de la estabilidad, cualquier sea la forma de medirla, en la vecindad de la formulación óptima. El mínimo muy marcado de estabilidad cerca de la formulación óptima se puede atribuir a varios fenómenos. Primero es obvio que si la estabilidad está relacionado con el "empate" entre la curvatura real de la emulsión producida y la curvatura natural de acuerdo al modelo de la cuña, entonces $SAD < 0$ está asociado con emulsiones O/W y $SAD > 0$ con emulsiones W/O, mientras que para $SAD = 0$ la curvatura natural es nula, es decir que ninguna emulsión está estabilizada. Ese mínimo de estabilidad ha sido también relacionado con la formación de puente de microemulsión o de cristal líquido entre las gotas según el llamado fenómeno de percolación (Hazlett y Schechter 1988), o la remoción del surfactante de la interfase agua/aceite porque está atrapado en la microemulsión, por ser esta fase aquella donde el surfactante posee el menor potencial químico (Antón y Salager 1986a).

Cualquier sea la razón exacta este mínimo muy marcado de estabilidad se observa sistemáticamente en todos los barridos de formulación en la cercanía de la formulación óptima, y corresponde siempre a valores de tiempo de separación semejantes a las que se obtendrían en ausencia de surfactante, es decir por pura sedimentación gravitacional. Cabe notar que este fenómeno es el que se ha ido usando desde hace muchos años en las operaciones de deshidratación de crudo a la salida de los pozos (Salager 1990a).

De parte y otra de la formulación óptima la estabilidad crece considerablemente, aunque el valor más o menos constante logrado a cierta distancia de la formulación óptima dependa muchísimo del tipo de surfactante y de sistema en general. Nótese que en muchos casos la estabilidad vuelve a disminuir cuando la formulación se aleja mucho de la óptima. En tal caso se puede decir que es porque el desbalance hidrofílico-lipofílico en la interface resulta en una curvatura natural tan pronunciada que no puede obtenerse por agitación mecánica. Otra interpretación de esta disminución de estabilidad al alejarse de la formulación óptima es la disminución de adsorción del surfactante en la interfase, es decir la densidad de moléculas presentes por unidad de área, que resulta en una reducción de las fuerzas repulsivas. Esta reducción de adsorción de surfactante proviene de una mayor afinidad de este por una de las fases y una disminución del carácter dual de la molécula.

La gráfica de viscosidad (centro derecho) indica que se produce un mínimo de esta en la formulación óptima, que sea medida en un reómetro o como la relación entre la pérdida de carga y el flujo en una línea de tubo o en un medio poroso (Salager et al. 1982a, 1983a). La explicación la más probable es que en la vecindad de la formulación óptima la tensión interfacial es muy baja y por tanto permite el alargamiento de las gotas en la dirección principal de flujo. Esa es la situación observada en modelos transparentes de medios porosos. Si es el caso general las gotas alargadas interactúan menos entre sí que las gotas redondas y eso resulta en una disminución de viscosidad. Otra explicación tiene que ver con el hecho de que la vecindad de la formulación óptima es una zona en que la ruptura de gotas grandes en gotas más pequeñas es muy probable (por la baja tensión), pero su coalescencia es también muy probable (por la baja estabilidad). En consecuencia el tamaño medio de gota no es muy bajo (como se podría pensar al tomar en cuenta solo la baja tensión), y por otra parte la distribución es probablemente muy polidispersa como resultado de dos mecanismos opuestos y aleatorios. Se notará de paso que es la combinación de los dos propiedades (baja tensión y fácil coalescencia) que permite la mayor recuperación de petróleo en la formulación

óptima. En efecto la baja tensión no es un mecanismo suficiente, ya que si no fuera por la rápida coalescencia se formarían emulsiones finas viscosas y estables, que taponarían el medio poroso (Salager et al. 1980, Rudin y Wasan 1993).

El tamaño de gota promedio varía en forma muy compleja como lo indica el gráfico abajo a la derecha de la figura 3 (Salager et al. 1996b). En los dos casos de emulsión y de parte y otra de la formulación óptima, se tiene un mismo patrón de variación del diámetro de gota, en presencia de un protocolo de agitación constante. Al acercarse de la formulación óptima, el diámetro de gota tiende primero a disminuir, luego tiende a aumentar. Se encuentra un mínimo de diámetro situado a cierta "distancia" de la formulación óptima.

La explicación de este efecto es relativamente simple. Primero al acercarse de la formulación óptima desde "lejos" la tensión interfacial disminuye mientras que la estabilidad no varía mucho. El factor dominante es entonces la disminución de tensión que resulta en una más fácil ruptura y por tanto un menor diámetro de gota. Al acercarse todavía más de la formulación óptima la reducción de tensión no produce mucha ruptura adicional (en las condiciones de agitación), pero por otra parte la creciente inestabilidad se vuelve dominante y los fenómenos de coalescencia se producen cada vez más rápidamente, por lo que el tamaño de gota aumenta de nuevo. En la formulación óptima misma la emulsión es extremadamente inestable, por lo que el diámetro de gota es relativamente grande, aunque en general es muy delicado medirlo por la rápida coalescencia.

En otros términos el mínimo de diámetro se encuentra en la formulación donde se consigue el mejor compromiso entre una baja tensión y una coalescencia no demasiada rápida.

6. RELACION ENTRE LA FORMULACION, LA COMPOSICION Y LAS PROPIEDADES

Ahora toca eliminar la condición de que la relación agua/aceite es vecina a la unidad y se debe tomar en cuenta las variables de composición, que son por lo menos dos variables independientes en el caso de un ternario, por ejemplo la concentración de surfactante y la relación agua/aceite. No se puede representar fácilmente una propiedad en función de tres variables (formulación más dos variables de composición) por lo que hay que escoger una de las dos variables de composición. Desde el punto de vista de la importancia práctica se toma la variable que describe la proporción de agua y de aceite. Eso no significa que la concentración del surfactante no es una variable importante, sino que por lo general se toma en un cierto rango, típicamente 0,3-5%, en el cual las cosas no dependen mucho de esta variable. Debajo de 0,3% se puede decir que hay demasiado poco surfactante para estabilizar la emulsión, por tanto no hay emulsión en la práctica y es irrelevante hablar de las propiedades. Encima de algunos porcientos (5% y a veces solo 1%) las propiedades no cambian mucho por lo que no se justifica el exceso de costo producido por el aumento de concentración. En particular no se usan casi nunca los 10 ó 15% requerido para alcanzar la curva binodal y los sistemas monofásicos, al menos que se trata de un acondicionamiento en microemulsión.

En consecuencia los estudios referidos a continuación han analizado la variación de las propiedades de las emulsiones en función de la formulación (generalizada) y de la composición agua/aceite en general expresada como el porcentaje relativo o absoluto de cada fase. Este tipo de estudio se reporta sobre un mapa bidimensional que se construye como indicado en la figura 4. Desde el punto de vista experimental, se realizan barridos de formulación a varios valores de la composición, y barridos de composición a varios valores de la formulación, lo que produce un rastreo bidimensional a lo largo de las líneas horizontales y verticales de la figura 4 (izquierda). Se prepara un sistema surfactante-agua-aceite en diferentes puntos representativos de mapa (formulación-composición), y luego cada sistema se deja equilibrar (desde el punto de vista fisico-químico). Finalmente se somete el sistema al protocolo de emulsión, que es en general una agitación turbulenta isotrópica de duración relativamente larga, y se mide la propiedad deseada. La transferencia de información al mapa consiste en indicar en cada punto el valor o la magnitud de la propiedad analizada, y finalmente en unir los puntos que exhiben un mismo valor, para producir un

trazo o contorno de iso-propiedad. Tomando diferentes valores de la propiedad se construyen varias curvas iso-propiedad que son como las curvas de nivel de un mapa geográfico, y permiten visualizar rápidamente las zonas donde la propiedad posee un valor alto o bajo, constante o cambiante.

Numerosos estudios realizados en los años 80 han demostrado que en la casi totalidad de los sistemas surfactante-agua-aceite estudiados, las propiedades de las emulsiones podían representarse sobre este tipo de mapa introducido por Shinoda y Arai (1967) de acuerdo a una fenomenología bastante general, lo que por supuesto hizo el éxito de tal presentación. A continuación se indica para cada propiedad un mapa experimental y un mapa esquemático que ilustra la fenomenología correspondiente. Cabe notar que numerosos mapas experimentales soportan estas representaciones esquemáticas (Antón et al. 1986b, Brook y Richmond 1991, Davis 1993, Dickinson 1986, Jarry et al. 1987, Miñana et al. 1986a, 1986b, Salager et al 1983b, 1990b, 1991).

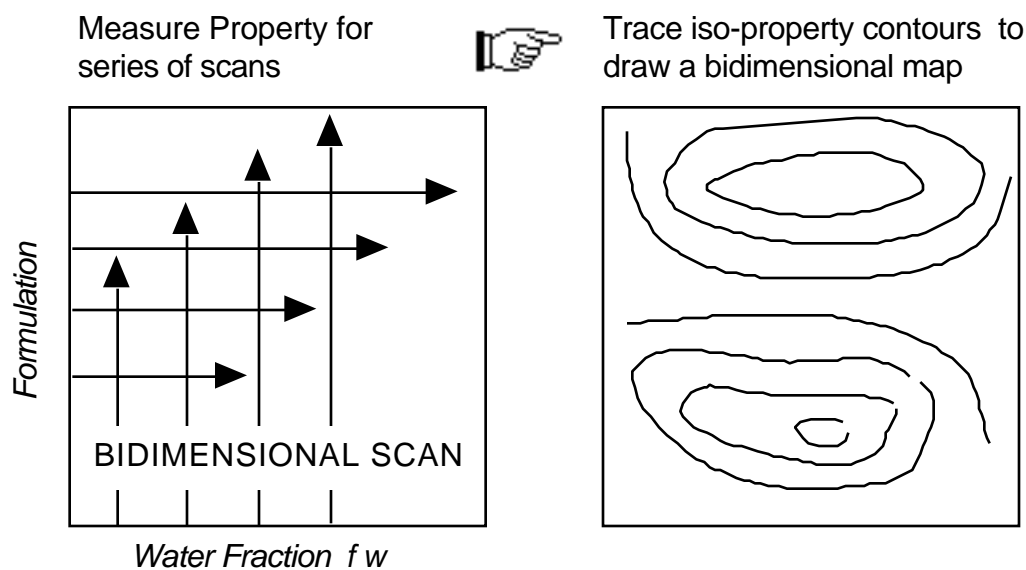


Figura 4. Obtención del mapa formulación-composición a partir de un barido bidimensional

El mapeo del tipo de emulsión se hace en base al valor de la conductividad puesto que en la gran mayoría de los casos la fase acuosa contiene electrólitos y por tanto conduce la electricidad. La variación de una conductividad alta (mS/cm) a baja (μ S/cm) o vice versa se produce muy rápidamente, de tal forma que se puede trazar un límite muy bien definido, que se llama línea o lugar geométrico de inversión.

En la figura 5 (datos experimentales - izquierda) se indican las curva de iso conductividad, y se toma como línea de inversión el cambio desde 1 mS/cm a 0,1 mS/cm. Esta línea tiene la forma general de un escalon, con una parte horizontal al centro y dos ramas laterales esencialmente verticales. La parte horizontal coincide con la línea de formulación óptima indicada como SAD=0, y se extiende típicamente de 30 a 70 % de agua, aunque eso dependa del sistema, en particular de la agitación, y de la viscosidad de los fluidos. Las ramas laterales son casi verticales, por lo que se puede decir que a contenido de agua demasiado bajo o demasiado alto hay un solo tipo de emulsión.

Nótese que la inclinación de la zona de comportamiento trifásico (sombreado en la figura 5) se debe a los fenómenos de fraccionamiento que no se consideran en este cuaderno, por lo que no se toman en cuenta, lo que de paso no es muy importante en este sistema con surfactante iónico.

Los tres segmentos que componen la línea de inversión permiten dividir el gráfico en 6 regiones, A en el centro, B a bajo contenido de agua y C a alto contenido de agua, con el exponente + ó - según el signo del SAD, es decir + cuando la afinidad del surfactante para la fase aceite domina, y - cuando es su afinidad para la fase agua que domina.

Nótese que un corte vertical por el centro del mapa (y de los que siguen) corresponde al barrido de formulación analizado en la sección anterior, a saber que la inversión se produce en la formulación óptima en la zona A. Se ve por otra parte que no es el caso en las zonas B y C, en las cuales el tipo de emulsión depende no de la formulación, sino de la proporción de fases, siendo la fase en mayor cantidad la fase externa de la emulsión.

En realidad los datos de conductividad y la observación microscópica indican que las zonas A/C- y A+/B+ corresponden a emulsiones normales, respectivamente de tipo O/W y W/O de acuerdo a la regla de Bancroft, mientras que en las zonas B- y C+, llamadas zonas anormales, se producen emulsiones múltiples respectivamente de tipo O/W/O y W/O/W.

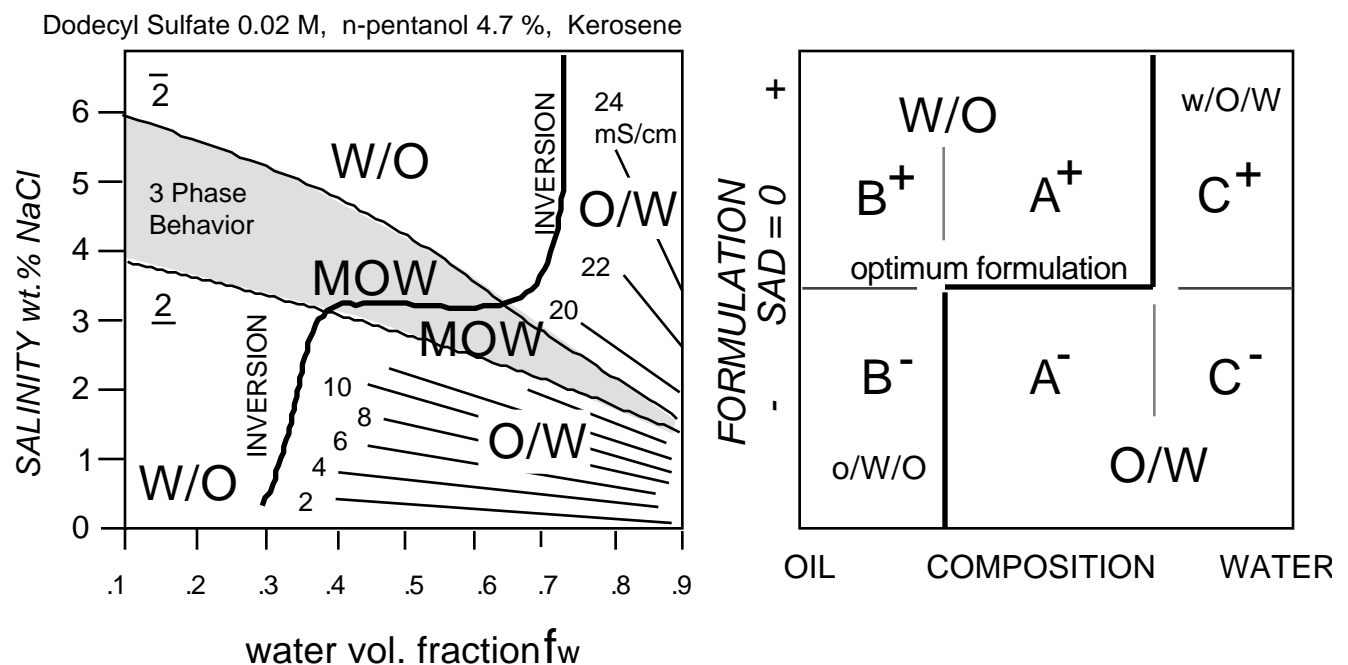


Figura 5. Mapa bidimensional (formulación-composición) indicando el comportamiento de fase al equilibrio y las curvas de iso-conductividad de las emulsiones (izquierda). Mapa simplificada con la línea de inversión (derecha)

Tomando como ejemplo de discusión la zona C⁺, se puede considerar que en la emulsión múltiple W₁/O/W₂, la emulsión más externa (O/W₂) obedece al inventario de agua y aceite, siendo la fase externa la que tiene mayor proporción (W₂), mientras que la emulsión más interna, a saber W₁/O, obedece a la regla de Bancroft puesto que SAD > 0 como en la zona A⁺.

El cruce a través de la frontera A-/A+ se llama inversión transicional, mientras que los cruces a través de las ramas laterales de la línea de inversión se llaman inversión catastrófica. Estos adjetivos se escogieron de acuerdo a las características de estos dos tipos de inversión que se discutan más adelante.

Los mapas de la figura 6 indican las zonas donde la estabilidad es alta o baja. En el mapa experimental los valores indican en las líneas iso estabilidad se refieren al logaritmo decimal del tiempo requerido para que se separe 2/3 de la fase que se separe primero. Cabe notar por tanto que

la cifra 6 indica un millón de segundos o sea más o menos dos semanas, mientras que la cifra 2 indica 100 segundos o sea aproximadamente dos minutos, lo que representa una variación considerable.

En este sistema como en muchos otros diseñados para realizar estudios de estabilidad se coloca una cierta cantidad de alcohol además del surfactante con un doble propósito. Primero el alcohol evita la formación de mesofases tipo gel o cristal líquido en particular con surfactantes iónicos, y segundo el alcohol del tipo sec-butanol tiene la propiedad de adsorberse en gran cantidad en la interfase agua-aceite y de competir con el surfactante, por lo que reduce la adsorción de surfactante, es decir la cantidad de moles presente en la interfase por unidad de área. Como consecuencia se reducen las fuerzas repulsivas y la estabilidad disminuye, lo que permite realizar estudios en forma más rápida. Este truco es particularmente práctico para llevar a cabo estudio preliminares en tiempo corto. Nótese que esta "aceleración del reloj" no puede producirse reduciendo la concentración de surfactante en el sistema porque la interfase está saturada a una concentración muy debajo de la CMC, concentración ya muy baja para estabilizar emulsiones.

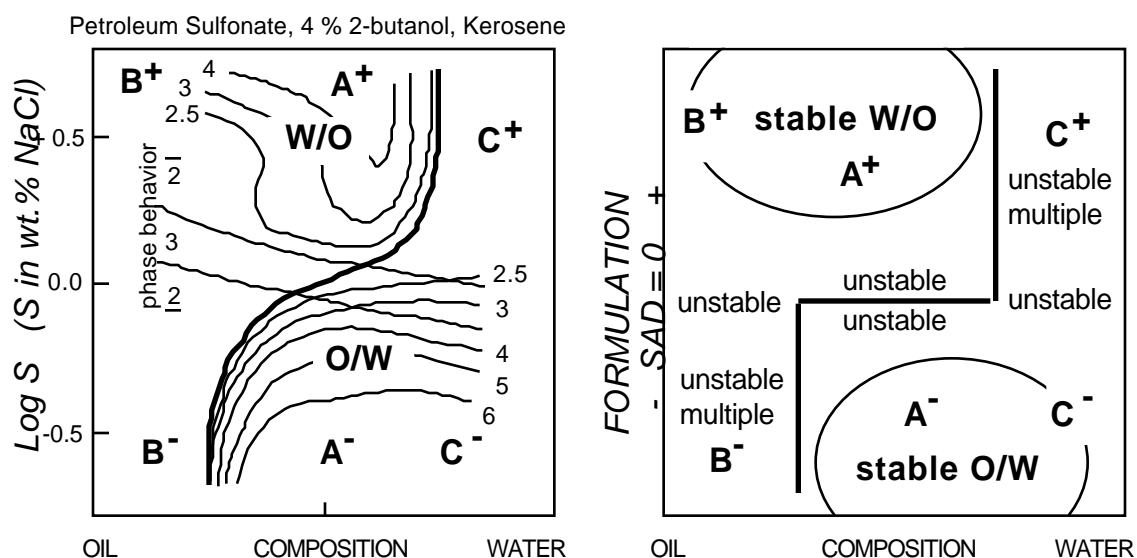


Figure 6: Mapa bidimensional formulación-composición mostrando los contornos de iso-estabilidad (como el logaritmo decimal del tiempo requerido - en segundo - para que coalesca 2/3 del volumen de la fase que se separa primero. Mapa experimental (izquierdo) y mapa esquematizada (derecha)

Volviendo a la figura 6 y haciendo un corte vertical a través de la zona A, se experimenta un mínimo de estabilidad en la formulación óptima, al límite A⁻/A⁺, con una zona estable de ambos lado (O/W en A⁻ y W/O en A⁺) a cierta distancia de la formulación óptima. En ciertos casos esta zona de estabilidad se extiende bastante, y en otros aparece un descenso de estabilidad cuando la formulación se aleja demasiado del óptimo.

Si se hace ahora un corte horizontal a través de la rama A⁻/B⁻ y de la rama A⁺/C⁺, se nota que las emulsiones normales son relativamente estables, mientras que las anormales son muy inestables. En realidad las emulsiones anormales son emulsiones múltiples, es decir emulsión de emulsión, y se debe aclarar que la emulsión anormal es siempre la más externa, que es la que coalesce, dejando después de coalescer sin cambio la emulsión la más interna. Por ejemplo en la zona C⁺, la emulsión múltiple se escribe W₁/O/W₂. La emulsión inestable es la emulsión O/W₂, puesto que la curvatura de su interfase no obedece lo previsto por la formulación (SAD>0). Al

contrario la emulsión la más interna (W_1/O) obedece a la regla de Bancroft, y por tanto no debe asombrar que sea la estable. Lo equivalente se produce en la zona B⁻.

La figura 7 indica un corte en zig-zag del mapa de estabilidad, habiéndose escogidos los cortes para que intersecten la curva de inversión en los tres casos posibles. Así se puede notar el mínimo de estabilidad cerca de la formulación óptima al cruzar la frontera A⁻/A⁺, mientras que se observa la brusca caída de estabilidad en la frontera de las zonas normales al acercarse de la línea de inversión.

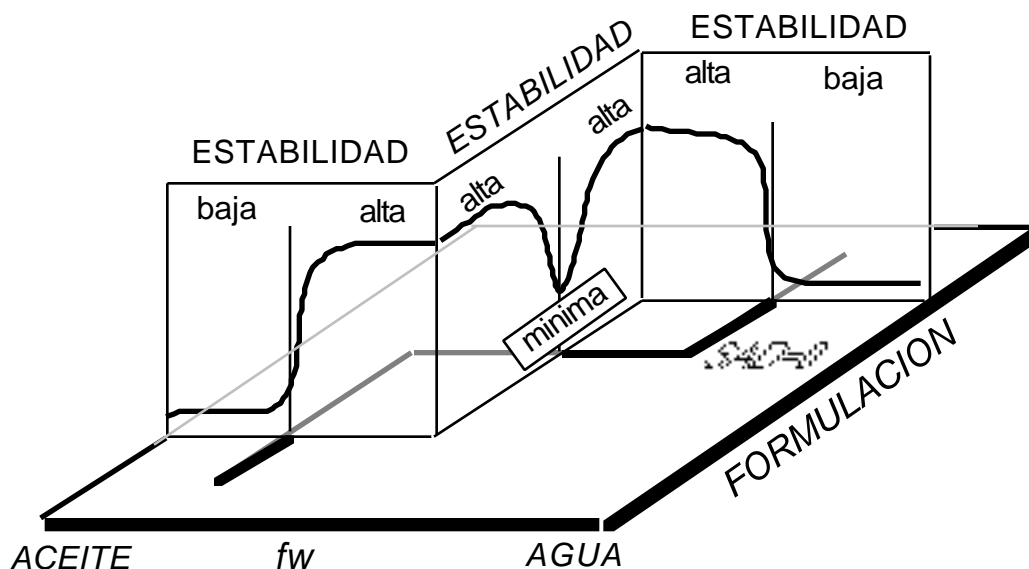


Figura 7. Representación tridimensional del mapa de estabilidad.

La figura 8 indica un mapa experimental y un mapa esquemático de la variación de la viscosidad de una emulsión. Al atravesar de abajo-arriba la línea de inversión transicional o vice versa, se produce el mínimo de viscosidad discutido en la sección anterior, y atribuido a la baja tensión y probablemente también a la polidispersidad producida por la combinación alta velocidad de ruptura y alta velocidad de coalescencia.

En las regiones normales se observa que las curvas iso-viscosidad están inclinadas, como consecuencia del efecto combinado de la formulación (discutido en el párrafo anterior) y de la composición. Este último tiene que ver con el aumento de viscosidad producido por el aumento del contenido de fase interna, particularmente cuando éste alcanza valores muy alta como es el caso cerca de la línea de inversión. Nótese que lejos de la formulación óptima el efecto de la tensión es despreciable y por tanto la variación de viscosidad se debe a otros efectos, que se pueden calificar de secundarios, en particular la variación eventual del tamaño medio de gotas o de la forma de la distribución, que esto se deba a una variación de estabilidad o no.

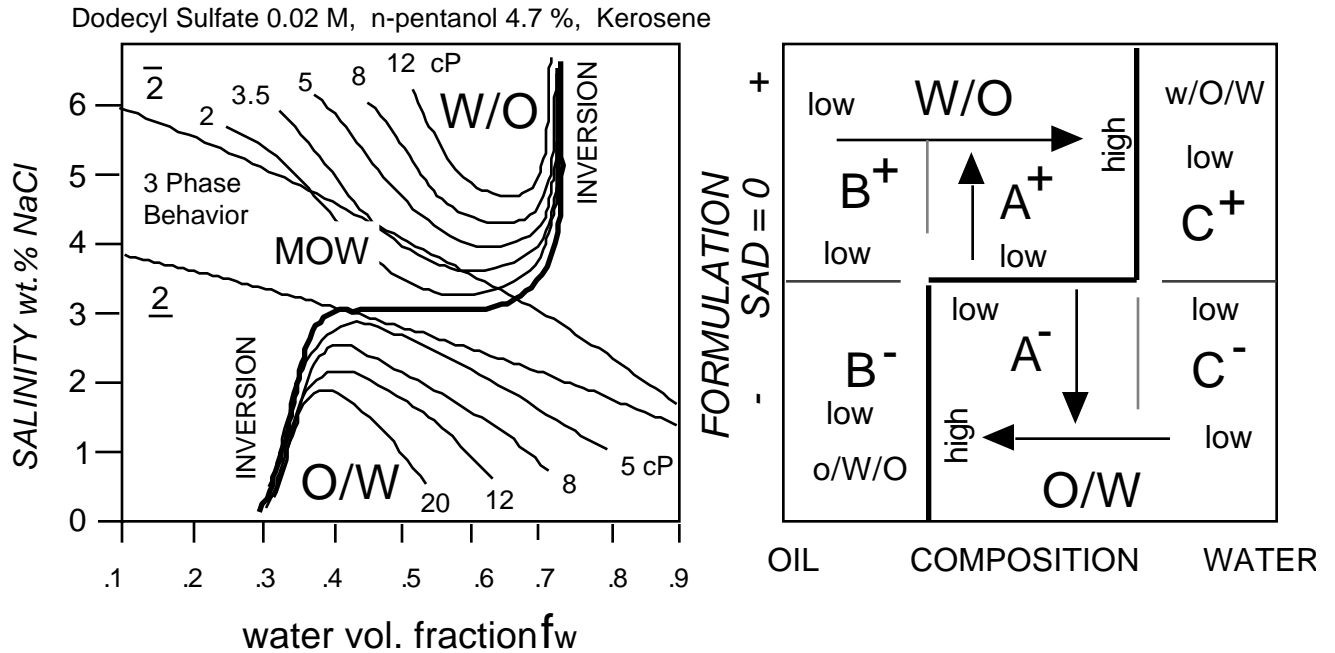


Figure 8. Mapa bidimensional formulación-composición mostrando las curvas de isoviscosidad. Datos experimentales (izquierda) y mapa esquematizada (derecha)

La figura 9 indica un corte zig-zag del mapa que permite visualizar este aumento de viscosidad al acercarse de la inversión catastrófica. Del otro lado de la línea de inversión (en las zonas anormales) la viscosidad es baja porque se trata de emulsiones de bajo contenido de fase interna. Nótese que cuando se indica viscosidad alta o baja es en relación con la viscosidad de la fase externa de la emulsión. La figura 9 muestra entonces que se puede pasar de un lado a otro de la línea de inversión, bien sea pasando por un mínimo de viscosidad, bien sea por un máximo, un curioso par de alternativas que puede ser interesante para ciertas aplicaciones.

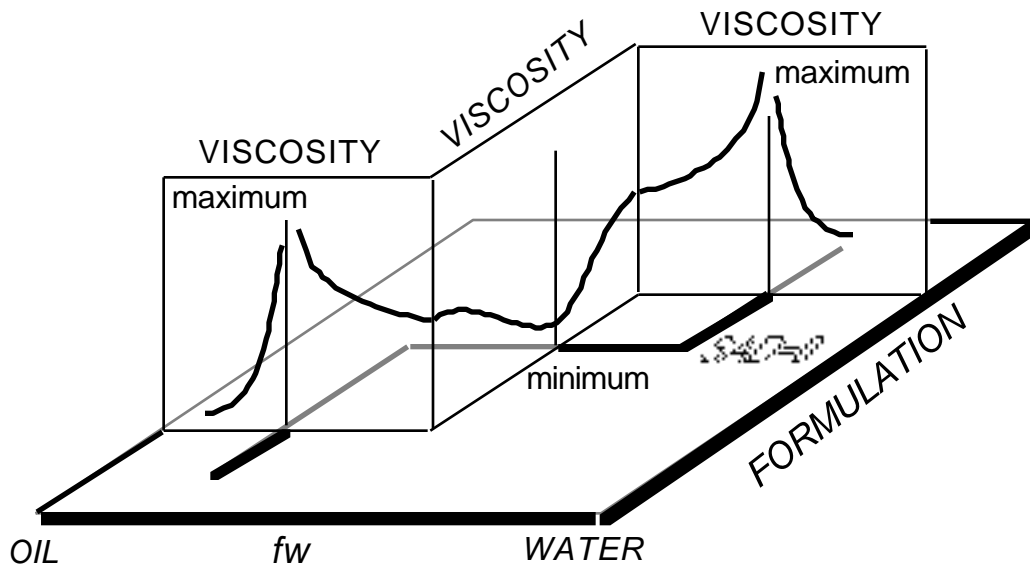


Figura 9. Representación tridimensional del mapa de viscosidad.

El mapa siguiente (figura 10) concierne el tamaño de gota (el tamaño medio), y se presenta de último porque su interpretación es más delicada, puesto que el tamaño de gota obtenido depende de las otras propiedades, aun a agitación constante.

En efecto una disminución de tensión es susceptible de favorecer el proceso de ruptura, lo que puede resultar en una disminución del tamaño de gota.

Por otra parte una disminución de estabilidad de la emulsión, indica una mayor tendencia en coalescer en particular durante la etapa de formación o emulsión, por lo que puede resultar en un aumento del tamaño de gota. Otra variable importante es la viscosidad de la emulsión que tiene un efecto sobre la eficiencia de agitación, como se discutirá más adelante. Como tanto la formulación y la composición tienen un efecto sobre la viscosidad se entenderá que tiene por tanto un efecto, aún indirecto, sobre el tamaño de gota.

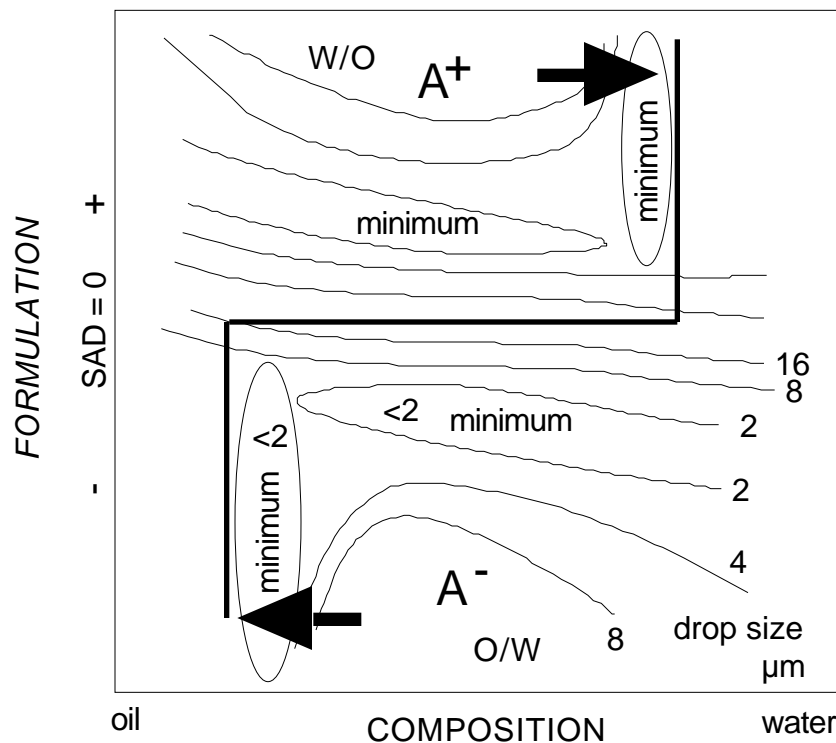


Figure 10. Mapa formulación-composición mostrando las curvas de iso-tamaño de gota.

El corte en zig-zag (figura 11) se presenta primero para facilitar la discusión. La variación del diámetro de gota al atravesar la inversión transicional A^-/A^+ se discutió anteriormente, y se explico que la presencia de un mínimo de cada lado de la formulación óptima, a cierta distancia de este, resultaba del mejor compromiso (desde el punto de vista de eficiencia de agitación) entre una baja tensión y una coalescencia no demasiada rápida. Al alejarse de los mínimos en las zonas normales, el tamaño de gota se estabiliza y en muchos casos su eventual variación depende de fenómenos secundarios (respectos a los tratados acá).

En las zonas normales A, un aumento del contenido de fase interna puede producir un gran aumento de viscosidad y eso puede afectar el diámetro de gota a través de un cambio de la eficiencia de agitación. Se tiene dos tipos de efectos. El primero se encuentra cuando la fase interna es más viscosa que la fase externa, caso en general favorable en la emulsión.

En tal caso se encuentra que el tamaño de gota a bajo contenido de fase interna es relativamente alto porque la agitación (turbulenta convencional) es bastante ineficiente en romper las gotas (que son rígidas). Como consecuencia el tamaño de gota disminuye siempre cuando aumenta el contenido de fase interna y la viscosidad de la emulsión. Es lo que se ilustra en la figura 11 en la zona A⁺, arriba a al derecha.

En el segundo caso, que se encuentra cuando la fase interna es poco viscosa, el tamaño de gota es pequeño a bajo contenido de fase interna y tiende a aumentar cuando se aumenta el contenido de fase interna puesto que la eficiencia es moderada y que hay más gotas que romper. Al aumentar suficientemente el contenido de fase interna la viscosidad de la emulsion crece notablemente e incluye llega a sobrepasar la viscosidad de la fase interna por lo que se vuelve a encontrar la tendencia anterior de disminución del tamaño de gotas.

Esta tendencia se observa en todos los sistemas cuando el contenido de fase interna se acerca a la inversión catastrófica y la viscosidad se hace muy alta, más alta que aquella de la fase interna. Esta situación se ha referido a agitación HIPR (high internal phase ratio), y se lleva a cabo con agitación lenta, lo cual se volverá a discutir más adelante.

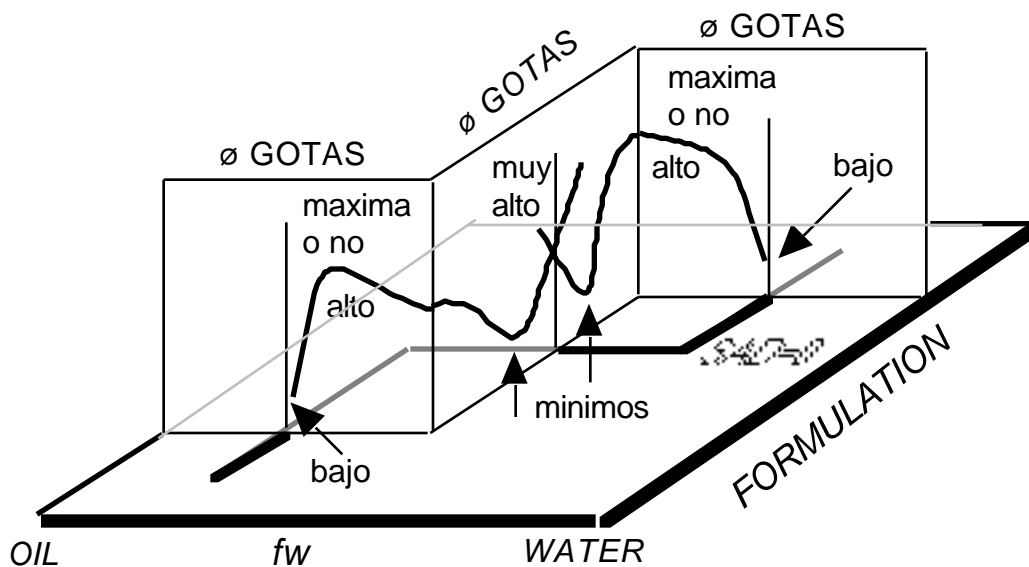


Figura 11. Representación tridimensional del mapa de tamaño de gota.

La combinación de estos múltiples efectos produce un mapa (ver figura 10) donde el mínimo de tamaño de gota se ubica bien sea a lo largo de una línea casi paralela a la formulación óptima pero a cierta distancia, bien sea dentro de las zonas normales cerca de la inversión catastrófica. Este mapa es aquel que se ha estudiado menos y por otra parte es el más variable de un caso a otro, en particular por un cambio de propiedad física o de protocolo de agitación, por lo que debe considerarse como indicativo solamente.

Por otra parte, ya se ha mencionado que el tamaño medio es una indicación que es a veces insuficiente, y que se requiere usar la distribución estadística para dar cuenta de las propiedades.

La figura 12 combina el aspecto general de los mapas de tipo de emulsión, estabilidad, viscosidad y tamaño medio de gota en un mismo marco de referencia. Al sobreponer mentalmente los cuatro mapas de la figura 12 se dispone de las combinaciones esperadas de las propiedades de las emulsiones obtenidas por el proceso indicado, a saber la equilibración fisico-química del sistema surfactante-agua-aceite seguida de la emulsión de acuerdo a un protocolo fijo, en particular a agitación constante.

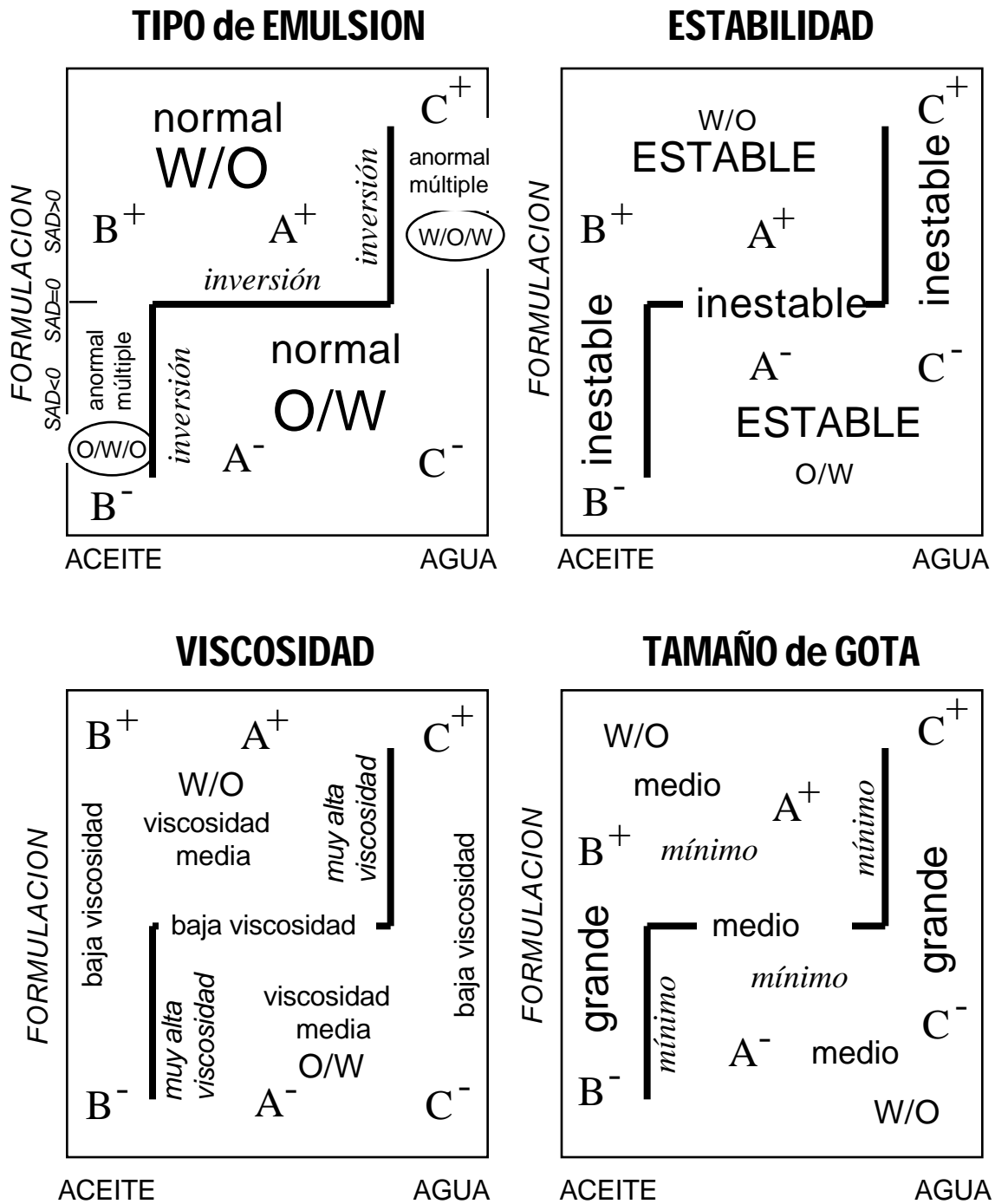


Figura 12. Propiedades de las emulsiones en un mapa formulación-composición

Por ejemplo una emulsión O/W estable que se encuentre en la región A⁻ puede tener una viscosidad mayor o menor dependiendo de su contenido de fase interna así como de su distancia a SAD=0. Sin embargo el segundo criterio influye también en la estabilidad, y por tanto puede ser inaceptable acercarse a la formulación óptima para reducir la viscosidad. A veces el conjunto de propiedades deseadas no se encuentra en ningún sitio del mapa formulación-composición y se debe hacer una "tracalería", por ejemplo demorar un cambio mientras se efectúa otro, tal como en los procesos de temple térmico. Antes de examinar tales procesos, se analizará el efecto de otros parámetros sobre el mapa bidimensional formulación-composición.

La influencia de la concentración de surfactante ha sido estudiada en un rango relativamente limitado. El valor mínimo es del orden de 0.1 y hasta 0.5 % en peso para surfactantes muy hidrosolubles, mientras que el valor máximo no pasa de 5 %, en general por razones de costo, toxicidad, o contaminación.

De todas formas la concentración máxima utilizada es en general mucho menor que aquella requerida para alcanzar la zona monofásica en un diagrama ternario. Como consecuencia, se puede decir que la concentración no influye mucho en el aspecto del mapa formulación-composición. Sin embargo se debe mencionar que un aumento de la concentración de surfactante tiende a aumentar la anchura de la zona A donde se encuentran las emulsiones normales, y donde es la formulación que decide del tipo de emulsión. Eso equivale a decir que un aumento de concentración de surfactante desplaza las ramas verticales de la línea de inversión hacia los extremos (ver figura 13 derecha). El aumento de concentración de surfactante también tiende a producir una disminución del tamaño de gotas logrado en todas partes del diagrama, así como un aumento correspondiente de estabilidad y de viscosidad.

En ciertos casos de mezclas complejas, un aumento de concentración de surfactante puede producir un desplazamiento de la formulación físico-química por el cambio que produce sobre el fraccionamiento de las diferentes especies entre las fases e interfases del sistema. Eso es particularmente visible con surfactantes no iónicos polietoxilados levemente hidrofílicos. La tendencia general es que un aumento de concentración de surfactante tiende a tornar la mezcla interfacial más lipofílica si se trata de surfactante no iónicos, y más hidrofílica si se trata de surfactantes iónicos. En consecuencia se puede reducir y hasta eliminar este efecto con una mezcla iónica-no iónica apropiada.

El efecto de un cambio de viscosidad de una de las fases es muy claro. Cuando se aumenta la viscosidad del aceite, la rama vertical A⁺/C⁺ de la línea de inversión se desplaza hacia la izquierda como lo indica la figura 13. Como el aceite es más viscoso se hace más difícil que el aceite sea la fase externa de la emulsión, aunque la formulación lo favorezca. Esta excepción a la regla de Bancroft puede cubrir casi todo el centro del diagrama en ciertos casos de aceites muy viscosos, en los cuales la zona A⁺ prácticamente desaparece del mapa.

Algunos recientes estudios con soluciones acuosas de polímeros hidrosolubles han mostrado que el efecto es análogo del otro lado del diagrama. En efecto se observa que al aumentar la viscosidad de la fase acuosa, se desplaza la rama vertical B⁻/A⁻ de la línea de inversión hacia la derecha, lo que reduce la extensión de la zona A⁻ en la cual la emulsión tiene la fase agua como fase externa. Se puede por tanto decir que el aumento de la viscosidad de una fase tiende a reducir la extensión de la zona en que se producen emulsiones normales en las cuales esta fase es la fase externa.

Se debe también mencionar que cuando se cambia la viscosidad de una fase, se cambia a menudo la formulación, que sea cambiando la naturaleza del aceite o añadiendo polielectrolitos como carboximetilcelulosa en el agua. Como consecuencia se produce también un desplazamiento de la rama horizontal de la línea de inversión si la escala de formulación se refiere a salinidad o ACN u otra variable particular de barrido. Conviene en tales casos usar SAD como variable para eliminar este cambio.

En cuanto al efecto de las condiciones de agitación se ha encontrado recientemente ciertas tendencias. Primero un cambio de energía de agitación no produce desplazamiento alguno de la rama horizontal de la línea de inversión, lo que es lógico puesto que esta línea está ligada con la posición de la formulación óptima.

De otro lado un aumento de la energía de agitación tiende en general a desplazar las ramas verticales de la línea de inversión hacia el centro del diagrama, reduciendo así la extensión de ambas zonas A. Hay evidencia que para un sistema dado y un aparato emulsor dado, este desplazamiento tiende a un límite, que puede considerarse como agitación infinita en dicho caso.

Se debe sin embargo tener cierto cuidado con la influencia de la agitación, ya que la posición del agitador respecto a la interfase agua/aceite en el momento inicial de la emulsión puede ser determinante. En efecto si el agitador está ubicado en la fase acuosa, entonces la proporción de agua agitada tiende a ser mayor que la proporción total, lo que favorece la formación de una emulsión O/W, y viceversa. El tipo inicial de emulsión puede luego conservarse por los fenómenos de memoria, por lo que las condiciones iniciales son importantes en la práctica.

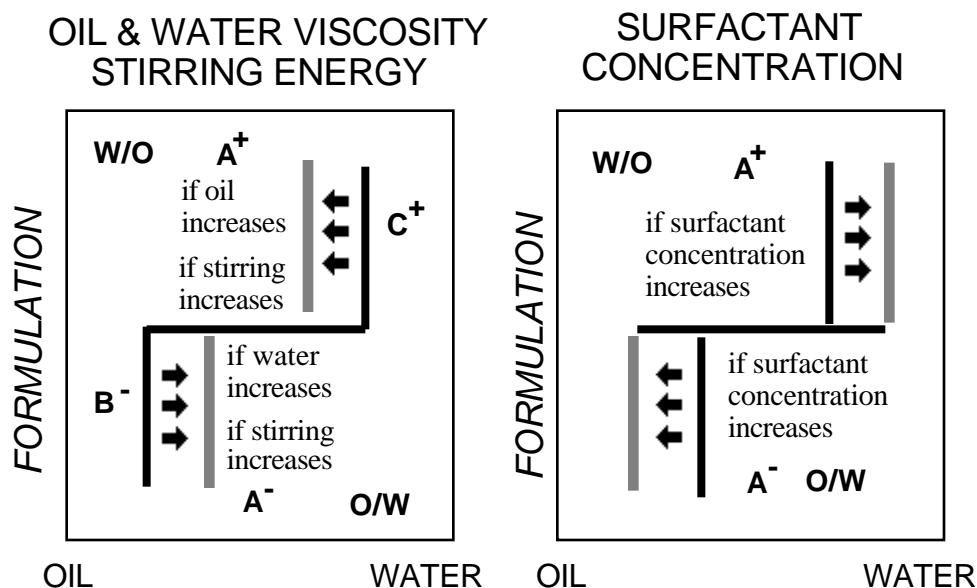


Figure 13: Influencia de diversas variables sobre la línea de inversión de una emulsión en el mapa formulación-composición

CONCLUSIONES

El estado del arte actual relativo a las influencias de la formulación, de la composición y de la agitación sobre el tipo y las propiedades de las emulsiones puede organizarse en una fenomenología generalizada que describe, por lo menos en forma cualitativa, las relaciones de causa a efecto.

REFERENCIAS Cuaderno FIRP N° 747 Parte C

- Antón R.E. y Salager J.L., Emulsion instability in the three-phase behavior region of surfactant-alcohol-oil-brine systems, *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 54 (1986a).
- Antón R.E., Castillo P., y Salager J.L., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part IV: Emulsion Inversion Temperature, *J. Dispersion Sci. Technology*, **7**, 319 (1986b).
- Bourrel M., Graciaa A., Schechter R.S., y Wade W.H., The relation of emulsion stability to the phase behavior and interfacial tension of surfactant systems", *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 161 (1979)

- Brooks B. y Richmond H., Dynamics of liquid-liquid phase inversion using non-ionic surfactants, *Colloids and Surfaces* **58**, 131 (1991)
- Davis H.T., Factors determining emulsion type: HLB and beyond, *World Congress on Emulsion*, Paris (1993). Proceedings **4**, 69
- Dickinson E., Emulsions, *Annual Reports C*, The Royal Soc. of Chemistry, 31 (1986)
- Hazlett R. y Schechter R.S., Stability of Macroemulsions, *Colloids & Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, **29**, 53 (1988)
- Jarry P., Miñana-Pérez M. y Salager J.L., Inversion of Surfactant-Oil-Brine emulsified Systems: Generalized mapping and property transitions, en *Surfactants in Solution*, K. Mittal and P. Bothorel Eds., vol. **6**, 1689, Plenum Press (1987).
- Miñana-Pérez M., López-Castellanos G. y Salager J.L., Property trends and guidelines to formulate emulsified systems containing hydrocarbons and triglyceride oil, *14th Intern. Congress Federations Societies of Cosmetic Chemists*, Barcelona, Spain (1986a). Preprints, vol. **2**, 629.
- Miñana-Pérez M., Jarry P., Pérez-Sanchez M., Ramírez-Gouveia M. y Salager J.L., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part V: Properties of emulsions, *J. Dispersion Sci. Technology*, **7**, 331 (1986b)
- Rudin J. y Wasan D.T., Surfactant-enhanced alkaline flooding: Buffering at intermediate alkaline pH, *SPE Reservoir Eng.*, **nov. 1993**, 275
- Salager J.L., Quintero L., Ramos E. y Andérez J., Properties of surfactant-oil-water emulsified systems in the neighborhood of three-phase transition, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 288 (1980)
- Salager J.L., Grosso J.L. y Eslava M.A., Flow Properties of emulsified surfactant-oil-water systems near optimum formulation, *Rev. Tecn. INTEVEP*, **2**, 149 (1982a).
- Salager J.L., Loaiza-Maldonado I., Miñana-Pérez M. y Silva F., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part I: Relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability, *J. Dispersion Sci. Technology*, **3**, 279 (1982b)
- Salager J.L., Miñana-Pérez M., Andérez J., Grosso J., Rojas C. y Layrisse I., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part II: Viscosity of emulsified systems, *J. Dispersion Sci. Technology*, **4**, 161 (1983a)
- Salager J.L., Miñana-Pérez M., Pérez-Sanchez M., Ramírez-Gouveia M. y Rojas C., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part III: The two kinds of emulsion inversion, *J. Dispersion Sci. Technology*, **4**, 313 (1983b).
- 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**, 103 (1990a)
- Salager J.L., López-Castellanos G. y Miñana-Pérez M., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part VI: Emulsions with viscous hydrocarbons, *J. Dispersion Sci. Technology*, **11**, 397 (1990b)
- Salager J.L., López-Castellanos G., Miñana-Pérez M., Cucuphat-Lemercier C., Graciaa A., y Lachais J., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion - Part VII: Phase Behavior and Emulsions with polar oils, *J. Dispersion Sci. Technology*, **12**, 59 (1991)
- 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 vol. **64**, Chapter 16, M. Dekker, New York (1996a).
- Salager J.L., Pérez-Sanchez M. y Garcia Y., Physicochemical parameters influencing the emulsion drop size, *Colloid and Polymer Science*, **274**, 81 (1996b)
- Shinoda K. y 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)
- Viniatieri J. E., Correlation of emulsion stability with phase behavior in surfactant systems for tertiary oil recovery, *Soc. Petrol. Eng. J.*, **20**, 402 (1980).

Referencias adicionales recientes de los integrantes del Lab. FIRP (1999-2003)

- Salager J. L., Emulsion properties and related know-how to attain them, in *Pharmaceutical emulsions and suspensions*, F. Nielloud & G. Marti-Mestres, Eds., Chap. 3, pp. 73-125, Marcel Dekker, New York (2000). *Artículo de revisión*
- Briceño M. I., Rheology of suspensions and emulsions, en *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, F. Nielloud & G. Marti-Mestres, Eds., Drugs and Pharmaceutical Science Series vol. **105**, Chap. 16, pp 557-607, Marcel Dekker, New York (2000). *Artículo de revisión*
- Salager J. L., Marquez L., Mira, Peña A., Tyrode E., Zambrano N., Principles of Emulsion Formulation Engineering, en *Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution: Fundamentals and Applications*, Mittal K. L., Shah D. O., Eds., Surfactant Science Series N° 109, Chap. 24, pp 501-524. M. Dekker New York (2002). *Artículo de revisión*
- Méndez Z., Antón R. E., Salager J. L., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part XI: pH sensitive emulsions containing carboxylic acids, *J. Dispersion Sci. Technology*, **20** (3), 883-892 (1999)
- Salager J. L., Antón R. E., Bracho C. L., Briceño M. I., Peña A., Rondón M., Salager S., Attainment of Emulsion Properties on Design - A typical case of Formulation Engineering, *2nd European Congress in Chemical Engineering*, Montpellier France. Oct. 5-7 1999. Publicado en *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Vol. **13** (1999) N° 64, pag. 133-140
- Briceño M. I., Pérez M., Ramirez M., Salager J. L., Zambrano N., Properties and Processing of high internal phase ratio O/W Emulsions, *2nd European Congress in Chemical Engineering*, Montpellier France. Oct. 5-7, 1999. Publicado en *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Vol. **13** (1999) N° 64, pag. 303-309.
- Briceño M. I., Salager J. L., Bertrand J., Influence of the water-to-oil ratio and dispersed phase viscosity on the mixing of concentrated emulsions in transition flow regime, *Chem. Eng. Res. Des., Trans. Inst. Chem. Eng.* **79** A, 943-948 (2001)
- Salager S. E., Tyrode E., Celis M. T., Salager J. L., Influence of the stirrer initial position on emulsion morphology. Making use of the local Water-to-Oil Ratio Concept for Formulation Engineering Purpose, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 4808-4814 (2001)
- Salager J.L., Moreno N., Antón R. E., Marfisi S. Apparent Equilibration Time required for a Surfactant-Oil-Water system to Emulsify into the Morphology imposed by the Physico-Chemical Formulation, *Langmuir* **18** (3) 607-611 (2002)
- Pérez M., Zambrano N., Ramirez M., Tyrode E., Salager J. L., Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part XII: Emulsion drop size versus formulation and composition, *J. Dispersion Sci. Technology*, **23** (1/3) 55-63 (2002)
- López-Montilla J. C., Herrera-Morales P. E., Pandey S., Shah D. O., Spontaneous emulsification: Mechanisms, physicochemical aspects, modeling and applications, *J Dispersion Sci. Technology*, **23** (1/3) 219-268 (2002)
- Forgiarini A., Esquena J., González C., Solans C., The relation between phase behavior and formation of narrow size distribution W/O emulsions. *J Dispersion Sci. Technology*, **23** (1/3) 209-217 (2002)
- Ramirez M., Bullon J., Anderez J., Mira I., Salager J. L., Drop size distribution bimodality and its effect on O/W emulsion viscosity. *J. Dispersion Sci. Technology*, **23** (1/3) 309-321 (2002)

| |
|---|
| Texto: Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte C. Efectos de la Formulación |
| Autor: Prof. Jean-Louis Salager |
| Referencia: Cuaderno FIRP 747 Parte C |
| 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>