

UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
LABORATORIO DE PETROLEO, HIDROCARBUROS Y DERIVADOS



ESTUDIO DEL NUMERO DE ALCANO
EQUIVALENTE (EACN) PARA DIFERENTES
HIDROCARBUROS A TRAVES DE BARRIDOS DE
FORMULACION DE DIVERSOS SISTEMAS
SURFACTANTE/AGUA/ACEITE.

Barbula, Mayo de 2011



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA



LABORATORIO DE PETROLEO, HIDROCARBUROS Y DERIVADOS

ESTUDIO DEL NUMERO DE ALCANO
EQUIVALENTE (EACN) PARA DIFERENTES
HIDROCARBUROS A TRAVES DE BARRIDOS DE
FORMULACION DE DIVERSOS SISTEMAS
SURFACTANTE/AGUA/ACEITE.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO
PARA OPTAR AL TITULO DE
LICENCIADO EN QUIMICA

Presentado por:

Br. José Chirino

C.I.: 17.173.685

Tutor Académico:

Dr. Juan Carlos Pereira

Tutor Industrial:

Lic. Deynis Quevedo

Barbula, Mayo de 2011



DEDICATORIA

Con todo mi cariño a:

La memoria de mis abuelos,

Eleuterio Quero y Carmen Chirino,

que siempre iluminan mi sendero

y están presentes en mi mente y corazón.

Mis padres:

María Eulogia Salcedo Villegas y Ángel Custodio Chirino,

los seres mas importantes de mis existir.

Mi alma Mater:

La Universidad de Carabobo.

La tierra donde nací:

Mi patria amada Venezuela.



AGRADECIMIENTOS

Siento que ha llegado el fin de un ciclo muy significativo en mi vida personal, mi etapa como estudiante universitario. Después de haber pasado por tantos momentos, situaciones y tantas etapas, tengo que concluir que a pesar de que algunas fueron extraordinarias y otras no tanto, al final me ayudaron a crecer, a desarrollarme y a evolucionar como estudiante, ciudadano y también como hombre de bien. Por ende sería muy mezquino de mi parte no recordar lo mucho que tengo que agradecer.

Comienzo este sencillo pero emotivo agradecimiento al Padre Todopoderoso, a la Santísima Virgen y a las dos personas a las que les debo la vida, mis padres María Eulogia Salcedo Villegas y Ángel Custodio Chirino... Gracias, infinitas gracias a ustedes por todo lo que han hecho por mí, por los sacrificios, por la compañía, los consejos, los regaños, por la amistad, por el apoyo, gracias en realidad porque todo lo que soy y lo que seré, se los debo a ustedes padres míos y a la humilde pero correcta educación que me supieron dar.

Muchísimas gracias a toda mi familia por todo el apoyo prestado, gracias en verdad, gracias por todos esos momentos compartidos conmigo desde mi infancia hasta el presente. Pero también debo dar un agradecimiento a mi tío Aníbal José Quero Coronel, ni la vida entera me alcanzaría para darte las gracias por enseñarme el como es el transitar por la vida, los consejos, las enseñanzas, el apoyo en los momentos mas duros y por sobre todo el cariño que me diste desde pequeño y que todavía me sigues dando. Solo El Padre sabe lo mucho que te quiero, lo mucho que te respeto y lo mucho que te admiro. Gracias, gracias en verdad tío Aníbal.

Muchas gracias a mi alma Mater, la ilustre Universidad de Carabobo y a su planta profesoral que me dieron las herramientas para culminar con éxito este ciclo inolvidable en mi vida personal. Es importante para mí agradecer a mis tutores, mi tutor académico el Dr. Juan Carlos Pereira, quien me dio la oportunidad y la confianza de desarrollar mi Trabajo Especial de Grado, gracias profesor por su apoyo, por sus observaciones y por sus sabios consejos a lo largo de este transitar, pero por sobre todo gracias por su amistad y por sacar lo mejor de mi. A mi tutor empresarial el Lic. Deynis Quevedo, le agradezco todas las observaciones pertinentes que realizó, por todo el



tiempo que se tomo en darme para la consulta de mis inquietudes en el desarrollo de mi Tesis y por sobre todo por la preocupación que mostró en la evolución de mi Trabajo Especial de Grado.

Y cómo olvidar a aquellos que fueron en algún momento de la carrera mi grupo de estudio, compañeros de farra, panitas o como se le quiera llamar, gracias a todos y discúlpeme si omito a alguien: Leo, Leito, Teresa, Domenico, Gabriel, Marcell, Franyerson, María Fernanda, Luifer, Victoria, Kerly, Chepe, gracias por acompañarme en este lindo trayecto, pero por sobre todo gracias por darme su noble, sincera y bonita amistad.

A mi buen amigo el Lic. Víctor Pérez, Técnico del Laboratorio de Análisis Instrumental, gracias hermanazo por la ayuda prestada en cada momento que te necesite, gracias por ese consejo en el momento preciso pero por sobre todo gracias por el apoyo dado en mis momentos duros. De verdad ... Gracias mi pana.

¡¡¡ Gracias Padre Todopoderoso por darme salud y vida para disfrutar con mis familiares y seres queridos estos lindos y únicos momentos que nunca olvidare!!!



INDICE

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
RESUMEN.....	ix
CAPITULO I.....	1
1.1. Planteamiento del problema.....	1
1.2. Introducción.....	3
1.3. Justificación del problema.....	5
CAPITULO II.....	7
2.1. Marco teórico.....	7
2.1.1. Anfífilos y surfactantes.....	7
2.1.1.1. Anfífilos.....	7
2.1.1.2. Surfactantes. Generalidades.....	7
2.1.1.3. Clasificación de los surfactantes.....	9
2.1.2. Soluciones de surfactantes.....	10
2.1.2.1. Compuestos anfífilos.....	10
2.1.2.2. Actividad superficial e interfacial.....	11
2.1.2.3. El efecto hidrófobo.....	12
2.1.3. Micelas y concentración micelar crítica (C.M.C.).....	12
2.1.4. Emulsión.....	16
2.1.4.1. Generalidades.....	16
2.1.4.2. Aplicaciones industriales de las emulsiones.....	17
2.1.5. Microemulsiones.....	18
2.1.5.1. Generalidades.....	18
2.1.5.2. Aplicaciones de las microemulsiones.....	19
2.1.6. Formulación en sistemas Surfactante/Agua/Aceite al equilibrio. Teoría y determinación experimental.....	20
2.1.6.1. Formulación fisicoquímica. Definición.....	20
2.1.6.2. Parámetros de formulación.....	21
2.1.6.2.1. Balance Hidrofilico-Lipofílico (HLB).....	21
2.1.6.2.2. Temperatura de inversión de fase de Shinoda (PIT).....	22
2.1.6.2.3. Relación de Winsor (R).....	23
2.1.6.2.4. Desviación Hidrofilica-Lipofílica (HLD).....	29
2.1.7. EACN. Generalidades.....	32
2.1.8. Barridos de formulación. Generalidades.....	33
2.2. Antecedentes teóricos.....	37
2.2.1. Nardello, V. y colaboradores (2003): "El concepto de HLD como una herramienta para la caracterización de los aceites cosméticos".....	37
2.2.2. Poprawski, J. y colaboradores (2003): "Aplicación del concepto de formulación Desviación Hidrofilica-Lipofílica (HLD) de microemulsiones que contienen aceite de pino y surfactantes noiónicos".....	38
2.2.3. Queste, S. y colaboradores (2006): "La escala de EACN para la clasificación de aceites mediante los diagramas pez".....	39



2.2.4. Bouton, F. y colaboradores (2008): "Clasificación de aceites terpénicos empleando los diagramas pez y la escala del número de alcano equivalente (EACN)"	39
2.3. Objetivos	41
2.3.1. Objetivo general	41
2.3.2. Objetivos específicos	41
CAPITULO III	43
3.1. Metodología	43
3.1.1. Preparación de soluciones madres	43
3.1.2. Barridos de formulación	43
CAPITULO IV	45
4.1. Análisis y discusión de resultados	45
4.1.1. Determinación del parámetro característico del surfactante (σ) del Dodecilbenceno sulfonato benceno de sodio (SDBS)	45
4.1.2. Barridos de referencia	47
4.1.2.1. Barrido de referencia: Sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/ Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol)	48
4.1.2.2. Barrido de referencia: Sistema SDBS/Agua/NaCl/ Kerosene (Laboratorio PHD)/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol)	51
4.1.2.3. Barrido de referencia: Sistema SDBS/Agua/NaCl/ Kerosene (Laboratorio PHD)/1-pentanol	53
4.1.2.4. Barrido de referencia: Sistema SDBS/Agua/NaCl/ Kerosene (Laboratorio Venoco)/1-pentanol	54
4.1.2.5. Diferencia entre los valores de EACN de los kerosenes caracterizados con 1-pentanol	56
4.1.3. Barridos de los Sistemas Alquibenceno sulfonato de sodio (SDBS)/ Agua/NaCl/ Olefinas (C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} y C_{16})/ 1-pentanol	59
CAPITULO V	68
5.1. Conclusiones	68
5.2. Referencias bibliográficas	70
5.3. Apéndice	73
5.3.1. Cálculos típicos	73
5.3.1.1. Cálculo del parámetro σ para el Dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS) a partir del sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/ 1-pentanol	73
5.3.1.2. Cálculo del ACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/ Heptano/Mezcla de alcoholes 70% 2-propanol y 30% 1-butanol	73
5.3.1.3 Cálculo del EACN para el sistema SDBS/ Agua / NaCl/ Kerosene (Laboratorio PHD)/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol)	73
5.3.1.4. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/ Kerosene (Laboratorio PHD)/1-pentanol	73
5.3.1.5. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/ Kerosene (Laboratorio Venoco)/1-pentanol	73
5.3.1.6. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/ Olefina C_8 /1-pentanol	74



5.3.1.7. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C ₁₀ /1-pentanol.....	74
5.3.1.8. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C ₁₂ /1-pentanol.....	74
5.3.1.9. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C ₁₄ /1-pentanol.....	74
5.3.1.10. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C ₁₆ /1-pentanol.....	74
5.3.2. Método alterno para el cálculo de ACN o EACN de un aceite a partir de 2 sistemas.....	74
5.3.3. Método gráfico para la determinación de la formulación óptima del sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C ₁₀ /1-pentanol.....	75



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de EACN de algunos aceites típicos.....	33
Tabla 2. Valores de ACN o EACN y parámetro de solubilización (SP*) para varios hidrocarburos en la formulación óptima con un contenido de 7% en peso del surfactante.....	37
Tabla 3. Valores de porcentaje de salinidad optima y EACN para cada barrido de referencia analizado.....	48
Tabla 4. Valores del parámetro a, característico de los alcoholes añadidos.	51
Tabla 5. Valores reportados para el Kerosene (Laboratorio Venoco) mediante el método de Destilación de productos de petróleo a presión atmosférica (ASTM D86).....	57
Tabla 6. Valores de porcentaje de salinidad optima y EACN para cada barrido de las muestras de olefinas.....	64

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de la estructura de un tensoactivo.....	8
Figura 2. Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas en el seno de un líquido y en la superficie libre.....	11
Figura 3. Variación de la tensión superficial versus la concentración del tensoactivo.....	13
Figura 4. Diferentes estructuras producidas por la asociación de surfactantes.....	15
Figura 5. Diferentes tipos de emulsión.....	17
Figura 6. Interacciones intermoleculares cerca de la interfase de acuerdo a Winsor.....	26
Figura 7. Comportamiento de fase de los sistemas Surfactante/Agua/Aceite relacionado con el valor de la relación R de Winsor.....	29
Figura 8. Influencia de la salinidad sobre los diagramas de fase, el aspecto de los tubos y las tensiones interfaciales O/M y E/M.....	36
Figura 9. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/1-pentanol.....	46
Figura 10. Barrido de formulación del sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).....	49
Figura 11. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).....	50
Figura 12. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio PHD)/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).....	52
Figura 13. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio PHD)/1-pentanol.....	54
Figura 14. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio Venoco)/1-pentanol.....	55
Figura 15. Formulación óptima para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C ₈ /1-pentanol.....	59
Figura 16. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C ₁₀ /1-pentanol.....	60
Figura 17. Formulación óptima para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C ₁₂ /1-pentanol.....	61
Figura 18. Formulación óptima para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C ₁₄ /1-pentanol.....	62
Figura 19. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C ₁₆ /1-pentanol.....	63
Figura 20. Estructura de 2 aceites: a) Olefina C ₈ y b) α-pineno.....	66



UNIVERSIDAD DE CARABOBO

FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

LABORATORIO DE PETROLEO, HIDROCARBUROS Y DERIVADOS

**ESTUDIO DEL NUMERO DE ALCANO EQUIVALENTE (EACN) PARA
DIFERENTES HIDROCARBUROS A TRAVES DE BARRIDOS DE
FORMULACION DE DIVERSOS SISTEMAS SURFACTANTE/AGUA/ACEITE.**

Autor: Chirino, José. (2011)

Tutor: Dr. Juan C. Pereira.

RESUMEN

Después de la Segunda Guerra Mundial se desarrollaron los procesos de craqueo catalítico con el fin de aumentar la producción de gasolina de alto octanaje. Estos procesos producían olefinas cortas (en particular propileno) las cuales no tenían una utilidad en ese momento.

Una forma de utilizarlas es producir polímeros cortos de 3 o 4 eslabones para obtener α -olefinas en C_{12} , C_{15} o C_{18} . Del hecho de la diferencia de 3 átomos de carbono entre el trímero, el tetrámero y el pentámero, es muy fácil separarlos por destilación. La α -olefina producida sirve de alquilato en la reacción de Friedel-Crafts para obtener un alquilbenceno. Esta reacción fue la base para producir los detergentes sintéticos del tipo dodecilbenceno sulfonato base de los polvos para lavar (15).

Debido a la importancia (a nivel industrial) del empleo de las olefinas como materias primas para la síntesis de detergentes; se logró caracterizar, en esta investigación, las propiedades interfaciales de una serie de olefinas mediante el parámetro del número de alcano equivalente (EACN) a través de barridos unidimensionales de formulación de sistemas Surfactante/Agua/Aceite. Empleando,



para tal fin, un concepto avanzado e innovador como lo es la noción de la Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD).

Inicialmente se procedió a determinar mediante un barrido unidimensional, el parámetro sigma (σ) característico del surfactante empleado en la investigación (Dodecílbenzeno sulfonato de sodio, SDBS). Luego, se procedió a efectuar barridos de referencia con el objetivo de analizar y caracterizar las diversas contribuciones que tienden a variar un determinado sistema de formulación. Así como de escoger las condiciones experimentales óptimas que garanticen acordes resultados en los posteriores barridos de las muestras de olefinas, a su vez de validar la eficacia y confiabilidad del método seleccionado.

Para este fin se trabajaron con aceites de distinta naturaleza y procedencia (como heptano y kerosene) y distintos alcoholes, como por ejemplo el 1-pentanol y una mezcla cuya proporción fue 70% 2-propanol y 30% 1-butanol. Una vez validado el método y seleccionado las condiciones óptimas, de acuerdo a los valores del EACN arrojados para cada aceite caracterizado de acuerdo a las características de su sistema, se procedió a caracterizar las olefinas mediante barridos unidimensionales de formulación.

Los resultados obtenidos para las muestras problemas mostraron una tendencia creciente del EACN directamente proporcional al incremento de la cadena de átomos de carbono del alcano para la serie de olefinas aquí caracterizadas, comportamiento el cual fue cónsono con el que se reporta en la bibliografía. A su vez se observó que al aumentar el peso molecular la olefina, mucho menor fue la poder de solubilización de las fases agua y aceite por parte del surfactante en la microemulsión, debido al aumento progresivo de la energía de autoasociación del alqueno.

Palabras Clave: surfactante, aceite, microemulsión, formulación óptima, EACN, HLD.



CAPITULO I

1.1. Planteamiento del problema.

Una especie anfifila es aquella que presenta una parte polar y otra apolar. La parte hidrofílica posee afinidad por los solventes polares en particular el agua. Por el contrario, el grupo no polar se denomina la parte hidrófoba o hidrofóbica, o bien lipofílica. Éstos compuestos cuya estructura presentan una doble polaridad y actividad interfacial; han llegado a tener especial interés en los diversos campos de la ciencia y la tecnología (12). Los surfactantes se utilizan en innumerables aplicaciones, no sólo en productos de limpieza, sino en las industrias agro-alimenticias, farmacéuticas, cosméticas, metalúrgicas, pinturas, polímeros, textiles, petroleras, etc (12,14, 16, 17).

Para poder llevar a cabo alguna de estas aplicaciones, es necesario conocer las características del surfactante y estudiar su comportamiento de fase. Para ello hay que analizar como se comportan los sistemas Surfactante/Agua/Aceite, ya que éstos pueden presentarse bajo diferentes formas. Pueden ser monofásicos como las soluciones micelares o las microemulsiones o polifásicas con la presencia de varias fases líquidas (macroemulsiones difásicas o polifásicas), y de mesofases como los cristales líquidos.

La formulación abarca el saber-hacer necesario para el desarrollo y fabricación de un producto comercial caracterizado por su valor de uso y en respuesta a una lista de especificaciones preestablecidas. La formulación toca, por lo tanto, a todas las industrias de transformación de la materia, desde la producción de las materias primas hasta el producto final, que están en contacto directo con el consumidor final (industrial o público), fabricando formulaciones listas para su empleo (14).

Existe hoy en día un gran enfoque hacia lo que es la formulación estos sistemas Surfactante/Agua/Aceite con surfactantes debido a las diversas aplicaciones de los mismos en diversas áreas de la industria.

En dichos sistemas se tiende a caracterizar y/o establecer experimentalmente escalas de clasificación de aceites y surfactantes a través de barridos unidimensionales de formulación (16). El parámetro de caracterización de estas fases orgánicas es el



número de átomos de carbono (ACN), para n-alcanos o su equivalente EACN cuando la fase oleosa no está constituida por un alcano lineal puro, y se efectúa mediante el concepto de la Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD) (14, 16).

A pesar que en múltiples investigaciones se han caracterizado (mediante la determinación del ACN o su análogo EACN) aceites de diversa naturaleza como: alcanos lineales, parafinas, hidrocarburos empleados en el área de la cosmética, aceite de pino, alquilbencenos, alquilociclohexanos, escualeno saturado e insaturado y aceites terpénicos, entre otros; la bibliografía existente con respecto a los valores de EACN para las olefinas es muy escasa y limitada en estas referencias.

Industrias Venoco C.A., empresa dedicada a la fabricación o manufactura de diferentes productos, desea ampliar su serie de surfactantes aniónicos empleados a nivel comercial. Por lo que el propósito de esta investigación, es caracterizar las propiedades interfaciales una serie de olefinas (en un rango de C_8 - C_{16}) mediante el parámetro del número de alcano equivalente (EACN) a través de barridos de formulación en sistemas Surfactante/Agua/Aceite.

Ya que estas, son empleadas a nivel industrial como materia prima en la síntesis de surfactantes. Además que, lograría ampliar la bibliografía existente con respecto a los valores de EACN de aceites típicos.



1.2. Introducción.

En el presente trabajo se procederá a determinar el número de átomos de carbono (ACN o su análogo EACN, número de alcano equivalente, si la fase oleosa no es un alcano lineal) para diversos hidrocarburos en sistemas Dodecilmenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/Cloruro de sodio (NaCl)/Hidrocarburo/Alcohol. Variando como parámetro de formulación la salinidad, con el propósito de observar la transición del surfactante desde la fase acuosa hacia la fase orgánica, a medida que se aumenta la cantidad de sal adiciona a la fase agua.

Para ése fin se seleccionó la noción del HLD (Desviación Hidrofílica-Lipofílica), la cual reúne bajo la forma de una expresión numérica adimensional, la contribución de todas las especies presentes en el sistema de formulación (16). La metodología consiste en conseguir para un sistema Surfactante/Agua/Aceite a través de un barrido y variando un parámetro de formulación, la condición óptima.

Aquella en donde las especies anfílicas adsorbidas en la interfase (surfactantes y alcoholes) tienen exactamente la misma afinidad para las fases agua y aceite; lo que corresponde al comportamiento trifásico y a un cierto valor del reparto entre fases tal que la actividad del surfactante es la misma (14, 16, 17). La cual es termodinámicamente estable y en la que la solubilización simultánea de agua y de aceite es máxima para una cantidad dada de surfactante y las tensiones interfaciales microemulsión-agua y microemulsión-aceite son ambas ultrabajas (16).

Una vez conseguida la condición de formulación óptima se procede a determinar el parámetro del ACN o EACN mediante la fórmula del concepto de Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD) para surfactantes aniónicos (Ver sección 2.1.5.2.4.).

El propósito de esta investigación es caracterizar las propiedades interfaciales del kerosene y de las olefinas, mediante el número de alcano equivalente (EACN), al igual que profundizar en sus aplicaciones; entre las cuales destacan: la limpieza de suelos, síntesis de nanopartículas, formación de microemulsiones y la detergencia (14,16, 17).



A su vez, de observar cual es el efecto que ocasiona la presencia de dobles enlaces en el esqueleto hidrocarbonado de los alquenos analizados con respecto a sus respectivos valores de EACN, tomando por ejemplo la olefina C₈. Y comparar estas contribuciones, con la de los ciclos insaturados que se encuentran en las estructuras de aceites terpénicos, tales como: el limoneno, el α -pineno, el α - y γ -terpinol, entre otros.

La finalidad de caracterizar mediante un barrido de referencia a través del método de Desviación Hidrofilica-Lipofílica (HLD), es la validar dicha metodología y garantizar de esta forma, que los posteriores análisis de las muestras olefinicas arrojarían valores correctos y satisfactorios.

A su vez es de gran importancia destacar que una vez determinado el número de alcano equivalente (EACN) de las olefinas estudiadas, se puede analizar sus propiedades características para su posterior empleo como materias primas a nivel industrial de surfactantes. También se compara cuantitativamente las influencias y contribuciones relativas de cada uno de los parámetros en los barridos de formulación, para la posterior formulación de microemulsiones con propiedades específicas "a la medida" de sistemas Surfactante/Agua/Aceite.

1.3. Justificación del problema.

A diferencia de conceptos clásicos de formulación, tales como: Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB), Temperatura de Inversión de Fase (PIT) de Shinoda y la Relación (R) de Winsor, el concepto de Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD) reúne, bajo la forma de una expresión numérica, la contribución de todas las variables de formulación (naturaleza del surfactante y del aceite, tipo y cantidad de electrolito y de alcohol, temperatura) (16).

Esta herramienta de formulación permite: a) comparar cuantitativamente las influencias relativas de cada uno de los parámetros; b) establecer experimentalmente escalas de clasificación de aceites o de surfactantes y c) formular microemulsiones con propiedades "a la medida". A su vez que el HLD se considera como un concepto global que incluye todas las contribuciones fisicoquímicas (14, 16).

En esta investigación se empleará el concepto de HLD en el barrido de formulación de sistemas Surfactante/Agua/Aceite como una herramienta innovadora que sirva de aporte en el campo de la formulación.

A su vez que, se caracterizaran olefinas, entre otros hidrocarburos en general, mediante el parámetro del número de alcano equivalente (EACN), con el fin de conocer sus propiedades fisicoquímicas, las cuales son empleadas en el ámbito industrial como materias primas de los tensoactivos.

El estudio de anteriores publicaciones se ha limitado a la caracterización y clasificación del EACN de diversos aceites cosméticos, parafinas de cadenas carbonadas cortas, intermedias y largas, así como otros tipos de hidrocarburos. Es importante resaltar que el trabajo de tesis a realizar contribuye en el amplio campo de la formulación fisicoquímica, reportando, a la ya existente bibliografía, valores característicos de EACN para la serie de olefinas estudiadas.

Otra de la finalidad de esta investigación es lograr la caracterización y determinación de las propiedades interfaciales de una serie de olefinas, que van desde C_8 hasta C_{16} , suministradas por las Industrias Venoco. Ya que de esta forma se desarrollaría una nueva línea de investigación que proporcionara nuevas patentes acerca



de estas series de hidrocarburos, con el objetivo de sintetizar surfactantes de múltiples características estructurales, fisicoquímicas, entre otras, a partir de un amplio rango de materias primas, ajustando todas estas consideraciones hacia las propiedades deseadas para esta nueva gama de productos.



CAPITULO II

2.1. Marco teórico.

2.1.1. Anfífilos y surfactantes.

2.1.1.1. Anfífilos.

La palabra anfífilo fue instaurada por P. Winsor hace más de 35 años, se constituyó a partir de dos raíces griegas. De un lado el prefijo "anfi" que significa "doble", de los dos lados, "alrededor", como en anfiteatro o anfibio. De otra parte la raíz "filo" que denota la amistad y la afinidad como en filántropo (el amigo del hombre), hidrófilo (afín al agua) o también filósofo (amigo del saber).

Una sustancia anfífila posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar. La molécula típica de un anfífilo tiene dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P ó N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y un grupo apolar o poco polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno, y que puede contener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno.

La parte polar posee afinidad por los solventes polares en particular el agua y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario el grupo apolar se llama la parte hidrófoba o hidrofóbica, o bien lipofílica, del griego "phobos", el miedo, y "lipos", la grasa (15).

2.1.1.2. Surfactantes. Generalidades.

“Surfactante” es un término normalmente utilizado para designar en forma abreviada los compuestos con actividad interfacial; también conocidos como anfífilos o tensoactivos. Son sustancias que poseen una afinidad doble, que, desde el punto de vista fisicoquímico, se podría definir como una dualidad polar–apolar.

Químicamente, la molécula de un surfactante se caracteriza por tener una estructura molecular que contiene un grupo conocido como lipofóbico, el cual presenta poca atracción, o incompatibilidad, por el solvente, junto a otro grupo que muestra

fuerte atracción o inclinación por el solvente, llamado lipofílico. Cuando el solvente es agua estos grupos se conocen como las porciones hidrofílicas e hidrofóbicas, en cuyo caso, la primera es un grupo con cierto carácter polar, mientras que la segunda porción es generalmente una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que presenta carácter apolar y que es también denominada lipofílica. La Figura 1 muestra un modelo de la estructura de un surfactante.

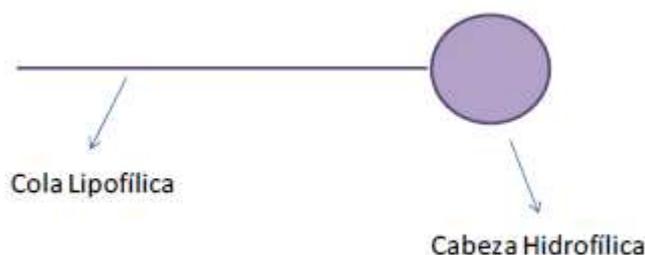


Figura 1. Modelo de la estructura de un tensoactivo.

Del hecho de su naturaleza de doble afinidad, las moléculas de un surfactante presentan tendencia a localizarse preferible y espontáneamente en la interfase, de forma tal que su grupo polar se encuentre en el agua y su grupo apolar se encuentre orientado hacia un solvente orgánico o en la fase gas.

Con lo que la molécula de surfactante logra satisfacer ambas interacciones. Así pues, cuando un surfactante se disuelve en agua, se produce una adsorción de las moléculas de dicho surfactante en la superficie del agua y si se trata de un sistema Surfactante/Agua/Aceite, el surfactante se adsorbe en la interfase agua/aceite (21).

Los tensoactivos son empleados en casi todas las industrias químicas, como en detergentes, pinturas, tintes, revestimientos de papel, tintas, plásticos y fibras, cuidado personal y cosméticos, agroquímicos, productos farmacéuticos, procesamiento de alimentos, etc. Además, desempeñan un papel vital en la industria petrolera, por ejemplo, en la recuperación mejorada de petróleo (17), limpieza de suelos; así como son utilizados en la síntesis de nanopartículas y en la formación de microemulsiones (20).

2.1.1.3. Clasificación de los surfactantes.

Una clasificación simple de los tensoactivos basados en la naturaleza del grupo hidrofílico es de uso común. Hay tres clases principales que se pueden distinguir, a saber, aniónicos, catiónicos y anfotéricos. Además, hay una cuarta clase de surfactantes, que por lo general se denotan como surfactantes poliméricos, los cuales han sido empleados en la preparación de emulsiones y suspensiones y en su estabilización.

- Los **surfactantes aniónicos** son los más empleados en las aplicaciones industriales debido a su relativo bajo costo de fabricación y se utilizan en prácticamente todo tipo de detergente. Para la detergencia óptima la cadena hidrofóbica es un grupo alquilo lineal con una longitud de la cadena en la región de 12-16 átomos de carbono. Las cadenas lineales son preferidas, ya que son más eficaces y más degradables que las cadenas ramificadas. Los grupos hidrofílicos más utilizados son los carboxilatos, los sulfatos, los sulfonatos y los fosfatos. Varios tensoactivos aniónicos están disponibles comercialmente, tales como los sulfosuccinatos, los isotionatos y los tauratos y estos generalmente se utilizan en aplicaciones especiales (20).
- Los **surfactantes catiónicos** son generalmente solubles en agua cuando sólo hay un gran grupo alquilo. Ellos son generalmente compatibles con la mayoría de los iones inorgánicos y agua dura, pero son incompatibles con metasilicatos y fosfatos muy condensados. Son igualmente incompatibles con materiales similares a proteínas, son generalmente estables a cambios de pH, ácido y alcalino. Son incompatibles con la mayoría de los tensoactivos aniónicos pero son compatibles con los no-iónicos. Estos tensoactivos catiónicos son insolubles en los aceites de hidrocarburos. Por el contrario, catiónicos con dos o más cadenas alquilo lineales son solubles en solventes de hidrocarburos pero se dispersan en el agua (a veces formando estructuras tipo vesícula bicapa) (19). La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa protonada o de amonio cuaternario (15).
- Los **surfactantes no-iónicos** están en el segundo rango por orden de importancia con un poco más del 40% de la producción total (15), los más

comunes son los basados en óxido de etileno, que se refiere como tensoactivos etoxilados. Varias clases se pueden distinguir: alcoholes etoxilados, alquilo etoxilados, ácidos grasos etoxilados, sorbitán etoxilados éster, aminas grasos etoxiladas y surfactantes poliméricos. Otra clase importante de los no-iónicos son los productos multihidroxi como glicolésteres, esteres de glicerol (y poliglicerol), glucósidos (y poliglucósidos) y esteres de sacarosa (20).

- Los **surfactantes poliméricos** han tenido un interés considerable en los últimos años debido a su amplia aplicación como estabilizadores de suspensiones y emulsiones. Varios tensoactivos poliméricos se han introducido y que se comercializan bajo los nombres comerciales especiales (como Hypermers de ICI). Se puede considerar el bloque de moléculas EO/PO (Pluronicos) como surfactantes poliméricos pero estos generalmente no tienen altos peso moleculares y rara vez dan propiedades especiales. Tensoactivos de silicona pueden también ser considerados como poliméricos. No obstante, el reciente desarrollo de la especialidad de surfactantes poliméricos del tipo de injerto (estructuras de "peine"), han permitido obtener aplicaciones específicas en las dispersiones (20). Cientos de estos surfactantes son indispensables en procesos donde están involucrados macromoléculas naturales como en la deshidratación del petróleo (15).

2.1.2. Soluciones de surfactantes.

2.1.2.1. Compuestos anfifílicos.

Las sustancias anfifílicas tienden a representarse esquemáticamente por la fórmula L-H. La parte lipofílica de la molécula (L) es en general un radical hidrocarbonado tal como el dodecil benceno o el tridecano. Por otra parte, H representa la parte hidrofílica o polar de la molécula, que es en general un grupo oxigenado.

Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa, se denominan surfactantes aniónicos (H = éstersulfato, sulfonato, carboxilato); catiónicos (H = amonio cuaternario); no-iónico (H = polímero de óxido de etileno.), o anfotérico, es decir a la vez aniónico y catiónico, como las betaínas o las taurinas. A pesar de la gran variedad de sustancias que corresponden a la fórmula L-H, estas poseen numerosas propiedades

en común; el comportamiento global de cada surfactante depende de la importancia relativa de estas dos tendencias H y L.

En todo caso una solución de anfífilo presentará siempre una particularidad, a saber que una de las partes del surfactante tendrá afinidad para el solvente mientras que la otra no (13).

2.1.2.2. Actividad superficial e interfacial.

Una molécula en el interior de un líquido está sometida a la acción de fuerzas atractivas de cohesión (fuerzas de Van der Waals) en todas las direcciones, siendo la resultante de todas ellas una fuerza nula. Pero si la molécula está situada en la superficie del líquido (ver la Figura 2) estará sometida a la acción de fuerzas de cohesión que no están balanceadas cuya resultante es una fuerza perpendicular a la superficie dirigida hacia el interior del líquido (1, 22). Por lo que las moléculas de la superficie tienen más energía que las moléculas interiores y por ello se dirigen al seno del líquido; por tal razón, la superficie tiende a contraerse o reducirse formando una tensión en la superficie. De aquí que sea necesario consumir cierto trabajo para mover las moléculas hacia la superficie venciendo la resistencia de éstas fuerzas (21).

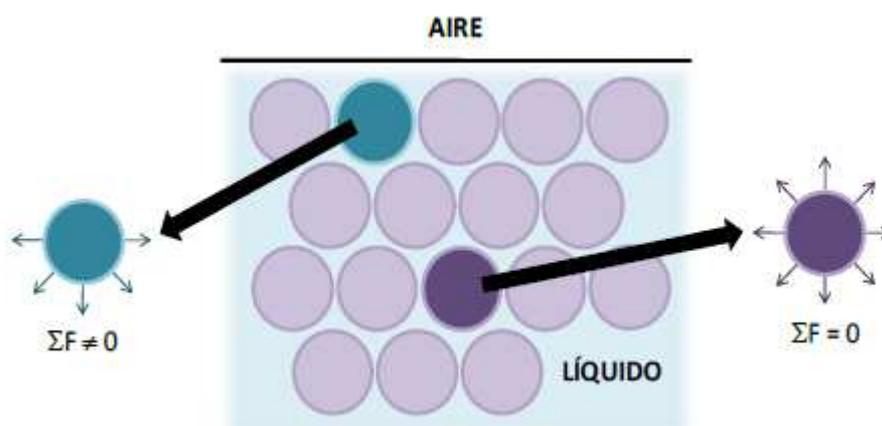


Figura 2. Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas en el seno de un líquido y en la superficie libre. (Anton, 2005)

Se define entonces cuantitativamente la tensión superficial como el trabajo que debe realizarse para llevar moléculas en número suficiente desde el interior del líquido

hasta la superficie para crear una nueva unidad de superficie. Debido a estas fuerzas la superficie procura ocupar el área más pequeña posible; en el caso de una gota libre tiende a tomar la forma esférica.

Cuando se pone en contacto dos líquidos inmiscibles el sistema considerado estará formado por las dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas. Las moléculas de la interfase entre los dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos; lo que da como resultado una fuerza en las moléculas de la interfase que va dirigida al interior de su respectiva fase líquida. Además, se tendrán también interacciones del tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión en la interfase presente un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos condensados (1, 22).

2.1.2.3. El efecto hidrófobo.

Las moléculas anfífilas presentan a menudo un fenómeno de autoasociación por interacción hidrófoba. Estudios precisos de conductividad indican que pueden formarse dímeros o trímeros en los cuales se minimiza la superficie de contacto entre las partes hidrófobas (L) y el solvente acuoso polar. Para los surfactantes de cadena lipofílica suficientemente larga, típicamente 10 ó más grupos metileno, puede existir una asociación a mayor escala, llamada micela. Dicho agregado puede contener varias decenas y aún centenas de moléculas.

En presencia de tal asociación del soluto, es de esperar que las soluciones micelares tengan propiedades particulares, semejantes en algún sentido a las soluciones coloidales de tipo macromolecular u otro. (13)

2.1.3. Micelas y concentración micelar crítica (C.M.C.).

La Figura 3 indica la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante en la solución acuosa y posee todas las características del caso general. A partir del valor que corresponde al agua pura (72 dinas/cm), se observa una disminución de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante;

en esta primera zona (I), la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben a la superficie agua/aire, y la concentración superficial crece rápidamente (21).

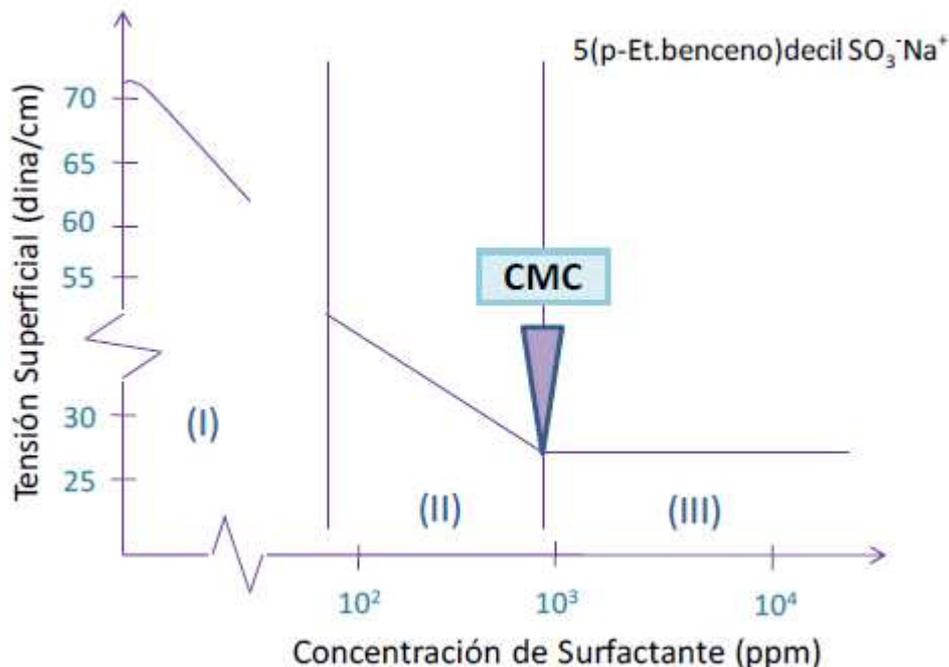


Figura 3. Variación de la tensión superficial versus la concentración del tensoactivo. (Salager, 1993)

A partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante, y la tensión interfacial decrece linealmente con el logaritmo de la concentración; según el isoterma de Gibbs, esto indica que la concentración superficial permanece constante. En esta segunda zona (II) la superficie es por tanto saturada y las moléculas de surfactante que se añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no polar.

A partir de una cierta concentración, la fase acuosa se satura en moléculas individuales de surfactante, y se observa el cambio a la tercera zona (III), en la cual la tensión superficial permanece constante. En esta región, cualquier molécula complementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de saturación en fase acuosa y su solubilización ocurre en agregados del tipo coloidal llamados micelas.

En este caso los términos saturación y solubilización son empleados en sentido no convencional. Lo correcto sería decir que a partir de cierta concentración, las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante agua para que se forme espontáneamente una asociación.

La aseveración anterior fue realizada sólo en base a la variación de la tensión superficial con la concentración del surfactante. En el caso de una interfase agua/aceite, el problema es más complejo, ya que el surfactante puede solubilizarse en las dos fases; sin embargo, los fenómenos son esencialmente los mismos (21).

La asociación que ocurre entre las moléculas de surfactantes en una solución acuosa se llama micelización y los agregados son llamados micelas. Las micelas son polímeros de asociación en los cuales el surfactante alcanza una energía libre menor. En solución acuosa la fuerza motriz principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas de agua y la formación de un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante (9).

En general las micelas son agregados más o menos esféricos de moléculas de surfactante con un diámetro aproximado de 40–100 Å (8, 9, 11, 12, 21) y se encuentran en equilibrio con moléculas no agregadas (a veces referidas como monómeros) en el seno de la solución.

Se pueden obtener diferentes tipos de agregados de surfactante, o micelas, aumentando la concentración del mismo en la solución y ajustando las propiedades fisicoquímicas del sistema como la temperatura, pH, y la presencia de varios electrolitos (13, 19). La Figura 4 muestra esquemáticamente varias estructuras que se forman en la solución con la variación de la concentración del surfactante. En el primer caso se pasa de una micela, a micela cilíndrica, luego a un empaquetamiento hexagonal y finalmente a un empaquetamiento lamelar. En presencia de un solvente de tipo aceite, se podría formar una micela inversa, luego una micela cilíndrica inversa, un empaquetamiento hexagonal también inverso y finalmente la estructura de cristal líquido lamelar, la cual puede incorporar ambas fases entre las capas.

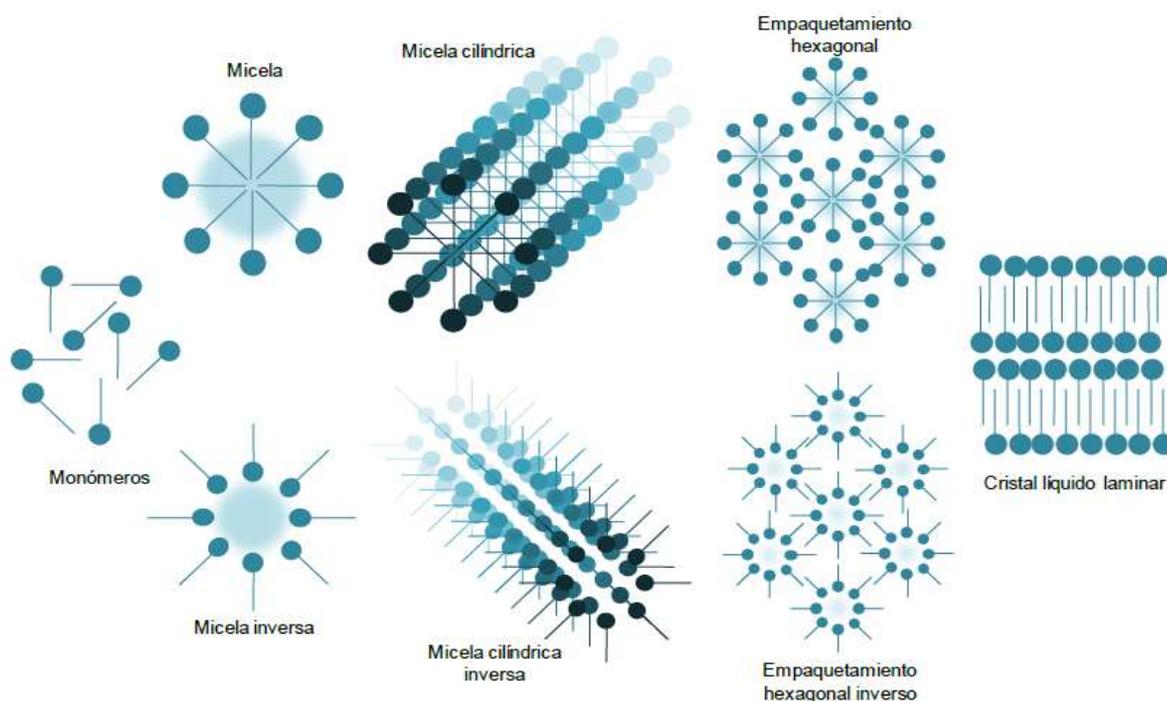


Figura 4. Diferentes estructuras producidas por la asociación de surfactantes.
(Salager, 1992)

Las estructuras cilíndricas y lamelares son usualmente llamadas fases de cristal líquido debido a que presentan las propiedades de fluido de los líquidos y ciertas propiedades de los sólidos como una reología de tipo gel y propiedades birefringentes.

La concentración micelar crítica (C.M.C.) corresponde a la transición entre las zonas II y III de la Figura 3; no es en realidad un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí.

Cuando se añade a una solución acuosa de surfactante un tercer componente, tal como un alcohol o un hidrocarburo, los fenómenos observados dependen de la presencia y del tipo de micelas. Debajo de la C.M.C., la solubilización del aditivo es esencialmente la misma que en el agua pura. Por el contrario, encima de la CMC, se observa en general un aumento de solubilización del aditivo, que puede en ciertos casos lograr valores considerables (13).

2.1.4. Emulsión.

2.1.4.1. Generalidades.

Las emulsiones son una clase de sistemas dispersos que consta de dos líquidos inmiscibles. Las gotitas de líquido (fase dispersa) se dispersan en el medio líquido (fase continua). Varias clases pueden distinguirse: aceite en agua (O/W), agua en aceite (W/O) y de aceite en aceite (O/O). La última clase son ejemplificadas por una emulsión constituida de un aceite polar (como por ejemplo el propilenglicol) disperso en un aceite no polar (aceite parafínico) y viceversa (20). La Figura 5 ejemplifica los distintos tipos de emulsión.

Cuando se discute acerca de las emulsiones, siempre es necesario especificar la condición física de cada fase inmiscible del sistema. En casi todos los casos, desde al menos un líquido o en una solución acuosa, es una práctica común para describir una emulsión, como el aceite en agua (O/W) o agua en aceite (W/O), donde la primera fase representa la fase dispersa y la segunda la fase continua. Aunque emulsiones de aceite en aceite (O/O) no son imposibles, rara vez son encontradas. En general, la miscibilidad de numerosos líquidos orgánicos, es por supuesto, una limitante en la viabilidad de varios sistemas.

Más importante, sin embargo, es el hecho de que pocos materiales son lo suficientemente activos en la superficie como en las interfases O/O para impartir la estabilidad necesaria para su preparación y mantenimiento. Emulsiones de aceite en aceite constituyen un paso intermedio, un paso en la preparación de polímeros de emulsión no acuosos, los polímeros de bloque y los polímeros de "peine" representan probablemente el área más fértil para la investigación sobre los agentes emulsionantes y estabilizantes para la preparación de emulsiones O/O (4).

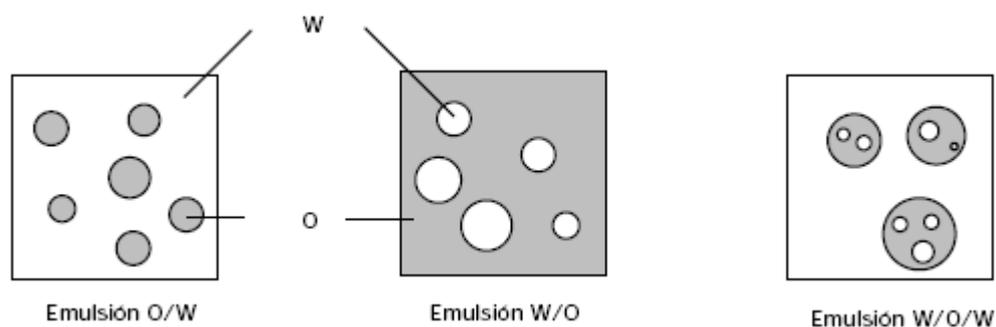


Figura 5. Diferentes tipos de emulsión. (Salager, 1999)

2.1.4.2. Aplicaciones industriales de las emulsiones.

Entre las aplicaciones más importantes figuran en esta lista: la emulsión en el área de los alimentos, por ejemplo, la mayonesa, cremas para untar, postres, bebidas, helados etc. Los cuidados personales y cosméticos, por ejemplo, cremas, lociones, lacas para el cabello, bloqueadores solares, etc. Los productos agroquímicos, por ejemplo, aceites autoemulsionables que producen emulsiones de la dilución con agua, emulsión concentrados (EWS) y los aerosoles de cultivos. Productos farmacéuticos, por ejemplo, emulsiones O/W de analgésicos, emulsiones lipídicas, emulsiones dobles y múltiples, etc. Las pinturas, por ejemplo, emulsiones de resinas alquídicas, emulsiones de látex, etc. Formulaciones de limpieza en seco (estas pueden contener gotitas de agua emulsificadas en la limpieza en seco que es necesaria al quitar la suciedad y arcillas. Emulsiones en la industria petrolera (muchos aceites crudos contienen gotas de agua, por ejemplo, el petróleo del Mar del Norte) y estas deben ser removidas por coalescencia seguida de la separación. Emulsificación de aceite no deseado, es un importante proceso de control de la contaminación (20).

Dicha importancia de la emulsión en la industria justifica gran parte de la investigación básica para entender el origen de la inestabilidad y los métodos para prevenir su ruptura. Desafortunadamente, la investigación fundamental sobre las emulsiones es difícil ya que los sistemas modelo (por ejemplo, con gotas monodispersas) son difíciles de producir en la práctica (4, 20).

2.1.5. Microemulsiones.

2.1.5.1. Generalidades.

Las microemulsiones son dispersiones transparentes que contiene dos líquidos inmiscibles con partículas de 10-100 nm (0,01-0,1 μm) de diámetro que se obtienen generalmente al mezclar los reactivos. Se diferencian marcadamente de las macro y las miniemulsiones en que, estos dos tipos dependen de una intensa agitación y de métodos de baja energía para su formación. Las microemulsiones puede ser de fase externa agua (O/W), de fase externa aceite (W/O) o ambas.

Generalmente las microemulsiones se preparan con más de un tensoactivo o con una mezcla de un surfactante y un co-surfactante (por ejemplo un compuesto polar de longitud de cadena intermedia), aunque microemulsiones libres de co-surfactantes se han preparado. La combinación suele ser necesaria para proporcionar el adecuado equilibrio entre las propiedades hidrofílicas y lipofílicas requeridas para la fase acuosa y oleosa en las condiciones de trabajo (11).

La producción de una microemulsión, requiere grandes cantidades de tensoactivo, ya que con la fragmentación de las sustancias que se va a disolver aumenta el área interfacial. A modo de comparación, para producir una microemulsión se necesita una cantidad de surfactante 100 veces mayor que para producir una emulsión (el peso del tensoactivo en la microemulsión es aproximadamente del 10%). Desafortunadamente, este es uno de los principales problemas que impiden una más amplia utilización de las microemulsiones.

El papel del tensoactivo es formar una barrera entre las sustancias no-miscibles y también el de disminuir la energía interfacial. La última característica es favorable a la formación de microemulsiones, pero se deben tener en cuenta surfactantes con un coeficiente γ (coeficiente de proporcionalidad conocido como tensión superficial, el cual depende de las características de los medios en contacto en la interfase), extremadamente bajo para que se formen gotitas de dimensiones de centenares de Å.

Infortunadamente, la mayoría de los tensoactivos reducen la energía interfacial sólo en un orden de magnitud (10). La manera de resolver este problema es agregar un

co-surfactante, cuya función será disminuir aún más la energía de superficie. Los co-surfactantes utilizados comúnmente, son los alcoholes de longitud de cadena intermedia; este tiende a homogenizar las propiedades de las sustancias no-miscibles, de manera que se atenúen las diferencias entre ellas (10, 11).

2.1.5.2. Aplicaciones de las microemulsiones.

El primer uso comercial de una microemulsión, fue la preparación de cera de carnauba por George Rodowald, en 1928. El descubrió que una mezcla de agua caliente y cera derretida, da lugar a una solución transparente, con propiedades útiles en el acabado de pieles y el pulido de pisos. En particular, la superficie donde se aplica la cera queda lustrosa al secarse, con lo que se hace innecesario pulirla. No es difícil de entender por que sucede esto: el tamaño de las partículas de cera es inferior a los 1500 Å.

Las microemulsiones también se usan en el corte de metales. Durante la operación de corte se requiere de una sustancia que sea capaz de lubricar y de enfriar a la vez. Sin embargo ambas características no son fáciles de cumplir a la vez. El agua es una buena sustancia para el enfriado, pero no sirve para lubricar. Los aceites son buenos lubricantes, pero se calientan fácilmente. La combinación de agua y aceite en una microemulsión, ha sido la solución a este problema. Además, su relativamente alta estabilidad, permite que las emulsiones se puedan reciclar durante periodos prolongados de tiempo (10).

Las microemulsiones han encontrado aplicación también en la extracción de petróleo. Las reservas petrolíferas están contenidas en una roca porosa (las dimensiones de los poros son de 0,1 a 100 μm) lo que dificulta su extracción total. La recuperación primaria consiste en la perforación de un pozo y en su inmediata extracción por medio de la presión que ejercen los gases naturales sobre el petróleo y lo obligan a fluir.

Después de haber agotado este procedimiento, la extracción prosigue por medio de inyección de agua destinada a desplazar al petróleo. A pesar de todo, en el yacimiento puede quedar atrapado hasta el 70% de dicha sustancia. A partir de los años setenta, han adquirido importancia los métodos para recuperar el remanente de petróleo (extracción terciaria), como por ejemplo la inyección de bióxido de carbono y el uso de

microemulsiones. Cuando se agrega un surfactante, se abaten las fuerzas capilares que atrapan el aceite en los poros más pequeños de la roca (4, 10, 16, 20).

Por las propiedades muy peculiares que los anfífilos le imprimen a las soluciones micelares y las microemulsiones, éstas tienen otras aplicaciones importantes, y debido a que el área interfacial microscópica que forma la estructura interna de las microemulsiones es tan amplia, y a que constantemente se efectúan intercambios moleculares a través de ella, estos sistemas son agentes catalizadores importantes.

Todo ello ha hecho posible la realización de nuevas reacciones químicas, como la polimerización iónica en solventes orgánicos no polares. Puesto que las microemulsiones son soluciones transparentes, actualmente se investiga su potencialidad en la conversión fotoquímica de la energía solar. Debido a su estabilidad termodinámica también se les investiga como sustitutos de la sangre. Actualmente son las emulsiones de compuestos carbofluorinados los sustitutos más empleados (4, 10, 16).

2.1.6. Formulación en sistemas Surfactante/Agua/Aceite al equilibrio. Teoría y determinación experimental.

2.1.6.1. Formulación fisicoquímica. Definición.

La formulación fisicoquímica 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 4 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/no-iónico en medio salino), bien sea para promediar una propiedad como la hidrofiliidad, o bien sea para producir una sinergia 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.

El equilibrio fisicoquímico depende de un gran número de variables susceptibles de alterar el balance hidrofílico-lipofílico, 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 (14).

2.1.6.2. Parámetros de formulación.

2.1.6.2.1. Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB).

La primera expresión numérica del concepto de formulación de los sistemas Surfactante/Agua/Aceite es la noción HLB, el cual es un concepto empírico esencialmente fisicoquímico, en el sentido que él indica un balance entre las tendencias hidrofílicas y lipofílicas del emulsionante. El HLB es una escala empírica, que consiste en atribuir un cierto número de HLB a los agentes emulsionantes a partir de datos relativos a la estabilidad de una emulsión. Así, un surfactante con carácter lipofílico estará asignado con un valor bajo de HLB (por debajo de 8) y uno que sea hidrofílico estará asignado con valores altos de HLB (por encima de 12); por lo tanto los

surfactantes que presenten un HLB en un rango de 8 a 12 son surfactantes de carácter intermedio (14, 16).

El método de HLB también tiene en cuenta la naturaleza del aceite a través de la noción de "HLB requerido", que es el HLB del surfactante o mezcla de ellos que produce una emulsión O/W más estable para cierto aceite considerado. El concepto de HLB/HLB_{req} reduce la complejidad de la formulación fisicoquímica de las emulsiones a dos números y es en ésta simplicidad que radica su éxito. Sin embargo, se debe notar que la utilización de la escala de HLB presenta falta de precisión en muchos casos, porque el HLB no tiene en cuenta el efecto de muchas variables sobre la fisicoquímica del sistema, tales como: la concentración del surfactante, la presencia de alcohol y de electrolitos, y la temperatura.

Debido a su simplicidad extrema el HLB es un concepto que continúa usándose con frecuencia a pesar de su imprecisión, del orden de 2 unidades, y sus numerosas limitaciones.

2.1.6.2.2. Temperatura de inversión de fase de Shinoda (PIT).

Para surfactantes no iónicos, particularmente los polietoxilados, la solubilización en el agua está asegurada por la solvatación de los grupos óxido de etileno, y un aumento de la temperatura disminuye la solvatación y en consecuencia disminuye su solubilidad en agua (16, 17). Por lo tanto, el carácter lipofílico del surfactante aumenta con la temperatura mientras que su HLB disminuye. Cuando se calienta una solución acuosa de surfactante no iónico, se llega a una temperatura llamada punto de turbidez (14, 16, 17).

Como consecuencia, es posible que una variación de la temperatura pueda cambiar el HLB de un surfactante de un valor que corresponde a una emulsión O/W a un valor que corresponde a una emulsión W/O; tal posibilidad muestra que el HLB no es una característica intrínseca del surfactante cuando varía la temperatura, lo que limita su aplicación. Al tener una fase acuosa y una fase aceite presentes simultáneamente se observa que a una cierta temperatura el comportamiento de fase sufre una transición, y que, en efecto, el tipo de emulsión también cambia.

Esta temperatura se ha llamado Temperatura de Inversión de Fase, "Phase Inversión Temperature", PIT, en inglés. La PIT difiere del punto de turbidez debido a que en las medidas experimentales del primero se requiere la presencia tanto de la fase acuosa como de la fase orgánica, mientras que en el segundo sólo se utiliza la fase acuosa (14, 17).

La PIT puede ser considerada, por consiguiente, como la primera medida experimental precisa de un parámetro de formulación que incluya los efectos del surfactante, el agua y el aceite. Sin embargo, este método está limitado a surfactantes no iónicos polietoxilados cuya inversión de fase ocurre a una temperatura en la cual el agua se encuentra en estado líquido (entre 0 y 100°C).

2.1.6.2.3. Relación de Winsor (R).

Para caracterizar el comportamiento de un anfifilo, Winsor (en 1954) propuso la noción de energía de interacción del surfactante con el agua y el aceite; así, él estableció una relación cuantitativa entre el tipo de sistema observado y la afinidad relativa del surfactante por las fases agua y aceite.

Las energías puestas en juego son del tipo electrostáticas. Las primeras (hidrofílicas) se deben a las cargas de los iones y a la presencia de dipolos permanentes, como en el caso de los enlaces por puente de hidrógeno. Las segundas (lipofílicas) se deben al movimiento de los electrones en las moléculas y se conocen como fuerzas de dispersión o fuerzas de London.

Para modelar este concepto, Winsor introdujo la relación "R" de las energías de interacción por unidad de área interfacial, entre el anfifilo y el aceite por un lado y el anfifilo y el agua por el otro.

$$R = A_{CO}/A_{CW} \quad (1)$$

donde los símbolos utilizados por Winsor representan:

C: interfase formada por el surfactante y eventualmente por algunas moléculas de co-surfactante (alcohol).

O: fase aceite que puede contener eventualmente una fracción de co-surfactante.

W: fase acuosa que puede contener sales minerales y una fracción de co-surfactante..

Winsor define las energías de interacción entre entre dos especies moleculares X e Y como la suma de las interacciones hidrofílicas (H) y lipofílicas (L):

$$A_{XY} = A_{LXY} + A_{HXY} \quad (2)$$

donde A_{LXY} representa las interacciones entre las partes lipofílicas y A_{HXY} representa las interacciones de tipo polar, particularmente las que se deben al enlace por puente de hidrógeno (A_{LXY} y A_{HXY} dependen de la naturaleza de las moléculas X e Y, de sus concentraciones y de la temperatura).

La miscibilidad o inmiscibilidad de dos sustancias O y W dependen de dos tipos de interacciones:

- Las que se oponen a la miscibilidad (favoreciendo la separación) :

$$A_{OO} = A_{LOO} + A_{HOO} \quad (3)$$

$$A_{WW} = A_{LWW} + A_{HWW} \quad (4)$$

- Las que se oponen a la inmiscibilidad (oponiéndose a la separación) :

$$A_{OW} = A_{LOW} + A_{HOW} \quad (5)$$

Se notará que en general A_{HWW} es 3 a 4 veces más grande que A_{LWW} para el agua (W), y que para los hidrocarburos (O) A_{HOO} y A_{HOW} son igualmente despreciables.

Para una solución de concentración dada (es decir con distancias intermoleculares dadas), A_{LOO} aumenta con el cuadrado del peso molecular de O, mientras que A_{LOW} crece linealmente con el peso molecular de O.

La inmiscibilidad del agua con un hidrocarburo proviene del hecho que las interacciones entre las moléculas de una misma especie (O/O ó W/W) son muy superiores a las interacciones entre las moléculas de especies diferentes (O/W).

Volviendo al R de Winsor para sistemas conteniendo una interfase C (principalmente surfactante), una fase acuosa W (principalmente agua), y una fase aceite O (principalmente aceite), ver ecuación (1).

donde A_{CO} es la energía de interacción por unidad de área interfacial, entre la interfase y las moléculas no-polares de la fase aceite; y A_{CW} la energía de interacción por unidad de área interfacial, entre la interfase y las moléculas de agua de la fase acuosa.

Hartley sugirió una relación R modificada que tiene en cuenta las interacciones de las moléculas de agua entre ellas y de las moléculas de aceite entre ellas.

$$R = (A_{CO} - A_{OO}) / (A_{CW} - A_{WW}) \quad (6)$$

donde A_{OO} es la energía de interacción entre las moléculas de aceite y A_{WW} la energía de interacción entre las moléculas de agua.

Separando las interacciones moleculares en interacción hidrofílica e interacción lipofílica:

$$A_{CO} \cong A_{LCO} + A_{HCO} \quad (7)$$

$$A_{CW} \cong A_{LCW} + A_{HCW} \quad (8)$$

$$A_{OO} \cong A_{LOO} + A_{HOO} \cong A_{LOO} \quad (9)$$

$$A_{WW} \cong A_{LWW} + A_{HWW} \cong A_{HWW} \quad (10)$$

Entre 1971 y 1972, Beerbower y Hill propusieron tomar en cuenta igualmente las interacciones de las moléculas de surfactante entre ellas:

$$A_{CC} = A_{LCC} + A_{HCC} \quad (11)$$

o con una denominación más simple:

$$A_{CC} = A_{LL} + A_{HH} \quad (12)$$

A_{LL} : Interacción entre las cadenas lipofílicas del surfactante.

A_{HH} : Interacción entre los grupos hidrofílicos del surfactante.

La relación de Winsor modificada puede escribirse como el cociente de las interacciones netas entre el surfactante y el aceite de un lado y del otro lado de las interacciones netas entre el surfactante y el agua (Figura 6).

$$R = (A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}) / (A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}) \quad (13)$$

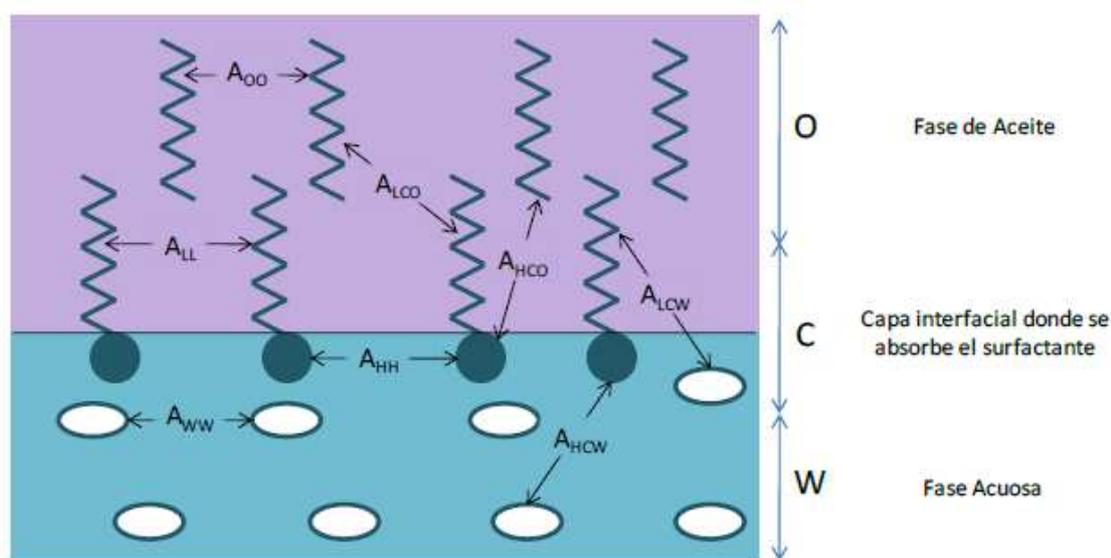


Figura 6. Interacciones intermoleculares cerca de la interfase de acuerdo a Winsor. (Salager, 1999)

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 analizaron Bourrel y Schechter en 1988. La Figura 7 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 anfifilo, 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 7 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 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 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 S_1 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 exactamente opuesto al del tipo I. Los sistemas cuya composición se encuentra en la zona difásica 2 raya arriba (2 fases con el surfactante preferiblemente en la fase aceite, presumiblemente la fase superior por su menor densidad en la mayoría de los casos), 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 S_2 o microemulsión similar, y la fase exceso de agua. La pendiente de la línea de reparto está 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 se 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 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 fisicoquímica 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 programas con suficiente capacidad para manejar la modelización molecular del estado líquido en toda su complejidad.

Por 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 fisicoquímica, una mejora considerable comparada con la decena de variables de formulación.

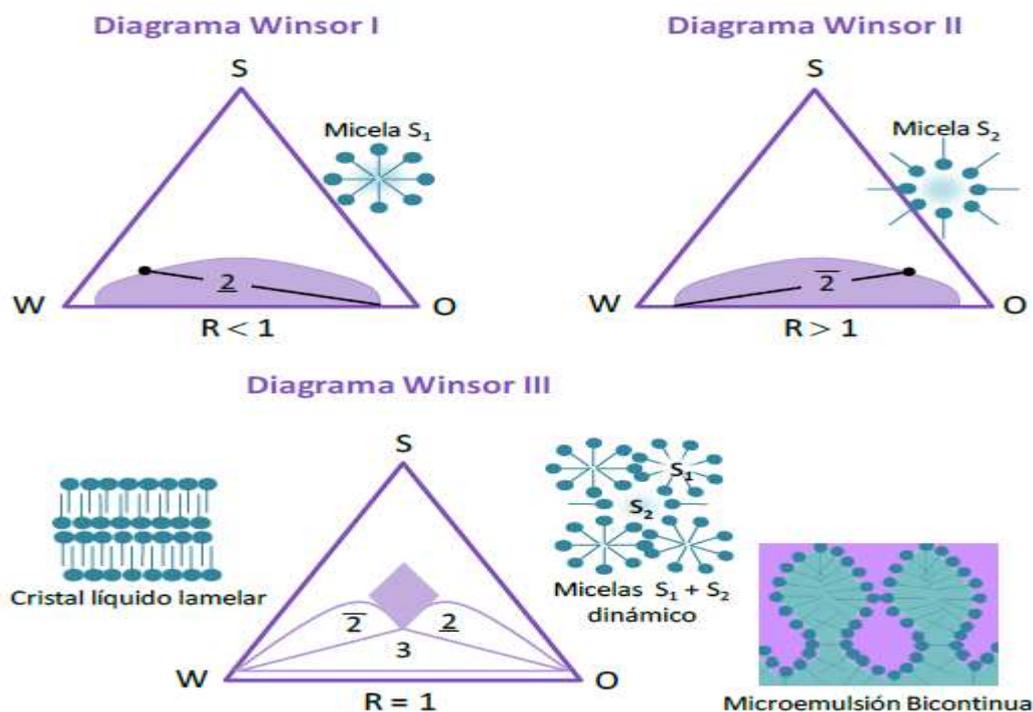


Figura 7. Comportamiento de fase de los sistemas Surfactante/Agua/Aceite relacionado con el valor de la relación R de Winsor. (Salager, 1999)

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 fisicoquímica (14).

2.1.6.2.4. Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD).

En los años 1970, se realizaron numerosos estudios sobre la recuperación mejorada de petróleo mediante la inyección de soluciones de surfactantes. Un esfuerzo teórico y experimental sin precedentes fue dedicado a la formulación de sistemas Surfactante/Agua/Aceite. De estos estudios se destacó la noción de formulación óptima, en la cual la tensión interfacial entre la microemulsión y el petróleo se reduce a un punto tal que las fuerzas capilares que atrapan el petróleo dentro de los poros del yacimiento desaparecen o se convierten despreciables. El calificativo "óptimo" se emplea en este

caso puesto que es ésta la formulación que permite una recuperación máxima de petróleo (16).

Luego, la noción de formulación óptima ha sido conservada puesto que corresponde a una formulación muy particular (a veces óptima en cuanto a aplicaciones, a veces no) en la cual:

- La relación R de Winsor es igual a la unidad debido a que el surfactante posee la misma afinidad por el agua como por el aceite.
- La solubilización simultánea del agua y del aceite es máxima para una cantidad dada de surfactante.
- Las tensiones interfaciales microemulsión/agua y microemulsión/aceite son ambas ultrabajas.

Numerosas experiencias han permitido estudiar la influencia de diferentes variables de formulación sobre las cuales se puede jugar para llegar a la formulación óptima. Comparando los efectos respectivos, ha sido posible establecer equivalencias numéricas entre esas variables para diversos tipos de surfactantes, aceites y fases acuosas. A partir de esos trabajos, se ha definido una relación cuantitativa, conceptualmente similar a la relación R de Winsor pero expresada como una suma algebraica de las diferentes contribuciones (2, 7, 16, 18).

En otros términos, esta expresión traduce la desviación respecto a la formulación óptima y se ha llamado "Hydrophilic Lipophilic Deviation" (HLD) en inglés (16). Se llama Diferencia Hidrofílica-Lipofílica (HLD) a una expresión que traduce la desviación de la formulación óptima, ésta relación es conceptualmente similar a la relación R de Winsor, pero se expresa como una suma algebraica las diferentes contribuciones de las variables, donde los términos que aumenten el valor del HLD incrementan la afinidad del surfactante por el aceite o disminuyen su afinidad por el agua y recíprocamente (2, 7, 16, 18).

El HLD es un número sin dimensión que, en el caso simplificado donde la fase acuosa es una solución de cloruro de sodio y el aceite es un n-alcano, se expresa según

las siguientes ecuaciones (14) y (15) para un surfactante iónico o no-iónico (etoxilado) respectivamente.

$$\text{HLD} = \sigma + \text{Ln } S^* - k \times \text{ACN} + t \times \Delta T + a \times A \quad (14)$$

$$\text{HLD} = \alpha - \text{EON} + b \times S^* - k \times \text{ACN} + t \times \Delta T + a \times A \quad (15)$$

Donde:

EON = Número de grupos "óxidos de etileno" por molécula de surfactante no-iónico.

S^* = Salinidad del agua en porcentaje másico de NaCl dentro de la fase acuosa.

ACN = Número de átomos de carbono de la molécula de n-alcano.

ΔT = Diferencia de temperatura respecto a la temperatura de referencia (25°C).

A = Porcentaje ponderado de alcohol eventualmente añadido.

σ , α = Parámetros característicos del surfactante considerado.

a = Constante característica del alcohol y del tipo de surfactante.

b = Constante característica de la sal eventualmente añadida.

Contrariamente al HLB, que toma en cuenta solo al surfactante, el HLD, como el R de Winsor, es un concepto global que incluye todas las contribuciones fisicoquímicas.

Sin embargo, a diferencia de la relación R de Winsor, que es una noción cualitativa, el HLD es una expresión numérica que permite hacer cálculos y predecir las compensaciones entre los efectos de las diferentes variables (16, 22).



2.1.7. EACN. Generalidades.

Cuando la fase oleosa no está constituida por un alcano lineal puro, se utiliza la noción de alcano equivalente (EACN en inglés). Por definición, el EACN del aceite estudiado es igual al ACN del alcano lineal que produce la formulación óptima dentro de las mismas condiciones experimentales que el evaluado. El EACN depende del número total de átomos de carbono de la molécula, pero también de la ramificación y de la ciclización del esqueleto hidrocarbonado, así como de la presencia de doble enlaces y heteroátomos.

El EACN de un aceite puede medirse experimentalmente o calcularse cuando su estructura molecular deriva de un aceite más simple ya tabulado. Así, el EACN de los alquilbencenos son simplemente iguales al número de átomos de carbono de la cadena alquil, ya que el núcleo bencénico aporta una contribución nula. De la misma manera, los EACN de los alquilociclohexanos se obtienen sumando 3,5 unidades al número de átomos de carbono de la cadena alquil. Los valores de los EACN de algunos aceites típicos se muestran en la siguiente Tabla:

Tabla 1. Valores de EACN de algunos aceites típicos. (Salager, 2001)

<i>Aceite</i>	<i>EACN</i>
Aceite de parafina	+20 a +25
Aceite de soya	+18
Triglicérido de C ₈ -C ₁₀	+15
Diglicérido de C ₈ -C ₁₂	+9
Alcanos lineales de n carbonos	+n
Kerosene	+9 a +11
Limoneno	+9
Pineno	+7,5
Oleato de etilo	+6,5
Ciclohexano	+3,5
Tetracloroetileno	+3
p-xileno	+2
Tolueno	+1
Benceno	0
Tetraclorometileno	0
1,1,1-Tricloroetano	-2,5
Tricloroetileno	-4
1,2-diclorobenceno	-5
1,2-dicloroetano	-12
Diclorometano	-14
Cloroformo	-14
1,1,2,2-tetracloroetano	-22

Algunas veces se atribuyen valores negativos de EACN a ciertos aceites polares tales como los hidrocarburos clorados. Esto significa simplemente que dentro de las condiciones experimentales necesarias para la obtención de la formulación óptima, ambas expresiones del HLD no se anulan sino cuando el EACN del aceite utilizado posee un valor negativo. Para esos casos no hay evidentemente un alcano real que presente un comportamiento similar (16).

2.1.8. Barridos de formulación. Generalidades.

Para modificar de manera controlada la formulación de un sistema Surfactante/Agua/Aceite, se utiliza el método llamado del barrido unidimensional de formulación. Este consiste en preparar una serie de sistemas Surfactante/Agua/Aceite idénticos, a excepción de uno de los parámetros de formulación llamada variable de barrido. Generalmente, la composición se escoge para que el punto representativo del sistema esté situado en medio de la zona polifásica del diagrama de Winsor, es decir con

algunos porcentos de surfactante (0,5 a 5%) y volúmenes iguales de agua y aceite (Figura 8).

La variable de barrido puede ser cualquiera; por comodidad, se prefiere frecuentemente jugar sobre las variables que provocan los mayores cambios del HLD, a saber la salinidad para los surfactantes iónicos y el EON promedio para los surfactantes no-iónicos. Sin embargo, otras variables de barrido pueden presentar ventajas específicas; así, la temperatura no necesita la adición de reactivo complementario y su cambio es fácilmente reversible.

Después de haber preparado la serie de tubos correspondientes a un barrido de HLD, se dejan equilibrar los sistemas a temperatura constante durante uno o dos días, a veces más si el líquido es viscoso o si el surfactante posee un peso molecular alto. Los procesos de equilibrio pueden acelerarse al aumentar el contacto entre fases, por ejemplo inclinando cuidadosamente cada tubo una o dos veces, pero evitando toda agitación susceptible de producir una emulsión.

La Figura 8 ilustra el aspecto de una serie de tubos de ensayo correspondiente a un barrido de salinidad para un sistema que contiene una salmuera, un alcano, un surfactante iónico y un poco de 2-butanol (3%). Todos los tubos contienen los mismas cantidades de los cuatro constituyentes. El punto representativo del sistema global es indicado por un símbolo cuadrado sobre los diagramas de fase; correspondiendo aquí al 4% de surfactante y proporciones iguales de agua y aceite. Cuando la salinidad de la salmuera aumenta gradualmente, el aspecto de los tubos y de los diagramas de fase, evolucionan como se indica sobre la Figura 8.

La fase sombreada contiene la mayor parte del surfactante. Se localiza fácilmente en la práctica, puesto que ella presenta, en la vecindad de la formulación óptima, cierta turbidez debido a la difusión de luz por las estructuras formadas por el surfactante (micelas hinchadas o microemulsión). En el caso en que todas las fases son perfectamente transparentes, se puede detectar la fase que contiene la solución micelar o la microemulsión con la ayuda de un láser, ya que el haz de luz coherente es visible por el efecto Tyndall. Si varios tubos presentan tres fases, la salinidad óptima (aquí 2,8% de

NaCl) corresponde al centro de la zona donde se obtienen los sistemas trifásicos de tipo Winsor III.

El tubo correspondiente a esta "formulación óptima" ($HLD=0$) puede detectarse fácilmente por su relación volumétrica agua/aceite que es igual a uno. Es el tubo para el cual la fase intermedia (microemulsión) contiene cantidades iguales de agua y aceite y para el cual las fases oleosa y acuosa, situadas arriba y abajo de la microemulsión, tienen volúmenes iguales (Figura 8).

En ciertos casos, no se obtiene sistema trifásico, sea porque se pasa de un lado a otro de la zona trifásica en el barrido cuando el incremento de HLD de un tubo al siguiente es demasiado grande, sea porque el surfactante no es suficiente eficaz para formar una microemulsión. Este fenómeno se observa con los aceites vegetales. La formulación óptima puede en tal caso determinarse localizando el último tubo donde el surfactante se encuentra dentro del agua y el primero donde se encuentra en el aceite.

Para tener más precisión, se puede medir la tensión interfacial entre las fases de cada tubo con el fin de localizar la posición de la mínima tensión que coincide con la formulación óptima. La Figura 8 presenta la variación típica de la tensión interfacial, o más exactamente de las tensiones interfaciales porque dentro de la zona trifásica, hay dos interfaces.

Estas medidas necesitan un tensiómetro de gota giratoria ya que las tensiones interfaciales pueden ser inferiores a $0,1 \text{ mN/m}$. Ellas son a veces tan bajas que es difícil determinarlas de manera precisa. De hecho, esto importa poco porque lo que se busca es detectar la posición del mínimo de tensión y no su valor exacto. Además las curvas que representan el logaritmo de la tensión en función del HLD son frecuentemente simétricas con respecto a la formulación óptima (16).

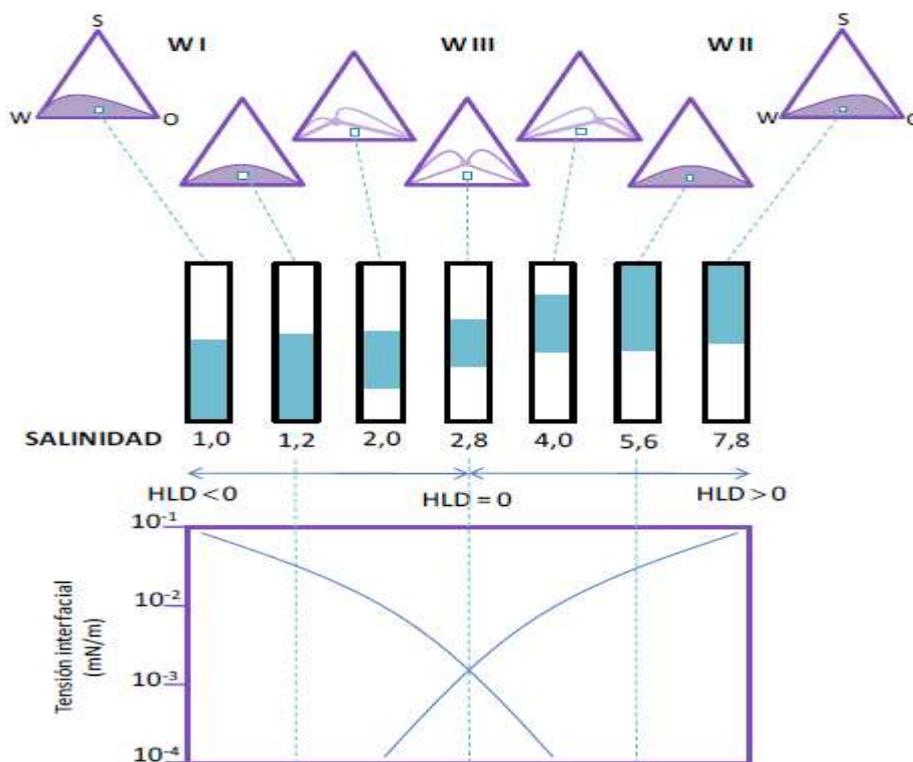


Figura 8. Influencia de la salinidad sobre los diagramas de fase, el aspecto de los tubos y las tensiones interfaciales O/M y E/M. (Salager, 2001)

En presencia de ciertos surfactantes, se forman mesofases más o menos gelificadas que complican la observación de los tubos. Este problema se puede evitar introduciendo desorden dentro de las fases de cristales líquidos, sea aumentando la temperatura, sea añadiendo un anfifilo de dimensión muy diferente del surfactante principal, el cual se debe eventualmente tomar en cuenta para el cálculo del HLD.

En la práctica, se añade un bajo porcentaje (1 a 3%) de un alcohol tal como el 2-butanol, o una mezcla de 1-propanol y de 1-butanol, para eliminar los geles sin afectar significativamente el valor de HLD. Esta operación es prácticamente indispensable para sistemas conteniendo surfactantes iónicos, mientras que es opcional con surfactantes no-iónicos comerciales porque estos ya son mezclas, y por tanto presenten suficiente desorden molecular (16).

2.2. Antecedentes teóricos.

2.2.1. Nardello, V. y colaboradores (2003): "El concepto de HLD como una herramienta para la caracterización de los aceites cosméticos" (5).

En el trabajo los autores caracterizan una serie de hidrocarburos empleados en el área de los cosméticos mediante el parámetro de solubilización (SP^*) y el número de átomos de carbono (ACN o su equivalente EACN) a través del concepto del HLD (Desviación Hidrofílica-Lipofílica).

Tabla 2. Valores de ACN o EACN y parámetro de solubilización (SP^*) para varios hidrocarburos en la formulación óptima con un contenido de 7% en peso del surfactante. (Nardello y colaboradores, 2003)

<i>Aceite</i>	<i>SP* (ml/g)</i>	<i>ACN o EACN</i>
Pentano	6,9	+5
Hexano	6,0	+7
Decano	4,8	+10
Dodecano	3,5	+12
Hexadecano	2,7	+16
Isohexadecano	3,4	+12,2
Parafina: Alcanos C ₁₇ -C ₃₀	1,8	+17,7
Escualeno saturado	1,5	+22,0
Escualeno insaturado	0,0	+29,1
Nexbase 2004	1,5	+16,8
Nexbase 2006	0,5	+21,7
Nexbase 2008	0,6	+22,7
Gemseal 25: Hidrocarburo saturado C ₁₃ -C ₁₅	3,4	+11,9
Gemseal 40: Hidrocarburo saturado C ₁₅ -C ₁₉	2,4	+14,6
Gemseal 60: Hidrocarburo saturado C ₁₈ -C ₂₁	2,5	+17,7

Demuestran que el EACN depende de la estructura molecular del aceite, en particular del tipo de ramificación y su extensión. Como tendencia general establecen que la ramificación en la estructura del aceite se asocia a un descenso en el valor del EACN. Así como, consideran que el método empleado permite la clasificación de aceites parafínicos y sus sustitutos en una inequívoca escala de EACN, la cual es muy consistente para éstos y otros tipos de aceites.

Encontraron que la capacidad de un surfactante para solubilizar aceite en una microemulsión disminuye al incrementarse el valor del EACN. A su vez, que el aumento en la ramificación del esqueleto hidrocarbonado del aceite se relaciona directamente con una reducción de la solubilidad, fenómeno que desfavorece el empaquetamiento estructural del aceite con la cola hidrofílica del surfactante en la interfase del sistema.

2.2.2. Poprawski, J. y colaboradores (2003): "Aplicación del concepto de formulación Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD) de microemulsiones que contienen aceite de pino y surfactantes no-iónicos" (7).

En este trabajo se estudió el comportamiento de fase de sistemas Surfactante/Agua/Aceite que contienen aceite de pino e isotridecanoles etoxilados comerciales (tensoactivos no-iónicos). Todos los comportamientos de fase Winsor fueron observados, dependiendo del promedio del número de óxidos de etileno (EON) del surfactante y de su concentración.

La técnica usada para la caracterización fue la formulación óptima, en la que una fase de microemulsión bicontinua está en equilibrio con cantidades de agua y aceite en exceso, asociado a un valor mínimo de tensión interfacial. La formulación óptima se encuentra a un valor cero de Desviación Hidrofílica-Lipofílica, expresión que toma en cuenta todas las contribuciones del sistema. Los autores tomaron esta expresión para determinar el número de alcano equivalente del aceite de pino.

Los investigadores concluyeron que el concepto del HLD se aplica de buena forma a este tipo de sistemas que contienen aceite de pino e isotridecanoles etoxilados, aunque la solubilización es mucho menor para los aceites de alcanos. Así como que el valor de EACN encontrado para el aceite de pino fue bajo (-12,1), a causa de un alto contenido de α y γ -terpineoles, derivados del mentol con un ciclo insaturado y un grupo hidroxilo (-OH). A su vez que el hidrocarburo terpenoide α -pineno, exhibe un bajo valor de EACN (+2,5) comparado con el decano (ACN = 10), probablemente a causa de su estructura bicíclica.

2.2.3. Queste, S. y colaboradores (2006): "La escala de EACN para la clasificación de aceites mediante los diagramas pez" (8).

En esta investigación los autores establecen una absoluta y fiable escala del número de alcano equivalente (EACN) para varias familias de aceite mediante la medición de la temperatura correspondiente a la formulación óptima de mezclas agua-aceite en presencia de un alcohol etoxilado puro, $C_{10}E_4$.

En base a los diagramas pez, demuestran que no sólo es posible clasificar los aceites, sino también determinar la influencia de la naturaleza de los aceites en la capacidad relativa para ser co-solubilizados con agua. Una de las dificultades que encontraron los investigadores fue establecer una escala en la región correspondiente a valores negativos de EACN.

Demostaron que el alcohol etoxilado, $C_{10}E_4$, fue usado para establecer las premisas de una escala de EACN incondicional a la clasificación de los aceites. Realizaron una calibración con los alcanos lineales y luego se evaluaron aceites cíclicos, aromáticos y éster para mostrar la escala que puede ser usada para caracterizar y tipificar otras fases orgánicas. Sus valores de EACN fueron calculados y comparados, observando que dos aceites de idénticos EACN pero de distinta naturaleza no requieren la misma cantidad de surfactante, para ser co-solubilizados en agua. Según los investigadores esto puede radicar en la solubilidad de los monómeros del surfactante en los distintos aceites.

Los resultados presentados en este trabajo son de gran importancia, ya que constituyen el primer paso hacia la validación del método analizado a partir de una amplia gama de alcanos lineales y la determinación de valores del número de alcano equivalente (EACN) dentro de un rango experimental apropiado.

2.2.4. Bouton, F. y colaboradores (2008): "Clasificación de aceites terpénicos empleando los diagramas pez y la escala del número de alcano equivalente (EACN)" (3).

En esta publicación, los autores investigaron el comportamiento de fases de sistemas ternarios basados en tetraetilen glicol monoalquil éter (C_iE_4), como

surfactantes y mono y sesquiterpenos como fragancias oleosas mediante el concepto de Desviación Hidrofílica Lipofílica (HLD). Los sistemas ternarios, para cada terpeno, fueron estudiados por la localización del punto X en el diagrama pez y, los terpenos fueron caracterizados por su número de alcano equivalente (EACN).

Realizados estos diagramas para sistemas C_8E_4 /Agua/Cariofileno, éstos fueron caracterizados y comparados con el hexano, es decir con el alcano de valor del número de alcano equivalente (EACN) más cercano. A su vez el efecto de la estructura química de los terpenos en sus valores de EACN fue argumentada en este trabajo, al considerar la estructura química de estos, así como su número de ramificación y los dobles enlaces en su estructura.

La finalidad de este trabajo era utilizar 2 surfactantes distintos (C_6E_4 y C_8E_4) para caracterizar una gran variedad de mono y sesquiterpenos. Comparando los valores de EACN de estos aceites, los autores concluyen que estos exhiben una estructura química relativamente compleja, donde esta tendencia está seriamente relacionada con el efecto estructural.

La aromaticidad demostró ser el más significativo efecto estructural en el descenso de los valores de EACN, así como la ciclación, la insaturación y en menor medida la ramificación. Estos consideran que el EACN constituye un parámetro clave para las aplicaciones prácticas y/o industriales, ya que facilita al formulador seleccionar el surfactante apropiado para determinado aceite, a fin de obtener microemulsiones o emulsiones con las propiedades deseadas.

2.3. Objetivos.

2.3.1. Objetivo general.

Determinar el número de alcano equivalente (EACN) para diversos aceites y olefinas (C_8 - C_{16}) en sistemas: Surfactante/Agua/Aceite empleando el método del barrido unidimensional de formulación.

2.3.2. Objetivos específicos.

- Efectuar un barrido unidimensional de formulación del sistema: Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/Heptano, para encontrar la formulación óptima variando como parámetro la salinidad.
- Determinar a través de la formulación óptima el número de alcano equivalente (EACN) del heptano para el sistema: Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/Heptano empleando el concepto de correlación para la formulación óptima de Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD).
- Realizar un barrido unidimensional de formulación del sistema: Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/Kerosene, para encontrar la formulación óptima variando como parámetro la salinidad.
- Determinar a través de la formulación óptima el número de alcano equivalente (EACN) del kerosene para el sistema: Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/Kerosene empleando el concepto de correlación para la formulación óptima de Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD).
- Efectuar un barrido unidimensional de formulación de los sistemas: Alquilbenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/Olefinas (C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} y C_{16}), para encontrar la formulación óptima variando como parámetro la salinidad.
- Determinar a través de la formulación óptima el número de alcano equivalente (EACN) de cada olefina para los sistemas: Alquilbenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/Olefinas (C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} y C_{16}) empleando el concepto de



correlación para la formulación optima de Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD).

CAPITULO III

3.1. Metodología.

3.1.1. Preparación de soluciones madres.

Se prepararon dos soluciones:

- Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) al 10% p/v.
- Cloruro de sodio (NaCl) al 25% p/v.

3.1.2. Barridos de formulación.

Para realizar los barridos de formulación de los sistemas Surfactante/Agua/Aceite, se prepararon un grupo de tubos donde se varió la salinidad del sistema (el porcentaje p/v de cloruro de sodio, NaCl).

El rango de salinidad estudiada fue de 0,5% a 15% y la adición de reactivos a cada tubo del barrido se efectuó de acuerdo al siguiente orden establecido:

- Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) al 1% p/v.
- Agua destilada.
- Cloruro de sodio (NaCl).
- Hidrocarburo (Heptano, kerosene u olefina).
- Alcohol (Mezcla de alcoholes a una relación de 70% 2-propanol y 30% 1-butanol y 1-pentanol).

Y donde el volumen total de cada sistema en el tubo fue de 10 mL, destacando que no se contabilizó el volumen adicionado del alcohol (2%).

Los diversos sistemas que se prepararon fueron los siguientes:

- Dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/NaCl/Heptano/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).

- Dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/NaCl/Kerosene/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).
- Dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/NaCl/Heptano/1-pentanol.
- Dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/NaCl/Kerosene/1-pentanol.
- Alquibenceno sulfonato de sodio (SDBS)/Agua/NaCl/Olefinas (C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} y C_{16})/1-pentanol.

Una vez preparados los tubos para cada barrido de formulación, estos se dejaron reposar durante cuatro o cinco días para que el sistema alcanzara el equilibrio (16), es decir, cuando se observara una clara definición de las fases. Es de importancia destacar que, sistemas Surfactante/Agua/Aceite que contienen tensoactivos iónicos, alcanzan su estabilidad durante 1 o 2 días a temperatura constante (16, 18).

El sistema óptimo se logró determinar midiendo una relación volumétrica agua/aceite igual a 1 para la microemulsión. Una vez que se encontró la formulación óptima para cada sistema, se procedió luego a calcular el valor del ACN (número de átomos de carbono o su equivalente EACN) mediante la ecuación de la Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD) para surfactantes iónicos (ver sección 2.1.6.2.4.).

CAPITULO IV

4.1. Análisis y discusión de resultados.

4.1.1. Determinación del parámetro característico del surfactante (σ) del Dodecibenceno sulfonato benceno de sodio (SDBS).

Para la determinación del σ , se realizó un barrido unidimensional de formulación con un sistema Surfactante/Agua/Sal/Aceite/Alcohol. Se trabajó con el heptano como la fase oleosa, ya que su valor de ACN se encuentra reportado en la bibliografía, como sal el cloruro de sodio y como alcohol el 1-pentanol. Es importante resaltar que existen valores tabulados como referencias para el surfactante en estudio. Sin embargo, es necesario realizar un barrido de referencia, ya que la pureza y composición reportada para éste, no son necesariamente iguales a las del surfactante empleado en la investigación, a su vez se garantiza un valor acorde y de esta forma poder determinar los valores de EACN de las olefinas en estudio.

Debido a que anteriores investigaciones en la caracterización de sistemas que contienen SDBS como surfactante reportan valores de salinidad óptima a bajos porcentajes de sal, se realizó el barrido de formulación en un rango de salinidad entre 0,5-3%, variando en una unidad de porcentaje del cloruro de sodio (1%, a excepción del primer valor del rango seleccionado), los tubos del sistema se dejaron reposar hasta alcanzar su equilibrio y estabilidad, luego se observó un comportamiento trifásico en los tubos correspondientes entre un rango de 1,0-2,0% de sal.

Se realizó un ajuste en el sistema a valores de salinidad próximos a la de los tubos trifásicos para hallar el valor de salinidad óptima (S^*). El porcentaje de salinidad óptima para este barrido fue de 1,2%, observándose una fase media de microemulsión de volumen relativamente grande, característico esto de una buena solubilización de las fases por parte del surfactante (14), condición que se repitió para los otros tubos trifásicos encontrados (en el ajuste) alrededor de 1,1% de sal.

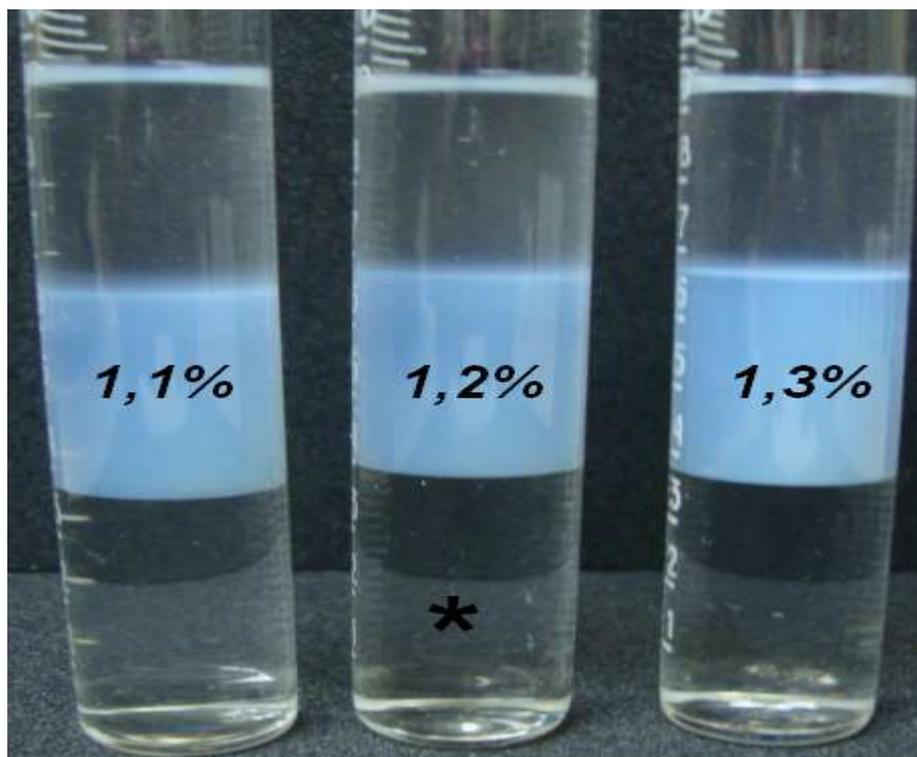


Figura 9. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/1-pentanol.

Posteriormente con el valor de salinidad óptima localizado, se procedió a determinar el valor de σ del SDBS mediante la ecuación del HLD para surfactantes aniónicos (ver ecuación 14), conociendo previamente que en la formulación óptima el HLD es cero y que todas las demás variables se encuentran tabuladas en las referencias bibliográficas. El σ calculado para el tensoactivo fue de -1,24 (ver sección 5.31.1.), valor el cual es indicativo de que el surfactante caracterizado posee una alta hidrofiliicidad y se encuentra dentro del rango para la familia de los alquilbencenos sulfonatos de sodio (16).

La caracterización del SDBS, a través de su parámetro σ , se llevó a cabo, ya que el método del HLD (Desviación Hidrofílica-Lipofílica) requiere de una alta pureza del surfactante que se va a emplear en los posteriores barridos de formulación. Para de esta forma garantizar valores concordantes para los ACN o EACN de los aceites y olefinas a analizar seguidamente.

4.1.2. Barridos de referencia.

Los barridos de referencia se efectuaron con la finalidad de estudiar, observar, analizar y caracterizar las diversas contribuciones que tienden a variar un determinado sistema a formular. Dentro de estas variables tenemos: la longitud de la cadena alquilo del surfactante (así como su grupo hidrofílico), la salinidad de la fase agua (tipo de electrolito y su concentración), el tipo de aceite (su estructura, su volumen molar y su polaridad), la presencia de alcoholes (tipo y concentración) y la temperatura.

Es importante aclarar que estos barridos se realizaron con el objetivo de ajustar las condiciones experimentales para los posteriores análisis de las olefinas. De esta forma se estaría validando de mejor forma la terminología de la metodología empleada, es decir el concepto del HLD.

Para los ensayos de referencia se varió el tipo de alcohol, empleado una mezcla de 1-butanol y 2-propanol en una proporción de 30:70% y por otro lado se empleó el 1-pentanol. La finalidad era observar que alcohol (o mezcla) proporcionaba resultados óptimos para los posteriores análisis de las muestras problemáticas.

En estos barridos se emplearon tres tipos de aceites, cuyos valores de ACN o EACN eran conocidos por estar ya reportados en la bibliografía, uno alcano lineal (heptano) y los otros, unas mezclas, los cuales fueron el kerosene localizado en el Laboratorio de PHD y el otro proveniente de las Industrias Venoco.

El hecho de que los valores del número de átomos de carbono (o su equivalente EACN) de los alcanos ya se encontraran tabulados, podría demostrar una verdadera y real eficiencia de la validación del método, comparando los valores de ACN ya reportados con los determinados en los barridos de referencia realizados. Los valores del porcentaje de salinidad óptima junto con los de EACN para cada barrido de referencia efectuado se anexa en la siguiente tabla.

Tabla 3. Valores de porcentaje de salinidad optima y EACN para cada barrido de referencia analizado.

<i>Sistema Analizado</i>	<i>Salinidad Óptima (S*) / %</i>	<i>EACN</i>
SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Lab. PHD)/Mezcla de Alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol)	13,0	+9
SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Lab. PHD)/1-pentanol	2,2	+11
SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Lab. Venoco)/1-pentanol	1,6	+9

NOTA: $EACN_{Kerosene} = +9$ a $+11$ (16).

4.1.2.1. Barrido de referencia: Sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).

Para observar el comportamiento del surfactante en un barrido de formulación, es decir, la transición del tensoactivo de un estado tipo Winsor I al Winsor II (pasando por el Winsor tipo III), fue necesario realizar un barrido en un rango de 0,5 a 15% de sal.

Éste amplio intervalo de salinidad hace suponer, que para hacer migrar el surfactante de la fase acuosa a la fase oleosa (es decir, disminuir la hidrofiliidad del surfactante), se requiere añadir una elevada cantidad de sal en la fase acuosa para que de esta forma decreciera la interacción hidrofílica entre el surfactante y el agua y, por ende la afinidad del tensoactivo por esta fase (16), manifestándose éste fenómeno en el elevado porcentaje de salinidad óptima (12% de sal). Éste comportamiento se debe a la naturaleza de la mezcla de alcohol empleada en el barrido.



Figura 10. Barrido de formulación del sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/ Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).

Tenemos un 70% del 2-propanol, un alcohol de cadena corta, de tendencia hidrofílica y un 30% de 1-butanol un alcohol intermedio de afinidad casi equitativa tanto por el agua como por la fase oleosa. Por ende, se le puede atribuir a la mezcla una cierta tendencia hacia el agua, por contener una mayor proporción de un alcohol hidrofílico.

Ahora, si consideramos que el surfactante SDBS es aniónico (y de naturaleza hidrofílica), es de suponer que en el barrido de formulación la mezcla de alcoholes mantiene al tensoactivo con afinidad hacia la fase acuosa. Por lo que se necesita adicionar una considerable cantidad de sal para aumentar la lipofilidad del surfactante en el sistema y lograr que éste se traslade desde el agua, hacia la fase de la microemulsión y luego hacia la fase aceite. Explicándose de esta forma, los altos valores de salinidad requeridos en éste sistema para lograr la formulación óptima (sistema Winsor tipo III).

Es importante acotar que el volumen de la fase intermedia para todos los tubos trifásicos (alrededor de 11,8% de sal) fue bajo, lo que sugiere que la solubilización de las fases acuosa y oleosa por parte del surfactante no fue del todo máxima.

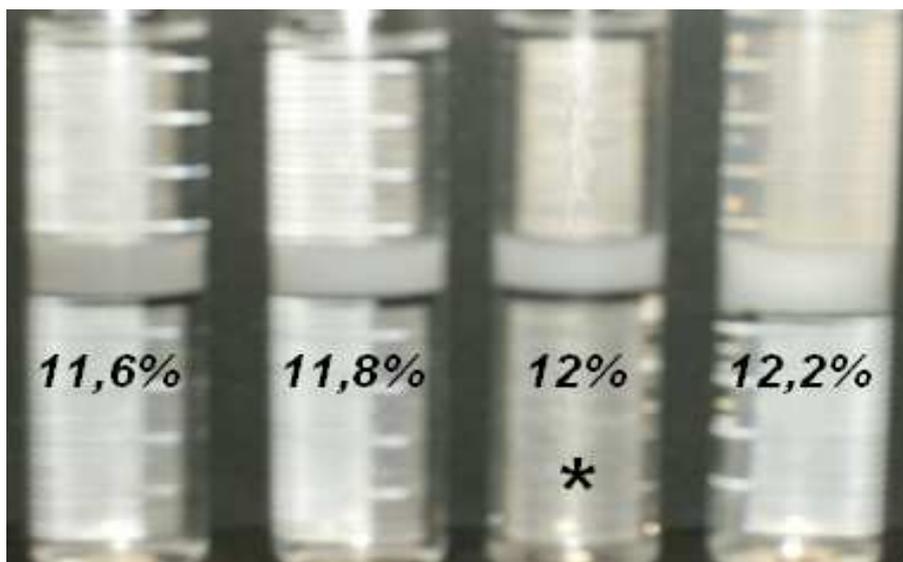


Figura 11. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).

Con respecto al ACN determinado para este sistema, el valor encontrado fue +9 (ver sección 5.31.2.). Si lo comparamos con el valor reportado del heptano (ACN = +7) se observa una diferencia de 2 unidades en el ACN, la cual se debe a que existe un aporte del alcohol en menor proporción (consultar Tabla 4), por la regla de mezclas empleada en éste sistema.

Por lo tanto podemos citar, que la diferencia en los 2 ordenes de magnitud con respecto al valor del EACN, se debe a que la selección de la mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol) no es recomendable debido a los fenómenos de reparto de la mezcla tanto en el agua como en el aceite. Ya que en una formulación fisicoquímica, se sugiere minimizar la cantidad de especies en el barrido, para así evitar cambios en la polaridad de los solventes y por ende alterar las propiedades en la interfase del sistema.

**Tabla 4. Valores del parámetro a , característico de los alcoholes añadidos.
(Salager, 2001)**

<i>Alcohol</i>	<i>a para surfactantes iónicos</i>
1- o 2-propanol	0
1-butanol	+0,3 a +0,6
2-butanol	+0,05
iso-pentanol	+1,0
1-pentanol	+1,1
1-hexanol	+4

4.1.2.2. Barrido de referencia: Sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio PHD)/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).

Al igual que en los sistemas anteriores fue necesario realizar un barrido en un rango de 0,5-15% con respecto a la salinidad, para observar la típica tendencia de un barrido de formulación, el paso del tensoactivo de un diagrama Winsor I a un tipo II (I→ III→ II). Debido a la naturaleza hidrofílica de la mezcla de alcoholes, aunado esto a la afinidad del surfactante por el agua, hizo que el tensoactivo se localizara en la fase acuosa. Requiriendo una alta cantidad de sal para disminuir las interacciones hidrofílicas de éste en el sistema, es decir la afinidad del surfactante por el agua.

El fenómeno antes mencionado se evidenció en los altos valores de salinidad reportados para los sistemas trifásicos en el orden de 13% de sal (S^*). Por ejemplo, el valor de la salinidad óptima para la caracterización del surfactante SDBS se localizó en 1,3%. El volumen de la fase de la microemulsión para la formulación óptima, al igual que al tubo trifásico a 13,4% de sal, fue relativamente elevado. Deduciendo que en esta, hay una buena solubilización del tensoactivo correspondiente al agua y al aceite, en dicha zona del sistema. No así con los demás tubos trifásicos donde los volúmenes de la microemulsión fueron bajos.

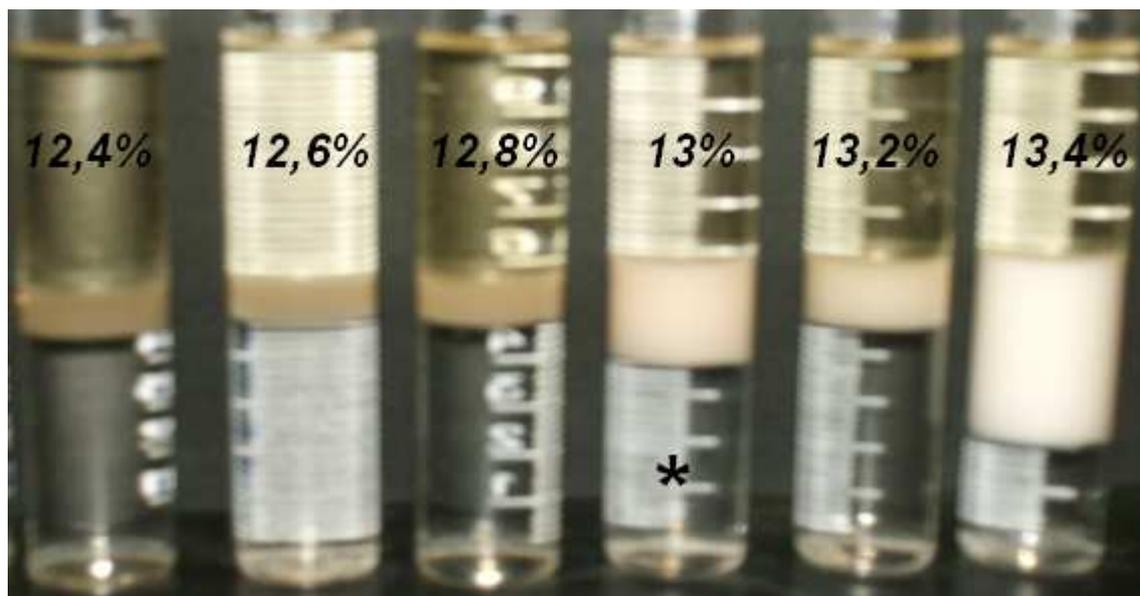


Figura 12. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio PHD)/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).

El valor de EACN calculado para este sistema resultó ser de +9 (ver apartado 5.3.1.3.), comparado con el de la referencia que reporta un rango de +9 a +11, podemos afirmar que el método es válido para este sistema.

Como se observó en el sistema anterior, en el que se empleó la mezcla de alcoholes, se genera un fenómeno de reparto del alcohol tanto en la fase acuosa como en la fase aceite, así como se confiere una alta hidrofiliicidad a la mezcla de surfactante en el sistema evaluado. Por estas razones se decidió cambiar esta mezcla con tendencia hidrofílica por el 1-pentanol, el cual es un alcohol de cadena larga que tiende a localizarse en la fase oleosa.

Para la siguiente etapa de validación del método del HLD, se decidió incorporar otro kerosene suministrado por Industrias Venoco; con lo cual ahora se contaría con dos kerosenes de distinta procedencia (uno del Laboratorio de PHD y el otro mencionado anteriormente) para los posteriores análisis a través de los barridos de referencia.

4.1.2.3. Barrido de referencia: Sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio PHD)/ 1-pentanol.

Para este sistema no fue necesario efectuar un amplio barrido de salinidad, ya que se lograron encontrar tubos trifásicos alrededor de 2,4% de sal, en contraste con los demás sistemas en los que se implementó la mezcla de alcoholes. Una vez localizada la zona de los trifásicos, se realizó un ajuste en el barrido en las cercanías del valor mencionado anteriormente y se encontraron cinco tubos trifásicos más, en donde la salinidad óptima resultó ser de 2,2%.

El hecho que se halla encontrado la formulación óptima a porcentajes de sal relativamente bajos en comparación con el sistema anterior, se debe a la naturaleza del alcohol seleccionado. En este caso se trabajó con el 1-pentanol, el cual es co-surfactante de cadena larga en su estructura y cuya naturaleza favorable hacia la fase aceite, contrarresta de cierta forma la afinidad del tensoactivo por la fase acuosa.

Logrando de esta forma que se necesite una baja cantidad de sal para aumentar la lipofiliidad del surfactante en el barrido, haciendo que éste migre de la fase acuosa con relativa facilidad, en comparación con los sistemas anteriormente estudiados. Todos los tubos trifásicos presentaron volúmenes grandes en la microemulsión, corroborando que hubo una buena solubilización de las fases acuosa y oleosa por parte del surfactante en dichas zona intermedia.

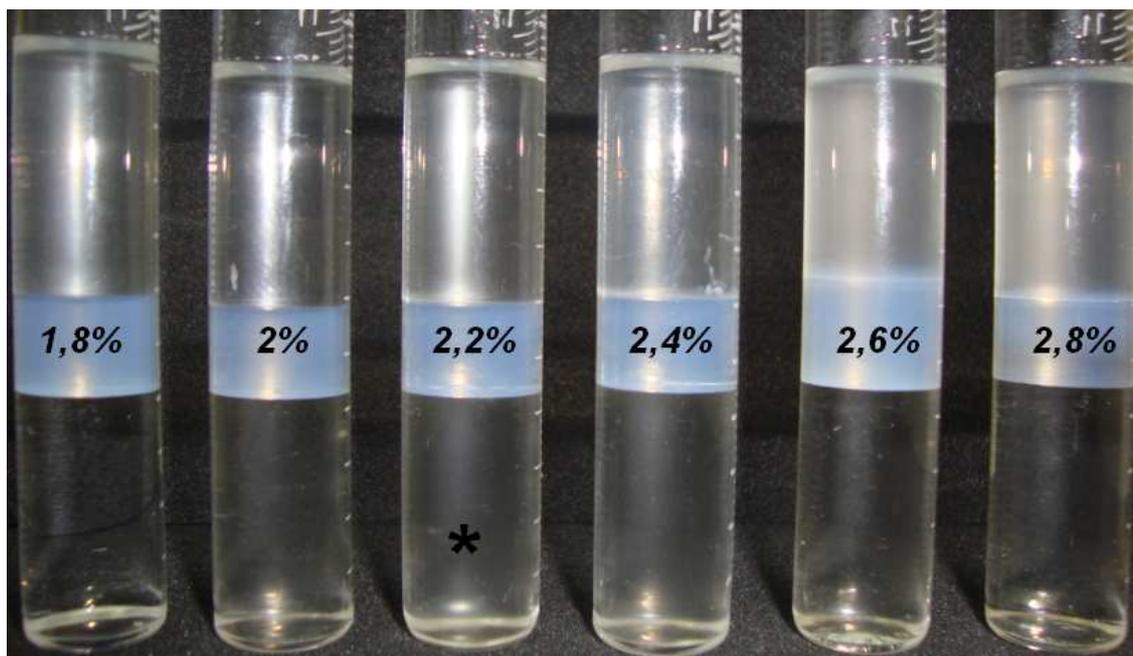


Figura 13. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio PHD)/1-pentanol.

Localizada la formulación óptima se procedió a calcular el valor de EACN del kerosene (del Laboratorio de PHD) caracterizado, arrojando un valor de +11. Comparando éste valor por el rango reportado por la bibliografía el cual va de +9 a +11, podemos asumir que el parámetro de EACN del aceite estudiado se encuentra dentro del intervalo reportado.

Significando esto el cambio de la mezcla de alcoholes por la de un alcohol hidrofóbico, muestra zonas trifásicas muy bien definidas con cantidades menores de sal para la localización de la formulación óptima. Para comprobar éste fenómeno, se procedió a efectuar otro barrido con las mismas condiciones experimentales, solo que cambiando el kerosene del Laboratorio de PHD por el proveniente de las Industrias Venoco.

4.1.2.4. Barrido de referencia: Sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio Venoco)/ 1-pentanol.

En este sistema al igual que en el anterior, se observaron las zonas trifásicas a salinidades mucho menores, en comparación con los sistemas en los que se implementó

la mezcla de alcoholes. Solo que en este barrido los tubos trifásicos necesitaron menores cantidades de sal, en contraparte al sistema del kerosene del Laboratorio de PHD.

Se observó que en este sistema la formulación óptima (fue de 1,6%) así como el anterior, fue encontrada a bajos porcentajes de sal, dándonos una idea de que el alcohol 1-pentanol es el más adecuado para emplear en los posteriores barridos de las muestras problemas. Y de igual manera los tubos trifásicos de éste barrido presentaron una buena solubilización de las fases acuosa y oleosa por parte del tensoactivo en la microemulsión dado el gran volumen en estas zonas.

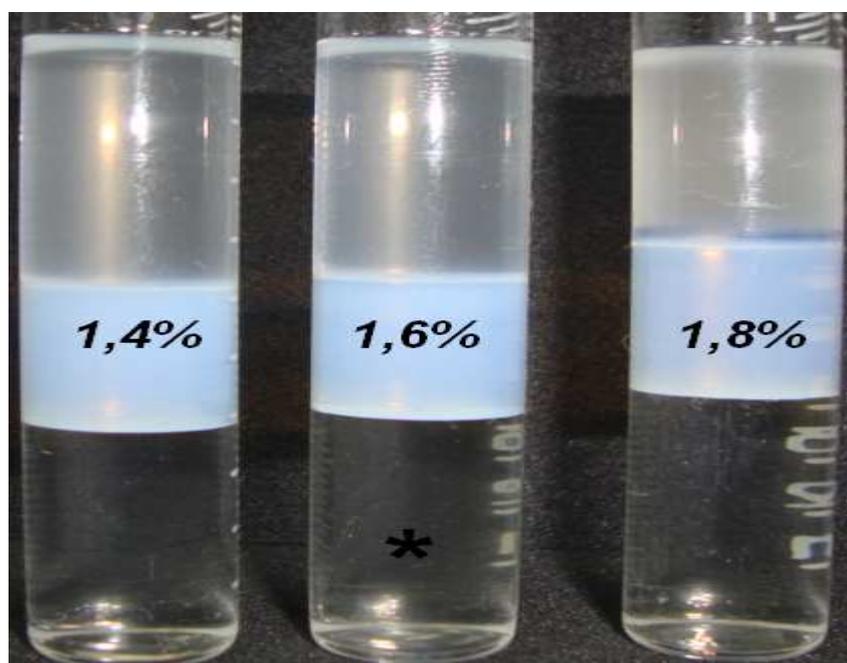


Figura 14. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio Venoco)/1-pentanol.

El EACN determinado para este kerosene fue de +9, valor acorde con el rango reportado en las referencias bibliográficas, significando esto que la validación del método del HLD a las condiciones experimentales realizadas fue satisfactorio. Con el empleo del 1-pentanol, se localizaron las distintas formulaciones óptimas a bajas cantidades de sal.

Así como, la solubilización de las fases a causa de la acción del SDBS en las microemulsiones fue eficaz dado el tamaño de volúmenes de dichas zonas. Y por último

y más importante aun, los valores de EACN de los kerosenes de distinta procedencia, caracterizados con éste alcohol, concordaron con el rango reportado teóricamente. Por esta contundente razón, se decidió seleccionar el 1-pentanol como el alcohol a emplear en los posteriores barridos, dado su comportamiento hidrofóbico.

4.1.2.5. Diferencia entre los valores de EACN de los kerosenes caracterizados con 1-pentanol.

Una vez determinados los EACN de los dos tipos de kerosene y a pesar de que dichos valores se encuentran dentro del rango teórico reportado, uno en el límite inferior y el otro en el superior, surge la interrogante de porque presentan distintos valores del parámetro caracterizado. La respuesta está en la fuente de origen de los aceites en estudio, a pesar de ser el mismo tipo de aceite, su composición y su pureza no son necesariamente las mismas. A simple vista ambos presentaban coloraciones totalmente distintas, el del Laboratorio de PHD era de coloración amarillenta oscura, mientras que el del Laboratorio de Venoco era amarillo muy claro.

Si a esto le sumamos que el EACN del aceite del Laboratorio de PHD presentó un EACN de +11, podríamos atribuir que éste kerosene se encontraba en un mayor estado de oxidación que el otro aceite, además de que podía contener una mayor cantidad de átomos de carbono en sus estructuras, ratificándose estas observaciones con el alto valor del EACN.

Para verificar la anterior suposición se decidió efectuar el ensayo de destilación de productos de petróleo a presión atmosférica (ASTM D86), el cual consistía en hacer destilar las muestras de kerosene suministrándoles un aumento progresivo de calor y registrando el porcentaje de volumen/volumen destilado en función de la temperatura suministrada. Los valores y el comportamiento gráfico reportado para ambos aceites se muestran a continuación.

Tabla 5. Valores reportados para el Kerosene (Laboratorio Venoco) mediante el método de Destilación de productos de petróleo a presión atmosférica (ASTM D86).

<i>Destilado (% v/v)</i>	<i>Kerosene (Lab. PHD) Temperatura (°C)</i>	<i>Kerosene (Lab. Venoco) Temperatura (°C)</i>
0	177,5	152,5
5	189,5	163,5
10	195,5	171,5
25	210	184
50	260,5	211
75	283,5	234
90	300,5	262,5
95	/	284,5
100	/	298,5

NOTA: Condiciones de las muestras de kerosene.

- $P_{amb} = 724,3$ mm Hg a $T = 27$ °C para el Kerosene (Laboratorio PHD).
- $P_{amb} = 725,9$ mm Hg a $T = 26$ °C para el Kerosene (Laboratorio Venoco).

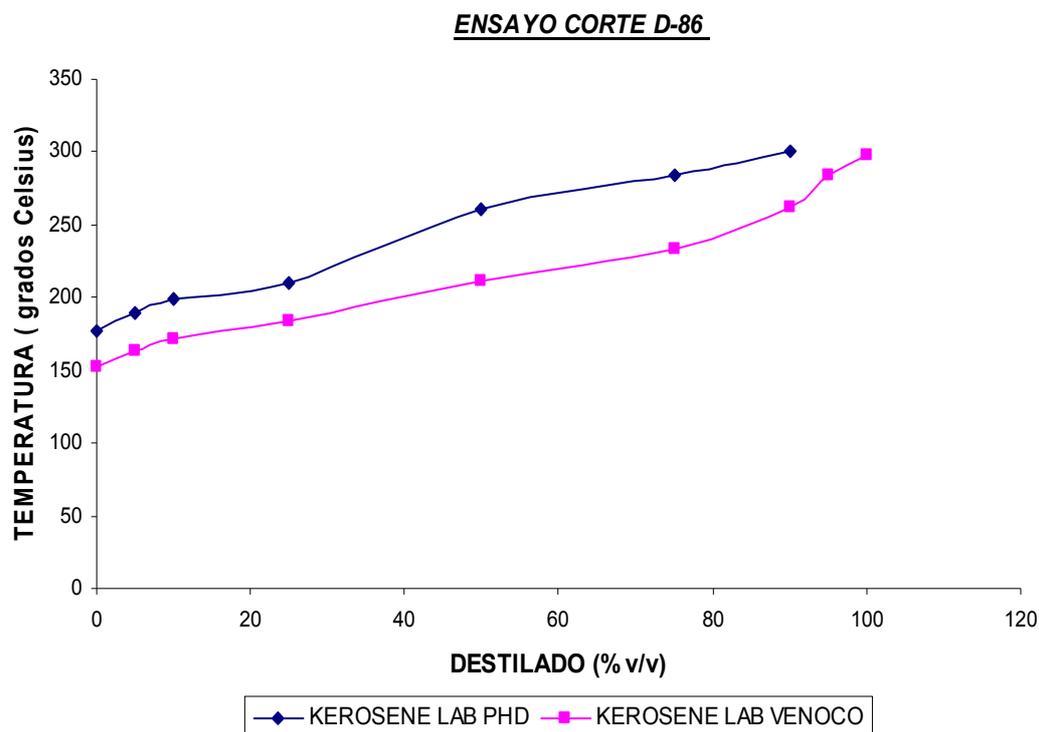


Gráfico 1. Destilación de las muestras de kerosene a presión atmosférica (Método ASTM D86).

En el Gráfico 1, podemos observar el comportamiento típico de una destilación de productos derivados de petróleo bajo la norma ASTM D-86. En éste caso se estudia el kerosene procedente del Laboratorio de PHD y del Laboratorio de Industrias Venoco, esto con la finalidad de observar su rango de destilación.

Se evidencia claramente que ambos presentan diferentes puntos iniciales y finales del destilado, atribuyendo esto a una mayor presencia de átomos de carbono en el kerosene del Laboratorio de PHD. Por ende, el kerosene proveniente del Laboratorio de PHD presenta un mayor peso molecular, lo cual se corrobora con los elevados valores de temperatura necesaria para lograr su destilación en un alto porcentaje y con su valor de +11 para el EACN.

El kerosene del Laboratorio Venoco (EACN = +9) se considera el aceite más adecuado para la realización de los barridos de referencia, según las condiciones del sistema Surfactante/Agua/Aceite aquí evaluadas.

4.1.3. Barridos de los Sistemas Alquilbenceno sulfonato de sodio (SDBS)/ Agua/NaCl/ Olefinas (C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} y C_{16})/1-pentanol.

Para el análisis del sistema de la olefina C_8 se efectuó un corto barrido de salinidad, lográndose encontrar tubos trifásicos alrededor de 1,5% de sal. Luego, se procedió a efectuar un ajuste en el barrido en las adyacencias del valor mencionado anteriormente, localizando la formulación óptima para éste sistema a 1,4% de sal.

El carácter poco lipofílico del hidrocarburo caracterizado, es decir, el bajo peso molecular de la muestra con respecto al resto de las otras olefinas, se evidenció en la baja cantidad de sal requerida para alcanzar la condición de su formulación óptima. Así como se observó un amplio volumen de la fase de la microemulsión (específicamente fue de 3 mL), característico esto de una apropiada solubilización de las fases agua y aceite por medio del tensoactivo en dicha zona intermedia debido a su baja energía de autoasociación en contraste con el resto de la serie de aceites. El valor del EACN para la olefina fue de +7,98 (ver sección 5.3.1.6.).



Figura 15. Formulación óptima para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C_8 / 1-pentanol.

Se localizaron tubos trifásicos a 1,5 y 2% de sal en el barrido de formulación efectuado para la olefina C₁₀. Se realizaron dos ajustes sucesivos en el barrido localizando otros tubos trifásicos en el orden de 1,5% de sal. Debido a que no se pudo localizar la formulación óptima para éste aceite con los ajustes realizados, ésta se determinó de manera gráfica encontrando un valor aproximado a 1,57% de salinidad (consultar sección 5.3.3.). Con el valor de la salinidad óptima se calculó el EACN para la olefina el cual fue de +8,69 (ver sección 5.3.1.7.).

El aumento de la salinidad óptima, en comparación con el anterior aceite, es consecuencia del incremento en dos átomos de carbono de la estructura de la olefina, lo cual incrementa la lipofilidad del aceite en el sistema. Por ende éste fenómeno favorece la disminución de la actividad del agua y por consecuencia, la afinidad del surfactante por la fase acuosa.

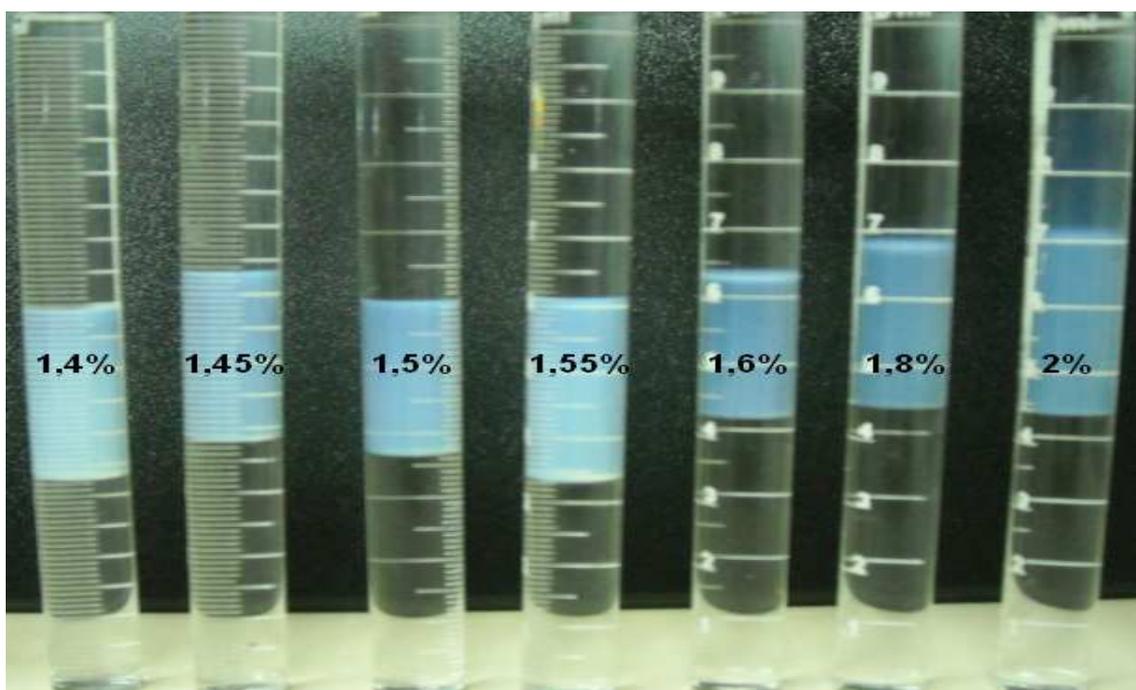


Figura 16. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C₁₀/1-pentanol.

Para el estudio de la olefina C₁₂ se realizó un barrido de salinidad en un intervalo de 0,5-3,5% y se localizó el trifásico a 2% de sal. Seguidamente se efectuó un ajuste en las cercanías del valor mencionado anteriormente, logrando encontrar el valor

de la formulación óptima para este sistema a 1,8% de sal. El valor del EACN para el aceite fue de +9,55 (verificar sección 5.3.1.8.).

El aumento de la hidrofobicidad del aceite caracterizado, debido a los cuatro enlaces $-\text{CH}_2-$ con respecto a la olefina C_8 , se evidenció en el incremento de la cantidad de sal necesaria para alcanzar la condición de su formulación óptima en este sistema. Es de gran importancia destacar que se observó un volumen apropiado en la fase intermedia de la formulación óptima, la cual fue de 2 mL. Condición que indica que existe una buena solubilización por medio del surfactante de las fases acuosa y orgánica en dicha zona.



Figura 17. Formulación óptima para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C_{12} /1-pentanol.

Se encontró el sistema trifásico a 4% de sal en el barrido de formulación efectuado para la olefina C_{14} y se realizó un ajuste en el barrido de salinidad a porcentajes cercanos al valor mencionado anteriormente, ubicando el valor de la formulación óptima a 3,2% de sal para el sistema caracterizado.

Se observó un notable aumento en la cantidad de sal necesaria para alcanzar la condición de su formulación óptima en este sistema, debido al incremento de la lipofilia del aceite, producto de la expansión de la cadena hidrocarbonada de la olefina en dos átomos de carbono, con respecto a la fase orgánica C_{12} . A su vez, se evidenció un bajo volumen de la fase de la microemulsión (concretamente 1,4 mL), característico esto de una baja capacidad de solubilización del tensoactivo para las fases agua y aceite en dicha zona. El valor del EACN para la olefina fue de +13,14 (ver sección 5.3.1.9.).



Figura 18. Formulación óptima para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C_{14} / 1-pentanol.

En la caracterización del sistema correspondiente a la olefina C_{16} , se efectuó un amplio barrido de salinidad en un intervalo de 0,5-6%, localizando sistemas trifásicos a 3 y 4% de sal; donde fue necesario realizar un ajuste en el barrido con la finalidad de ubicar la formulación óptima, encontrándose en 3,8% de sal.

El aumento en ocho unidades de enlaces $-CH_2-$ en comparación con la olefina C_8 , explica el porque se incrementa la cantidad de sal necesaria para alcanzar la

condición óptima en este sistema, ya que se esta aumentando el carácter lipofílico del aceite evaluado y por ende se esta disminuyendo la afinidad del surfactante por la fase agua.

Una vez encontrada la salinidad óptima, se procedió a determinar el valor del EACN para esta olefina, resultando ser +14,22 (consultar sección 5.3.1.10.). Con respecto a la solubilización del tensoactivo en la fase de la microemulsión debemos aclarar que no es del todo efectiva, ya que el volumen que se reporto fue de apenas 1 mL, indicativo esto de un bajo poder solubilizante del mismo para las fases.

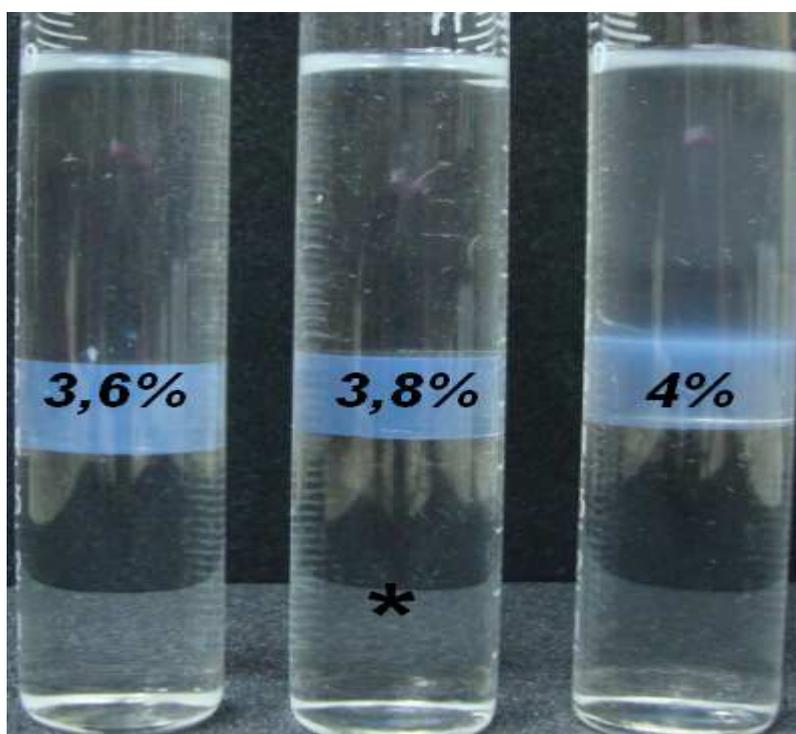


Figura 19. Comportamiento del sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C₁₆/1-pentanol.

Los valores del porcentaje de salinidad óptima, así como el volumen de la microemulsión y el EACN para cada barrido de referencia caracterizado se anexa en la siguiente tabla.

Tabla 6. Valores de porcentaje de salinidad óptima y EACN para cada barrido de las muestras de olefinas.

<i>Aceite</i>	<i>Salinidad Óptima (S*) / %</i>	<i>Volumen de la microemulsión (mL)</i>	<i>EACN</i>
Olefina C ₈	1,40	3,0	+7,98
Olefina C ₁₀	1,57	2,4	+8,69
Olefina C ₁₂	1,80	2,0	+9,55
Olefina C ₁₄	3,20	1,4	+13,14
Olefina C ₁₆	3,80	1,0	+14,22

En la Tabla 6, se puede observar que para la serie de olefinas estudiadas, a medida que se incrementa la longitud de la cadena hidrocarbonada de los alquenos, se provoca un aumento en la salinidad óptima para cada sistema. En consecuencia se observa un aumento en el valor del EACN para cada olefina estudiada.

De por sí, la disolución de un surfactante dentro de un aceite hace que intervengan dos fenómenos: la ruptura de enlaces alcano-alcano (A_{OO}) y la creación de los enlaces aceite-cadena hidrófoba del surfactante (A_{CO}). En una primera aproximación, la energía de aproximación de tipo London es proporcional a la cantidad de grupos metileno presentes dentro de las moléculas en interacción.

La energía perdida es por tanto proporcional al cuadrado del número de átomos de carbono del aceite, mientras que la energía ganada es proporcional al producto del número de átomos de carbono del aceite y el SACN, donde SACN es el número de carbonos de la cadena lipofílica del tensoactivo.

Entonces, para una serie de olefinas, donde aumenta la cadena de los átomos de carbono para un mismo surfactante, el primer término (A_{OO}) crece más rápidamente que el segundo (A_{CO}). Por ende el factor $A_{CO}-A_{OO}$ decrece al aumentar la cadena hidrocarbonada de las olefinas y a su vez disminuye la relación R de Winsor (ver apartado 2.1.6.2.3. y ecuación 13), conllevando esto al aumento del valor del EACN para la serie caracterizada.

Por lo tanto, y con el objeto de mantener esta última relación a un valor unitario que corresponde a la formulación óptima, se requiere disminuir las interacciones polares

(en el denominador de la ecuación del R de Winsor), lo que corresponde a un aumento de la salinidad. Con respecto a la disminución del volumen de la fase de la microemulsión al incrementarse el peso molecular del aceite, podemos citar que mientras más elevado sea el valor del EACN para la olefina, más baja va a ser la capacidad de solubilizar agua y aceite por parte del surfactante en dicha zona intermedia. Debido al incremento de la energía de autoasociación del alqueno (aumento notable de las interacciones A_{OO}).

Los valores de EACN obtenidos para la serie caracterizada muestran una tendencia lógica con el comportamiento teórico esperado, es decir un aumento de éste parámetro directamente proporcional con el tamaño del alqueno evaluado. Además, los valores obtenidos de EACN de cada olefina se encuentran por debajo del valor de ACN de los alcanos correspondientes. Esto pudiera ser explicado por la estructura del aceite estudiado, olefinas lineales.

En este caso la introducción de un doble enlace en la molécula produce una disminución del EACN, lo que se traduce en un aumento de la hidrofiliidad del aceite, esto es relativo al alcano correspondiente. Pero al cambiar de una olefina a otra por ejemplo desde C_8 a C_{10} , el incremento en la cadena lineal y aumento en número de átomos de carbono produce un aumento en la hidrofobicidad del sistema. El cambio en el EACN de un aceite por la introducción de un doble enlace, depende mucho de la estructura molecular del aceite.

Por ejemplo, en los triglicéridos la adición de dobles enlaces en una misma molécula incrementa el EACN (6). Los Autores plantean que la interacción entre el aceite y el surfactante se ve disminuida por el incremento en las insaturaciones. Se puede apreciar como una pérdida en la capacidad del empaque molecular. En consecuencia, los aceites triglicéridos se hacen más hidrofóbicos con el incremento en las insaturaciones.

Se puede observar que la variación entre el EACN de la olefina y el ACN correspondiente no es constante, por ejemplo 7,98 y 8 para C_8 ; 8,69 y 10 para C_{10} ; 9,65 y 12 para C_{12} ; etc. La explicación de este hecho pudiese radicar en las propiedades fisicoquímicas del surfactante empleado en los barridos de formulación. La pureza y

composición del SDBS influye de gran forma en la desviación de los EACN obtenidos de los esperados teóricamente para las 5 muestras analizadas.

Podemos observar, que en el sistema Surfactante/Agua/Aceite empleado, la olefina C_8 se comporta aproximadamente como su alcano homólogo, el octano. A su vez, éste aceite muestra una tendencia muy aproximada al del aceite α -pineno, el cual presenta un EACN de +7,5 (ver Tabla 1), a pesar que son 2 hidrocarburos de naturaleza y estructura diferente.

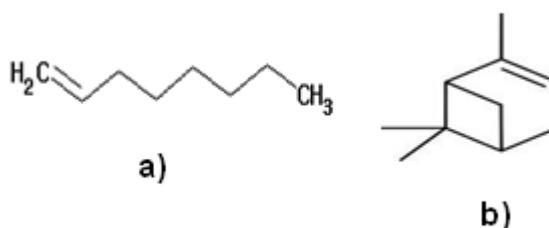


Figura 20. Estructura de 2 aceites: a) Olefina C_8 y b) α -pineno.

Tenemos que la olefina es un alqueno lineal de 8 átomos de carbono en su estructura, con un doble enlace en C_1 ; mientras que el α -pineno es un monoterpene bicyclico de estructura $C_{10}H_{16}$. Comparados con sus correspondientes alcanos lineales, octano y decano respectivamente, estos presentan valores de EACN inferiores.

Ya que, al presentar efectos en sus estructuras como: instauración en el caso del primero y bicyclos en el segundo, les confiere un aumento en su hidrofiliidad, lo cual se manifiesta en bajos EACN. La presencia de anillos aromáticos, ciclos, instauraciones y ramificaciones en la estructura de un aceite, contribuye en el descenso de su valor de EACN.

Se puede apreciar que la olefina C_{10} tiene un comportamiento muy similar al del aceite limoneno, cuyo EACN es de +12,2 (consultar Tabla 1), la olefina C_{12} arroja un número de alcano equivalente muy cercano al de alcano lineal decano (EACN= +10). Así como las olefinas C_{14} y C_{16} presentan valores de EACN próximos a los aceites tridecano (+13) y Gemsal 40 (+14,6), hidrocarburo saturado cuya cadena de átomos de carbonos esta en un intervalo de 15-19, respectivamente.



En las mismas condiciones de los sistemas Surfactante/Agua/Aceite aquí estudiadas, estos aceites pueden ser reemplazados o sustituidos por las olefinas caracterizadas, sin que se modifiquen o alteren las características interfaciales en la Formulación Fisicoquímica a la interfase del sistema a evaluar, ya que sus valores de EACN están muy cercanos entre si.

CAPITULO V

5.1. Conclusiones.

- Se determinó el valor del parámetro sigma (σ) para el surfactante SDBS mediante un barrido unidimensional de formulación, con la finalidad de caracterizar sus propiedades fisicoquímicas. El cual fue -1,24; éste se encontró dentro del rango reportado en la bibliografía.
- Se seleccionó el 1-pentanol como alcohol, porque para alcanzar la formulación óptima en los sistemas de referencia, contribuyó de gran manera la naturaleza lipofílica de éste.
- Se validó, mediante los barridos de referencia, el concepto del HLD. Ya que los EACN de los kerosenes aquí caracterizados, se ubicaron en el rango reportado por la bibliografía.
- Se verificó que el kerosene del Laboratorio de PHD presentó un mayor EACN que el de las Industrias Venoco, debido a su baja calidad de corte, mayor estado de oxidación y su mayor peso molecular.
- Se observó, para el sistema Surfactante/Agua/Aceite empleado aquí, una tendencia creciente del EACN directamente proporcional con el tamaño del alqueno evaluado.
- Se corroboró que al incrementarse el peso molecular la olefina, menor fue la capacidad del surfactante de solubilizar agua y aceite en la microemulsión, debido al aumento de la energía de autoasociación del alqueno.
- Se verificó que los valores de EACN obtenidos para cada olefina fueron inferiores al ACN del alcano lineal correspondiente, debido a que la introducción de un doble enlace en la molécula provoca un aumento en la hidrofílicidad del aceite.



- Se corroboró que la variación entre el EACN de la olefina evaluada y el ACN de su parafina equivalente no es constante. Éste comportamiento pudiese radicar en las propiedades fisicoquímicas del surfactante empleado en los barridos de formulación.

5.2. Referencias bibliográficas.

- (1) Anton de Salager, R.. (2005). Tensión Interfacial. Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela: Cuaderno FIRP S203-A. Pág.: 1-6.
- (2) Anton, R., Aderez, J. M., Bracho, C., Vejar, F. y Salager, J. L.. (2007) Practical Surfactant Mixing Rules based on the Attainment of Microemulsion Oil-Water Three-Phase Behavior Systems En Interfacial Processes, Phenomena and Molecular Aggregation. Narayanan R., Ed., Springer-Verlag. (Berlin – Heidelberg). En prensa.
- (3) Bouton, F., Durand, M., Nardello-Rataj, V., Serry, M. and Aubry, J. M.. (2008). Classification of terpene oils using the fish diagrams and the Equivalent Alkane Carbon (EACN) scale. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol. 338. Pág: 142-147.
- (4) Meyers, D.. (2006). Surfactant Science and Technology. United States of America. Wiley-Interscience. Third Edition. Pág: 280 y 281.
- (5) Nardello, V., Chailloux, N., Poprawski, J., Salager, J. L. and Aubry, J. M.. (2003). HLD concept as a tool for the characterization of cosmetic hydrocarbon oils. Polymer International. Vol. 52. Pág: 602-609.
- (6) Phan, T. T., Harwell, J. H. and Sabatini, D. A.. (2009). Effects of Triglyceride Molecular Structure on Optimum Formulation of Surfactant-Oil-Water Systems. Journal of Surfactant and Detergents. Vol. 13. Pág: 189-194.
- (7) Poprawski, J., Catte, M., Marquez, L., Marti, M. J., Salager, J. L. and Aubry, J. M.. (2003). Application of hydrophilic-lipophilic deviation formulation concept to microemulsions containing pine oil and nonionic surfactant. Polymer International. Vol. 52. Pág: 629-632.
- (8) Queste, S., Salager, J. L., Strey, R. and Aubry, J.M. (2006). The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 312. Pág: 98-107.
- (9) Rivas, H. y Gutierrez, X.. (1999) Surfactantes: comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera. Acta Científica Venezolana, Vol. 50. Pág: 56-65.



- (10) Robledo, A., Ruiz, G.. (1990). Microemulsiones: Estructuras y Aplicaciones. Ciudad de México. Revista Ciencia. Pág: 1-4.
- (11) Rosen, M., (2004). Surfactants and Interfacial Phenomena. United States of America. Wiley-Interscience. Third Edition. Pág: 317 y 318.
- (13) Salager, J. L.. (1992). El Mundo de los Surfactantes. Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela: Cuaderno FIRP S311-A. Pág:1-4.
- (12) Salager, J. L.. (1993). Surfactantes en solución acuosa. Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela: Cuaderno FIRP S201-A. Pág: 1-7.
- (14) Salager, J. L.. (1999). Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte A. Introducción y conceptos de formulación fisicoquímica. Versión # 2. Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela: Cuaderno FIRP S747-A. Pág: 7-11.
- (15) Salager, J. L.. (2002). Surfactantes: Tipos y usos. Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela: Cuaderno FIRP S300-A. Pág: 2,3 5-8 y 12-15.
- (16) Salager, J. L., Anton de Salager, R., Anderson, J. M. y Aubry, J. M.. (2007). Formulation des microémulsions par la méthode du HLD. En Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, Vol. J2, capítulo 157. Pág.: 1-20.
- (17) Salager, J. L. y Anton de Salager, R.. (1999) Ionic Microemulsions. Handbook of Microemulsion Science and Technology.. P Kumar and K.L. Mittal, eds, Capítulo 8. New York. Pág.: 247-281.
- (18) Salager, J. L., Anton de Salager, R., Forgiani, A. y Márquez, L.. Formulation of Microemulsions En Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives. C. Stubenrauch, Ed., Blackwell Publishing, Oxford-UK. En prensa.
- (19) Shad, D.. (1975) The World of Surface Science. Chemical Engineering Education. ChE – lecture. Pág: 14 - 24.
- (20) Tadros, T.. (2005). Applied Surfactants. Principles and Applications. United States of America. Wiley-VCH. Pág: 1-3, 6-8, 14 y 115-120.



(21) Velasquez, J. (2008). Caracterización y Estudio del Comportamiento de Fase de Surfactantes Estirados con Cabeza Polar de Sulfato de Sodio. Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela. Pág: 6-10, 15- 35, 42-44.

(22) www.Depa.pquim.unam.mx/tunda/Clasificatensoa.html "Tensoactivos". Consultada el día 5 de Mayo a las 5:30 PM.

5.3. Apéndice.

5.3.1. Cálculos típicos.

5.3.1.1. Cálculo del parámetro σ para el Dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS) a partir del sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/1-pentanol.

$$HLD = \sigma + \text{Ln } S^* - k \times \text{ACN} + t \times \Delta T + a \times A = 0$$

$$\sigma = k \times \text{ACN} - \text{Ln } S^* - t \times \Delta T - a \times A$$

$$\sigma = (0,16 \times 7) - \text{Ln } 1,2 - (-0,01 \times 2) - (1,1 \times 2)$$

$$\sigma = -1,24$$

5.3.1.2. Cálculo del ACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Heptano/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).

$$HLD = \sigma + \text{Ln } S^* - k \times \text{ACN} + t \times \Delta T + a \times A = 0$$

$$\text{ACN} = (\sigma + \text{Ln } S^* + t \times \Delta T + a \times A) / k$$

$$\text{ACN} = (-1,24 + \text{Ln } 12 - (0,01 \times 2) + (0,09 \times 2)) / 0,16$$

$$\text{ACN} = +9$$

5.3.1.3 Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio PHD)/Mezcla de alcoholes (70% 2-propanol y 30% 1-butanol).

$$\text{EACN} = (-1,24 + \text{Ln } 13 - (0,01 \times 2) + (0,09 \times 2)) / 0,16$$

$$\text{EACN} = +9$$

5.3.1.4. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio PHD)/1-pentanol.

$$\text{EACN} = (-1,24 + \text{Ln } 2,2 - (0,01 \times 2) + (1,1 \times 2)) / 0,16$$

$$\text{EACN} = +11$$

5.3.1.5. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Kerosene (Laboratorio Venoco)/1-pentanol.

$$\text{EACN} = (-1,24 + \text{Ln } 1,6 - (0,01 \times 2) + (1,1 \times 2)) / 0,16$$

$$\text{EACN} = +9$$

5.3.1.6. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C₈/1-pentanol.

$$EACN = (-1,24 + \text{Ln } 1,4 - (0,01 \times 2) + (1,1 \times 2)) / 0,16$$

$$EACN = +7,98$$

5.3.1.7. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C₁₀/1-pentanol.

$$EACN = (-1,24 + \text{Ln } 1,57 - (0,01 \times 2) + (1,1 \times 2)) / 0,16$$

$$EACN = +8,69$$

5.3.1.8. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C₁₂/1-pentanol.

$$EACN = (-1,24 + \text{Ln } 1,8 - (0,01 \times 2) + (1,1 \times 2)) / 0,16$$

$$EACN = +9,55$$

5.3.1.9. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C₁₄/1-pentanol.

$$EACN = (-1,24 + \text{Ln } 3,2 - (0,01 \times 2) + (1,1 \times 2)) / 0,16$$

$$EACN = +13,14$$

5.3.1.10. Cálculo del EACN para el sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C₁₆/1-pentanol.

$$EACN = (-1,24 + \text{Ln } 3,8 - (0,01 \times 2) + (1,1 \times 2)) / 0,16$$

$$EACN = +14,22$$

5.3.2. Método alternativo para el cálculo de ACN o EACN de un aceite a partir de 2 sistemas.

Sistema 1: SDBS/Agua/NaCl/Heptano/1-pentanol

$$HLD_1 = \sigma + \text{Ln } S_1^* - k \times ACN_1 + t \times \Delta T + a \times A = 0$$

Donde: $ACN_1 = 7$ y $S_1^* = 1,2\%$

Sistema 2: SDBS/Agua/NaCl/Aceite/1-pentanol

$$HLD_2 = \sigma + \text{Ln } S_2^* - k \times \text{ACN}_2 + t \times \Delta T + a \times A = 0$$

Donde: los términos σ , $t \times \Delta T$ y $a \times A$ se anulan en ambos sistemas

$$\text{Haciendo: } \text{Ln } S_1^* - k \times \text{ACN}_1 = \text{Ln } S_2^* - k \times \text{ACN}_2$$

$$\text{Quedándonos que: } \text{ACN}_2 = \text{ACN}_1 + (\text{Ln } (S_1^*/S_2^*)) / k$$

NOTA: ACN_2 es equivalente a EACN_2 si éste parámetro es desconocido para un aceite no lineal.

5.3.3. Método gráfico para la determinación de la formulación óptima del sistema SDBS/Agua/NaCl/Olefina C₁₀/ 1-pentanol.

