

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESARROLLO DE UN PROTOCOLO PARA LA PREPARACIÓN DE EMULSIONES ESTABLES Y REPRODUCIBLES DE AGUA EN ACEITE

TUTORES: Prof. Carlos Morales

Profa. Nólides Guzmán

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Guerra G., María D.

Para optar al Título
de Ingeniero Químico

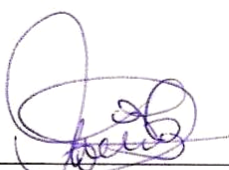
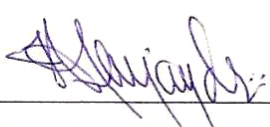
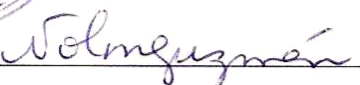
Caracas, 2006

Caracas, noviembre de 2006

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller María D. Guerra G., titulado:

“Desarrollo de un protocolo para la preparación de emulsiones estables y reproducibles de agua en aceite”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por la autora, lo declaran APROBADO.

 _____ Prof. Francisco Yáñez (Jurado)	 _____ Prof. José Hernández (Jurado)
	
 _____ Prof. Carlos Morales (Tutor)	 _____ Profa. Nólides Guzmán (Co-Tutora)

*Dedico este trabajo con
gran amor a mis padres, a
mi hermano y en especial
a mi abuela Hilda.*

AGRADECIMIENTOS

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela que durante cinco años cobijó mis conocimientos y me brindó todo lo que hoy día me hace Ingeniero del país y para este país.

A mi tutor Carlos Morales quien con gran esfuerzo y dedicación supo llevar y orientar la ejecución de este Trabajo, muy a pesar de las dificultades y sobre todo de la distancia. Agradezco su soporte académico siempre disponible y al alcance. Agradezco su apoyo emocional en todo momento.

A mi tutora Nólides Guzmán que con su dedicación y ayuda hizo posible que este Trabajo se entregue con gran detalle y presentación. Agradezco su cariño y apoyo siempre al alcance.

Al grupo de Tesistas del Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV. Agradezco a Armando De Almeida, Neliana Rodríguez, Litkalina Zavarce, Joel Bauer, Joaquín Aguilar y Víctor Rivero por sus recomendaciones siempre bien recibidas y por el apoyo emocional que me hizo sentir siempre animada a concluir este proyecto con la mayor dedicación. Agradezco a Yumaiti Ortega por su orientación sobre el manejo y utilización del material del laboratorio. Agradezco a Vanessa Sepúlveda por sus comentarios apropiados que me orientaron en la búsqueda de información.

Al Sr. Armando del Laboratorio de Operaciones Unitarias, quien con gran dedicación se encargó de la ejecución de algunos instrumentos necesarios para la ejecución de las experiencias del Trabajo. Al Sr. José Ravelo quien con su apoyo desinteresado hizo posible la obtención del surfactante más importante y clave en este Trabajo.

A mis padres y hermano quienes con su cariño mantuvieron siempre en mí la ilusión de llenarlos de alegría con un proyecto de provecho, culminado con mucha satisfacción.

Guerra G., María D.

DESARROLLO DE UN PROTOCOLO PARA LA PREPARACIÓN DE EMULSIONES ESTABLES Y REPRODUCIBLES DE AGUA EN ACEITE

Tutores: Prof. Carlos Morales y Profa. Nólides Guzmán.

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
Año 2006, 158 p.**

Palabras Claves: Emulsiones W/O, surfactantes, balance hidrofílico – lipofílico.

Resumen: Las emulsiones generalmente son preparadas con fines específicos en las industrias de alimentos, bebidas, pinturas, entre otras. Por otro lado, las emulsiones sintéticas tienen una importante aplicación en el estudio de la desestabilización de emulsiones de agua – crudo, ya que permiten comprender el mecanismo de separación con miras a recuperar el crudo.

Este trabajo tuvo como finalidad desarrollar un protocolo para la preparación de emulsiones estables y reproducibles de agua en aceite. Para alcanzar este objetivo se realizó la revisión bibliográfica sobre los antecedentes de la preparación de emulsiones de agua en aceite, así como de los fundamentos teóricos de la formulación.

La metodología experimental realizada consistió en una serie de pruebas en las que se prepararon emulsiones con los surfactantes no-iónicos Monooleato de Sorbitano (Span 80) y Nonil Fenol Etoxilado de cuatro moles de Óxido de Etileno (Arkopal N40), con la finalidad de evaluar el efecto sobre la estabilidad de la composición de surfactante en el rango de 0,5 – 10% v/v, de la fracción de agua en el rango de 0,25 – 0,75 v/v, del balance hidrofílico – lipofílico (HLB) en el rango de 4,5 – 6,5, del contenido de alcohol en el rango de 2 – 4%, de la salinidad en el rango de 4 – 16 g/dL, de la velocidad de agitación en el rango de 6100 – 13400 rpm y del tiempo de agitación en el rango de 5 – 20 minutos. También se evaluó el efecto del mezclado intermitente a velocidad constante y velocidad variable, así como el efecto de la cantidad de emulsión preparada en el rango de 50 – 500 mL. Finalmente, se prepararon emulsiones con el surfactante iónico Dodecil Sulfonato de Sodio para evaluar el efecto de la salinidad en la estabilidad de dichas emulsiones.

Para la preparación de las emulsiones se utilizó principalmente agua destilada y parafina líquida como fase orgánica. Para el estudio del efecto del contenido de alcohol en la estabilidad de las emulsiones se utilizó Octanol como co-surfactante y para el estudio del efecto de la salinidad, se empleó Cloruro de Sodio.

Las emulsiones con surfactante no-iónico se prepararon añadiendo la parafina líquida y luego los surfactantes homogenizando la mezcla. Se agregó el agua poco a poco para garantizar la formación de emulsiones de agua en aceite. En las emulsiones en las que se utilizó el co-surfactante, éste se agregó luego de los surfactantes y en las

emulsiones en las que se evaluó el efecto de la salinidad, la sal se disolvió en el agua previamente a la agregación de esta fase.

La agitación de las emulsiones se llevó a cabo con un mezclador manual a una velocidad de agitación de 13400 rpm durante 5 minutos. Una vez preparadas las emulsiones, se colocaron en tubos de ensayo y se dejaron en reposo con la finalidad de cuantificar diariamente, durante un mes, el volumen de fases separado, tanto de agua como de parafina. De esta manera, el porcentaje de volumen separado se tomó como una medida de la estabilidad.

Un barrido preliminar de composición de surfactante no-iónico (Span 80 y Arkopal N40) permitió determinar que el contenido de emulsificante favorable para la obtención de emulsiones estables debe estar entre 1,5 y 2,0%. Los barridos del balance hidrofílico – lipofílico, ratificaron que a un HLB igual a 5,5 se alcanza una mayor estabilidad de emulsiones del tipo W/O.

Las experiencias realizadas con Octanol no arrojaron resultados satisfactorios, por lo que no se recomienda la utilización de este alcohol como co-surfactante.

El estudio de la salinidad de la fase acuosa en las emulsiones permitió determinar que un contenido de sal entre 4 y 8 g/dL mejora la estabilidad de la emulsión; sin embargo, ésta no mejora considerablemente respecto a una emulsión sin sal.

Respecto a los factores fluomecánicos, la estabilidad de las emulsiones se ve favorecida a una velocidad de agitación continua entre los 6100 y 9500 rpm, con tiempos de agitación entre 5 y 10 minutos. Se determinó que para el sistema de agitación empleado la cantidad óptima de emulsión a preparar es 250 mL.

No se obtuvieron resultados satisfactorios en cuanto a la estabilidad de las emulsiones con el surfactante iónico, ya que una vez preparadas las emulsiones, éstas se separaron.

A partir de los resultados obtenidos se determinaron las emulsiones más estables con fracciones volumétricas de agua de 0,25; 0,50 y 0,75. Se validó la reproducibilidad de dichas emulsiones y, finalmente, se redactó el protocolo para la preparación de emulsiones estables y reproducibles.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xvi
NOMENCLATURA.....	xviii
 CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	 1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
OBJETIVOS.....	2
OBJETIVO GENERAL.....	2
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
ANTECEDENTES.....	3
 CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	 8
EMULSIONES.....	8
DEFINICIÓN.....	8
TIPOS DE EMULSIONES.....	9
Emulsiones simples.....	9
Emulsiones múltiples.....	9
COMPOSICIÓN DE LAS EMULSIONES.....	10
PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES.....	11
Conductividad.....	11
Viscosidad.....	12
Tamaño de gotas.....	14
Tensión interfacial.....	16
Estabilidad.....	16

MEDICIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES.....	19
Determinación del tipo de emulsión.....	19
Medición de la viscosidad.....	20
Determinación de la distribución de tamaño de gotas.....	21
COMPONENTES DE UNA EMULSIÓN.....	22
FASE ORGÁNICA.....	22
SURFACTANTE.....	22
Clasificación.....	23
<i>Surfactantes aniónicos</i>	23
<i>Surfactantes catiónicos</i>	24
<i>Surfactantes no-iónicos</i>	24
<i>Otros surfactantes</i>	24
Mezcla de surfactantes.....	25
Co-SURFACTANTE.....	26
FORMULACIÓN DE EMULSIONES.....	26
VARIABLES DE COMPOSICIÓN.....	27
VARIABLES DE FORMULACIÓN.....	27
Número de carbonos del n-alcano (ACN).....	28
Balance hidrofílico – lipofílico (HLB).....	29
Efecto del alcohol.....	31
Relación R de Winsor.....	31
FACTORES FLUOMECÁNICOS.....	35
Formas de adición del agente emulsificante.....	36
Tipos de agitación.....	37
Aparatos para la emulsificación.....	37
DIFERENCIA DE AFINIDAD DEL SURFACTANTE (SAD).....	38
MAPAS DE FORMULACIÓN.....	40
RELACIÓN ENTRE LA FORMULACIÓN Y LAS PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES.....	42

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	46
PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES.....	47
PROTOCOLO DE PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES CON SURFACTANTE NO- IÓNICO.....	48
PROTOCOLO DE PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES CON SURFACTANTE IÓNICO.....	49
PRUEBA PRELIMINAR: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE SURFACTANTE EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	49
PRUEBA 1: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE AGUA Y DEL BALANCE HIDROFÍLICO – LIPOFÍLICO EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	51
PRUEBA 2A: EFECTO DEL CONTENIDO DE ALCOHOL Y DEL BALANCE HIDROFÍLICO – LIPOFÍLICO EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	53
PRUEBA 2B: EFECTO DEL CONTENIDO DE ALCOHOL Y DE LA COMPOSICIÓN DE AGUA EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	54
PRUEBA 3: EFECTO DE LA SALINIDAD EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	55
PRUEBA 4A: EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	56
PRUEBA 4B: EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACIÓN EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	57
PRUEBA 4C: EFECTO DEL MEZCLADO INTERMITENTE A VELOCIDAD CONSTANTE Y VARIABLE EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	58
PRUEBA 4D: EFECTO DE LA CANTIDAD DE MUESTRA A PREPARAR EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	59
PRUEBA 5: COMPARACIÓN CON UN SURFACTANTE DE DISTINTA	

NATURALEZA.....	60
DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS EMUSIONES.....	61
TIPO DE EMULSIÓN.....	61
DENSIDAD.....	62
VISCOSIDAD.....	62
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	63
PRUEBA PRELIMINAR: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE SURFACTANTE EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	64
PRUEBA 1: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE AGUA Y DEL BALANCE HIDROFÍLICO – LIPOFÍLICO EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	65
PRUEBA 2A: EFECTO DEL CONTENIDO DE ALCOHOL Y DEL BALANCE HIDROFÍLICO – LIPOFÍLICO EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	69
PRUEBA 2B: EFECTO DEL CONTENIDO DE ALCOHOL Y DE LA COMPOSICIÓN DE AGUA EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	73
PRUEBA 3: EFECTO DE LA SALINIDAD EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	75
PRUEBA 4A: EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	76
PRUEBA 4B: EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACIÓN EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	77
PRUEBA 4C: EFECTO DEL MEZCLADO INTERMITENTE A VELOCIDAD CONSTANTE Y VARIABLE EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	79
PRUEBA 4D: EFECTO DE LA CANTIDAD DE MUESTRA A PREPARAR EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN.....	80

PRUEBA 5: COMPARACIÓN CON UN SURFACTANTE DE DISTINTA NATURALEZA.....	82
VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DEL GRADIENTE DE DEFORMACIÓN.....	83
PROTOCOLO PARA LA PREPARACIÓN DE EMULSIONES ESTABLES Y REPRODUCIBLES DE AGUA EN ACEITE.....	86
VALIDACIÓN DEL PROTOCOLO PARA LA PREPARACIÓN DE EMULSIONES ESTABLES Y REPRODUCIBLES DE AGUA EN ACEITE.....	88
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	91
CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES.....	93
CAPÍTULO VII. GLOSARIO.....	94
CAPÍTULO VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
CAPÍTULO IX. ANEXOS.....	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Tipos de emulsiones	10
Figura 2	Comportamiento general de la conductividad de las emulsiones	12
Figura 3	Tipos de distribución de tamaño de gotas	15
Figura 4	Fuerzas que actúan en la interfase entre dos líquidos	16
Figura 5	Fracción de volumen coalescido en función del tiempo	17
Figura 6	Viscosímetro Brookfield	20
Figura 7	Representación de la estructura molecular de un surfactante	22
Figura 8	Estructura molecular del Dodecil Sulfonato de Sodio	23
Figura 9	Estructura molecular del Monooleato de Sorbitano	24
Figura 10	HLB requerido para emulsiones W/O y O/W	30
Figura 11	Interacciones intermoleculares cerca de la interfase de acuerdo a Winsor	32
Figura 12	Comportamiento de fase de los sistemas surfactante – aceite – agua en relación con la R de Winsor	33
Figura 13	Relación entre la R de Winsor, SAD y la formulación	39
Figura 14	Mapa de formulación – composición	40
Figura 15	Mapa de estabilidad	41
Figura 16	Variación de las propiedades de las emulsiones a lo largo de un barrido de formulación	43
Figura 17	Mezclador manual BRAUN MR 5550	47
Figura 18	Emulsiones en tubos de ensayo en reposo en una gradilla	47
Figura 19	Componentes principales de las emulsiones preparadas con surfactantes no-iónicos	48
Figura 20	Determinación del tipo de emulsión, gotas de emulsión en agua	61
Figura 21	Emulsiones del barrido de porcentaje de surfactante a los 30 días de la preparación	64

Figura 22	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de porcentaje de surfactante en función del tiempo [25°C, 1 atm]	65
Figura 23	Emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,25 a los 30 días de la preparación	66
Figura 24	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB a una fracción volumétrica de agua igual a 0,25 en función del tiempo [25°C, 1 atm]	66
Figura 25	Emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,50 a los 30 días de la preparación	67
Figura 26	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB a una fracción volumétrica de agua igual a 0,50 en función del tiempo [25°C, 1 atm]	68
Figura 27	Emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,75 a los 30 días de la preparación	68
Figura 28	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB a una fracción volumétrica de agua igual a 0,75 en función del tiempo [25°C, 1 atm]	69
Figura 29	Emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol igual a 2% a los 30 días de la preparación	70
Figura 30	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol del 2% en función del tiempo [25°C, 1 atm]	70
Figura 31	Emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol igual a 4% a los 30 días de la preparación	71
Figura 32	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol del 4% en función del tiempo [25°C, 1 atm]	72
Figura 33	Fracción de volumen separado de emulsiones con diferentes contenidos de alcohol para un HLB igual a 5,5 [25°C, 1 atm]	72
Figura 34	Emulsiones del barrido de contenido de alcohol para diferentes	73

	fracciones volumétricas de agua a los 30 días de la preparación	
Figura 35	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol en función del tiempo [25°C, 1 atm] (a) para una fracción volumétrica de agua de 0,25 (b) para una fracción volumétrica de agua de 0,50 y (c) para una fracción volumétrica de agua de 0,75	74
Figura 36	Emulsiones del barrido de salinidad a los 30 días de la preparación	75
Figura 37	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de salinidad en función del tiempo [25°C, 1 atm]	76
Figura 38	Emulsiones del barrido de velocidad de agitación a los 30 días de la preparación	76
Figura 39	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de velocidad de agitación en función del tiempo [25°C, 1 atm]	77
Figura 40	Emulsiones del barrido de tiempo de agitación a los 30 días de la preparación	78
Figura 41	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de tiempo de agitación en función del tiempo [25°C, 1 atm]	78
Figura 42	Emulsiones obtenidas a partir de diferentes tipos de agitación a los 30 días de la preparación	79
Figura 43	Fracción de volumen separado de las emulsiones obtenidas a partir de diferentes tipos de agitación en función del tiempo [25°C, 1 atm]	80
Figura 44	Emulsiones del barrido de cantidad de muestra a los 30 días de la preparación	80
Figura 45	Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de cantidad de muestra en función del tiempo [25°C, 1 atm]	81
Figura 46	Emulsiones con surfactante iónico que conforman el barrido de salinidad para una fracción volumétrica de 0,25	82
Figura 47	Emulsiones con surfactante iónico que conforman el barrido de salinidad para una fracción volumétrica de 0,50	83
Figura 48	Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones	84

	con diferentes valores de fracción volumétrica de agua en el intervalo (0,25 – 0,50) para un HLB de 5,5 y sin alcohol	
Figura 49	Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones con diferentes valores de fracción volumétrica de agua en el intervalo (0,50 – 0,75) para un HLB de 5,5 y sin alcohol	84
Figura 50	Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones con diferentes contenidos de alcohol para un HLB de 5,5 y una fracción volumétrica de agua de 0,50	85
Figura 51	Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones con diferentes contenidos de alcohol para un HLB de 5,5 y una fracción volumétrica de agua de 0,50	86
Figura 52	Porcentaje de volumen separado promedio de las emulsiones con una fracción volumétrica de agua de 0,25	89
Figura 53	Porcentaje de volumen separado promedio de las emulsiones con una fracción volumétrica de agua de 0,50	89
Figura 54	Porcentaje de volumen separado promedio de las emulsiones con una fracción volumétrica de agua de 0,75	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Condiciones favorables para obtener emulsiones W/O y O/W	28
Tabla 2	Rangos de HLB y su aplicación	30
Tabla 3	Efecto de las variables de formulación sobre el comportamiento de fases	35
Tabla 4	Velocidad de agregación del agua según la fracción volumétrica de agua para emulsiones de 100 mL	49
Tabla 5	Rango y valores estudiados del barrido de porcentaje de surfactante	50
Tabla 6	Parámetros del barrido de porcentaje de surfactante	50
Tabla 7	HLB de los surfactantes no-iónicos utilizados	50
Tabla 8	Fracciones másicas de los surfactantes no-iónicos para un HLB igual a 5,5	51
Tabla 9	Rango y valores estudiados de los barridos de composición de agua y HLB	51
Tabla 10	Parámetros de los barridos de composición de agua y HLB	52
Tabla 11	Fracciones másicas de los surfactantes no-iónicos para el barrido de HLB	52
Tabla 12	Rango y valores estudiados de los barridos de contenido de alcohol y HLB	53
Tabla 13	Parámetros de los barridos de contenido de alcohol y HLB	53
Tabla 14	Rango y valores estudiados de los barridos de contenido de alcohol y composición de agua	54
Tabla 15	Parámetros de los barridos de contenido de alcohol y composición de agua	55
Tabla 16	Rango y valores estudiados del barrido de salinidad	55
Tabla 17	Parámetros del barrido de salinidad	56
Tabla 18	Rango y valores estudiados del barrido de velocidad de agitación	56

Tabla 19	Parámetros del barrido de velocidad de agitación	57
Tabla 20	Rango y valores estudiados del barrido de tiempo de agitación	57
Tabla 21	Parámetros del barrido de tiempo de agitación	58
Tabla 22	Parámetros de la emulsión obtenida con mezclado intermitente a velocidad constante	58
Tabla 23	Parámetros de la emulsión obtenida con mezclado intermitente a velocidad variable	59
Tabla 24	Características de la emulsión preparada en diferentes cantidades	60
Tabla 25	Rango y valores estudiados de los barridos de composición de agua y salinidad	60
Tabla 26	Parámetros de los barridos de composición de agua y salinidad	61
Tabla 27	Volumen de parafina y agua según la fracción volumétrica de agua para emulsiones de 250 mL	87
Tabla 28	Volumen de los surfactantes Span 80 y Arkopal N40 según la fracción volumétrica de agua para emulsiones de 250 mL	87
Tabla 29	Velocidad de agregación del agua según la fracción volumétrica de agua para emulsiones de 250 mL	88
Tabla 30	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de porcentaje de surfactante	101
Tabla 31	Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de porcentaje de surfactante	102
Tabla 32	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,25	103
Tabla 33	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,50	104
Tabla 34	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,75	105

Tabla 35	Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de HLB para diferentes fracciones volumétricas de agua	106
Tabla 36	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol del 2%.	107
Tabla 37	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol del 4%.	108
Tabla 38	Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de HLB para diferentes contenidos de alcohol.	109
Tabla 39	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol para una fracción volumétrica de agua igual a 0,25	110
Tabla 40	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol para una fracción volumétrica de agua igual a 0,50	111
Tabla 41	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol para una fracción volumétrica de agua igual a 0,75	112
Tabla 42	Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol para diferentes fracciones volumétricas de agua	113
Tabla 43	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de salinidad	114
Tabla 44	Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de salinidad	115
Tabla 45	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de velocidad de agitación	116
Tabla 46	Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de velocidad de agitación	117

Tabla 47	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de tiempo de agitación	118
Tabla 48	Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de tiempo de agitación	119
Tabla 49	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones obtenidas a partir de diferentes tipos de agitación	120
Tabla 50	Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones obtenidas a partir de diferentes tipos de agitación	121
Tabla 51	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de cantidad de emulsión	122
Tabla 52	Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de cantidad de emulsión	123
Tabla 53	Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones en un barrido de fracción volumétrica de agua	124
Tabla 54	Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones en un barrido de contenido de alcohol	124
Tabla 55	Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones en un barrido de salinidad	124
Tabla 56	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones de la validación con una fracción volumétrica de agua de 0,25	125
Tabla 57	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones de la validación con una fracción volumétrica de agua de 0,50	126
Tabla 58	Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones de la validación con una fracción volumétrica de agua de 0,75	127

NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades SI
A_{co}	Interacción entre el surfactante y el aceite	-
A_{cw}	Interacción entre el surfactante y la fase acuosa	-
A_{HH}	Interacción entre cabezas hidrofílicas del surfactante	-
A_{LL}	Interacción entre colas lipofílicas del surfactante	-
A_{oo}	Interacción aceite – aceite	-
A_{ww}	Interacción agua – agua	-
a_T, c_T	Constantes de la temperatura	K^{-1}
b	Constante de salinidad según el tipo de electrolito	Adimensional
du / dy	Gradiente de deformación o cizallamiento	s^{-1}
$f(A)$	Función que depende del tipo de alcohol	Adimensional
$f(x)$	Función que representa los efectos sobre la viscosidad	Adimensional
HLB_i	Balance hidrofílico – lipofílico de la especie i	Adimensional
HLB_M	Balance hidrofílico – lipofílico de la mezcla	Adimensional
PM_{OE}	Peso molecular de la cadena polióxido de etileno	g/mol
PM_T	Peso molecular total	g/mol
R	Relación de Winsor	Adimensional
RT	Producto de la constante de gas ideal y la temperatura	J/mol
S	Salinidad de la fase acuosa	% p/p
t	Estabilidad	-
V	Volumen de la emulsión	mL

Símbolo	Definición	Unidades
V_c	Volumen coalescido	mL
V_s	Volumen de las fases separado	mL
x_i	Fracción ponderada de la especie i	Adimensional
α, σ, K, k	Parámetros que se relacionan con la cadena lipofílica del surfactante	Adimensional
ΔT	Diferencia de temperatura del sistema referido a la temperatura ambiente	K
Φ	Tamaño de gota	μm
γ	Tensión interfacial	dina/cm
η	Viscosidad dinámica de una emulsión	mPa.s
η_o	Viscosidad de la fase externa	mPa.s
κ	Conductividad de una emulsión	S/cm
κ_o	Conductividad de la fase orgánica	S/cm
μ_o^*	Potencial químico estándar del surfactante en el aceite	J/mol
μ_w^*	Potencial químico estándar del surfactante en el agua	J/mol
Π_i	Propiedad correspondiente a la especie i	-
Π_M	Propiedad promedio de la mezcla	-
τ	Esfuerzo de corte	mPa
ϕ	Fracción volumétrica de la fase acuosa	Adimensional
$\phi(A)$	Función que depende de la concentración de alcohol	Adimensional

Abreviatura	Definición	Unidades
<i>ACN</i>	Número de carbonos del n-alcano (<i>Alkane Carbon Number</i>)	Adimensional
<i>CMC</i>	Concentración Micelar Crítica	-
<i>EACN</i>	Número de carbonos del n-alcano equivalente (<i>Equivalent Alkane Carbon Number</i>)	Adimensional
<i>EON</i>	Número de óxidos de etileno (<i>Ethylene Oxide Number</i>)	Adimensional
<i>HLB</i>	Balance hidrofílico – lipofílico (<i>Hydrophilic – Lipophilic Balance</i>)	Adimensional
<i>O</i>	Oil (fase oleica)	-
<i>SAD</i>	Diferencia de afinidad del surfactante (<i>Surfactant Affinity Difference</i>)	J/mol
<i>W</i>	Water (fase acuosa)	-
<i>% Surf.</i>	Porcentaje de surfactante	-

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En esta sección se plantea brevemente el problema que justifica la realización de este trabajo, así como los objetivos que encaminan y limitan el desarrollo del mismo. También se presentan reseñas de estudios realizados con anterioridad que incluyen aspectos sobre la formulación de emulsiones que son relevantes para este trabajo.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las emulsiones de agua en crudo han representado un problema que se hace evidente durante la extracción, tratamiento y transporte del petróleo. Más grave aún es el problema que constituyen las fosas de producción ubicadas en el oriente y occidente del país, las cuales están formadas por grandes cantidades de crudo y agua, químicos, sedimentos sólidos y desperdicios. Estas fosas están constituidas por emulsiones de agua en crudo muy estables y casi siempre muy distintas en composición incluso de un punto a otro en una misma fosa, debido a que el material acumulado en cada fosa procede de diversas fuentes y de diversas épocas. Estas emulsiones deben ser entonces desestabilizadas y rotas para obtener el crudo y el agua de forma separada y reutilizable. Las fosas de producción representan un problema ambiental, que de resolverse podría implicar un beneficio económico debido al aprovechamiento del crudo.

La desestabilización de emulsiones de agua en crudo ha sido sujeta a muchos estudios con miras a recuperar el crudo. En la mayoría de estos estudios se hace necesaria la preparación de emulsiones limpias que simulen en cierta forma el comportamiento y las propiedades de las emulsiones originales. Por esta razón, es de

vital importancia la preparación de emulsiones estables y que éstas puedan ser reproducidas, a fin de realizar los estudios de estabilidad a una determinada emulsión, sin que la formulación de la misma sea una variable que pueda afectar la validez de los resultados obtenidos en cuanto a la desestabilización.

De esta manera, el presente trabajo tiene como finalidad diseñar un procedimiento para la preparación de emulsiones de agua en aceite estables y que permita a su vez que éstas se puedan reproducir. Este trabajo forma parte del proyecto de investigación doctoral del Profesor Carlos Morales en la Universidad Técnica de Cottbus en Alemania, en cooperación con la Universidad Central de Venezuela.

OBJETIVOS

A continuación se presentan los objetivos del trabajo que dan una idea general de la orientación del mismo.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un protocolo para la preparación de emulsiones estables y reproducibles de agua en aceite.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Hacer la revisión bibliográfica sobre los antecedentes de la preparación de emulsiones de agua en aceite, así como de los fundamentos teóricos de la formulación.
- Determinar las variables de formulación y composición a tomar en cuenta en la preparación de las emulsiones.

- Recopilar y poner a punto el material experimental para la preparación de emulsiones.
- Determinar las condiciones experimentales bajo las cuales es posible obtener emulsiones estables.
- Validar la reproducibilidad en la preparación de dichas emulsiones.

ANTECEDENTES

A continuación se presentan algunos trabajos de interés sobre el estudio de la estabilidad de emulsiones de agua en aceite, los cuales aportan información relacionada con la formulación, y aunque no tienen la misma finalidad que esta investigación, dan una idea del protocolo de preparación de emulsiones que sirve como referencia para este trabajo.

Kallevik y col. (2000) analizaron el contenido de asfaltenos y resinas en solución mediante el uso de espectroscopía en el rango de 1100 – 2250 nm, junto con una técnica de regresión de variable – latente. Está demostrado que esta técnica es capaz de determinar la cantidad de estos componentes individualmente. Las emulsiones se hicieron a partir de los componentes separados: asfaltenos y resinas provenientes de crudo. Éstas fueron preparadas añadiendo 40% p/p de agua (3,5% p/p NaCl) a 60% p/p de aceite (incluyendo asfaltenos y resinas), seguidamente fueron mezcladas a 2400 rpm (Silverson Laboratory Mixer Emulsifier Model STD 1) durante 2 minutos.

Midttun y col. (2000) investigaron el efecto de las resinas de crudo con varios caracteres polares en la estabilidad de emulsiones modelo de agua en aceite conteniendo asfaltenos. Se utilizó una fracción de asfaltenos y cuatro fracciones diferentes de resinas provenientes de un crudo europeo. Para el estudio se prepararon emulsiones con una concentración de surfactante (asfaltenos + resinas) igual a 2% p/p

de la fase oleosa. La proporción más baja de asfaltenos/resinas escogida fue de 1:3, lo que corresponde a 1,5% p/p como la máxima concentración de resinas y 0,5% p/p como la mínima concentración de asfaltenos. La fase oleosa contenía 20% p/p de tolueno y 80% p/p de decano previo a la adición del surfactante. Con lo anterior se prepararon las mezclas y se dejaron durante la noche. Al día siguiente se agregó el agua (30% del peso total de la muestra) teniendo disuelto 3,5% p/p de NaCl y se realizó la emulsificación a 3000 rpm durante 5 minutos. Se ha encontrado que las resinas con diferentes caracteres polares tienen diferentes efectos en la estabilidad de una emulsión.

Song y col. (2000) investigaron el método de la proporción turbidimétrica para la evaluación de la estabilidad de emulsiones de agua en aceite. La pendiente de la proporción turbidimétrica en función del tiempo fue tomada como un índice de estabilidad: a mayor pendiente, se considera menos estable el sistema. Utilizando esta técnica se probaron varios factores que afectan la estabilidad de las emulsiones como el HLB del emulsificante y las cantidades de emulsificante y agua. Para el estudio fue necesaria la preparación de emulsiones donde la fase oleosa utilizada fue diesel (compuesto de una mezcla de hidrocarburos $C_{12} - C_{20}$). Este aceite no contenía aditivos y se empleó agua desionizada. Se utilizaron los emulsificadores Monooleato de Sorbitano (Span 80) y Monooleato de Sorbitano Polióxido de Etileno (Tween 80). Las emulsiones se prepararon disolviendo el Span 80 en la fase oleosa y mezclando muy bien mientras se añadía lentamente el agua mezclada con Tween 80. Se utilizó un homogenizador de laboratorio (Heidolph DIAX 900) a 10000 rpm durante 8 minutos.

Pekdemir y col. (2003) estudiaron las características de la emulsificación y la subsecuente separación de emulsiones de agua en crudo utilizando crudo proveniente de Norsk Hydro en Noruega. En particular, fueron considerados los efectos de altas presiones, dióxido de carbono y campo eléctrico en la demulsificación de emulsiones de agua en crudo. Emulsiones preliminares fueron preparadas en tubos de ensayo

graduados de vidrio de 25 mL, mediante la utilización de un generador vortex con miras a determinar la estabilidad de las emulsiones con varios volúmenes de fase dispersa. En estas pruebas se varió el tipo y la concentración de surfactantes sintéticos así como la composición de las fases agua y aceite. Se utilizaron surfactantes sintéticos no-iónicos: Monooleato de Sorbitano (Span 80) y Monolaurato de Sorbitano (Span 20), y aniónicos: Dioctil Sulfosuccinato de Sodio (Acrosol-OT, AOT).

Jiao y Burgess (2003) realizaron un estudio para determinar la velocidad de maduración de Ostwald en emulsiones de agua en aceite y evaluar la aplicación de la teoría de Lifshitz, Slyozov y Wagner (LSW) a las mismas. Las emulsiones fueron preparadas mezclando las fases de agua e hidrocarburos que contenían Span 83 (Sesquioleato de Sorbitano) con un agitador magnético a 600 rpm, para formar emulsiones con grandes diámetros de gota. Estas emulsiones fueron posteriormente homogenizadas con un homogenizador Polytron a 6000 rpm durante 10 minutos para producir emulsiones coloidales con tamaños de gota promedio por debajo de 300 nm. Todas las emulsiones fueron preparadas con una fracción volumétrica de agua fija e igual a 0,005. La concentración de Span 83 en estas emulsiones fue variada desde $1,8 \times 10^{-4}$ hasta $1,8 \times 10^{-2}$ M.

Sztukowski y col. (2003) evaluaron la configuración de asfaltenos en la interfase agua – aceite a partir de una combinación de masa molar, tensión interfacial, distribución de tamaño de gota y mediciones gravimétricas de emulsiones compuestas de asfaltenos, tolueno, heptano y agua. Una cantidad determinada de asfaltenos fue disuelta en tolueno, después el heptano fue añadido para completar una relación volumétrica de 25:75 heptano/tolueno. Dicha relación fue escogida para obtener emulsiones estables y para garantizar que los asfaltenos solubilizaran. Agua en 40% v/v fue añadida gota a gota a la fase hidrocarburo mientras la mezcla era homogeneizada a 18000 rpm en un homogenizador de tipo CAT-520D durante 5 minutos. La emulsión se mantuvo conformada durante 1,5 horas, tiempo después del

cual la fase continua estaría conformada solamente por asfaltenos disueltos en heptano – tolueno separada de una fase de emulsión concentrada.

Novales y col. (2003) presentaron un instrumento de video para el rápido y no invasivo monitoreo de la desestabilización de sistemas dispersos como emulsiones y suspensiones, fenómeno que está asociado a la separación gravitacional y la variación del tamaño de partícula. Con la finalidad de realizar pruebas con el instrumento de video, se prepararon emulsiones del tipo aceite en agua y agua en aceite. Estas últimas fueron preparadas con 20% v/v de agua y con Span 80 (Monooleato de Sorbitano). El agua fue añadida gota por gota al n-hexadecano conteniendo 2,5 g/L de Span 80. Las emulsiones fueron obtenidas usando una batidora (Polytron PT-MR 3000) a 8000 rpm durante 5 minutos.

Xia y col. (2004) presentaron datos experimentales para demostrar la influencia de asfaltenos y resinas en la estabilidad y demulsificación de emulsiones. Se encontró que la estabilidad de la emulsión está relacionada con las concentraciones de asfaltenos y resinas en el crudo y el estado de dispersión de los asfaltenos y resinas (molecular vs. coloidal) fue crítica para la resistencia y rigidez de las películas interfaciales y, por lo tanto, para la estabilidad de las emulsiones. Las emulsiones fueron preparadas en un tubo de ensayo de 10 mL utilizando 1,5 mL de agua destilada, 3,5 mL de kerosén de avión y asfaltenos o resinas. La concentración de asfaltenos varió desde 0,3 hasta 0,9% p/p y la concentración de resina varió desde 1,0 hasta 4,0% p/p. Las fases fueron mezcladas 200 veces mediante movimientos manuales a una frecuencia aproximada de 2 s^{-1} .

Gamal y col. (2005) estudiaron el efecto del agua en las propiedades fisicoquímicas y en la estabilidad de emulsiones de agua en aceite conteniendo asfaltenos. Para ello se prepararon cinco emulsiones con diferentes fracciones de agua entre 10 y 50% p/p y con una proporción constante de asfaltenos igual a 0,2% p/p. La mezcla fue preparada mezclando los asfaltenos con diesel y un agente emulsificante

(Triton X-100; Iso-Otilfenoxi Polietoxi Etanol); conteniendo 100 mg/25 mL, entonces se adicionó el agua desionizada a la mezcla a una velocidad de 1 mL/min con un agitador mecánico a 500 rpm y a temperatura ambiente.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta sección se presenta el fundamento teórico referido a las emulsiones y su formulación. Toda esta información sustenta la metodología experimental y pretende respaldar las observaciones realizadas durante las experiencias.

EMULSIONES

En la naturaleza se encuentran emulsiones como la leche y el látex; sin embargo, generalmente éstas son preparadas con un propósito determinado. Las emulsiones tienen muchas aplicaciones domésticas e industriales, como en el acondicionamiento de alimentos y bebidas, en la fabricación de pinturas, productos farmacéuticos y cosméticos (Salager, 1999a).

DEFINICIÓN

Las emulsiones son dispersiones de gotas de un líquido en otro con el cual es inmisible (Becher, 1965), que presentan cierta estabilidad que inhibe la coalescencia de las gotas entre sí y que viene dada por la presencia de una pequeña cantidad de una sustancia llamada **surfactante** (Salager, 1999a). La fase que está presente en las emulsiones en forma de finas gotas se llama **fase dispersa** o **interna**, mientras que la fase que conforma el medio en el cual las gotas están dispersas recibe el nombre de **fase continua** o **externa** (Becher, 1965).

TIPOS DE EMULSIONES

Para nombrar las emulsiones se utiliza la nomenclatura anglosajona con la cual los dos líquidos inmiscibles se denominan **W** (Water: agua) y **O** (Oil: aceite). La nomenclatura representa la fase polar y la fase no-polar, respectivamente. El uso de la simbología inglesa se debe a que en castellano ambas palabras empiezan por la misma letra (Salager, 1999a). De acuerdo a la distribución de las fases en el sistema, las emulsiones pueden ser simples o múltiples.

Emulsiones simples

Las emulsiones simples son sistemas líquido – líquido en los cuales una fase está dispersa en otra (Salager, 1999a). La distinción entre los tipos de emulsiones simples consiste en determinar cuál componente representa la fase continua y cuál representa la fase dispersa (Becher, 1965). Estas emulsiones se llaman **O/W** (Oil in Water) cuando se trata de gotas de aceite dispersas en agua y **W/O** (Water in Oil) cuando se trata de gotas de agua dispersas en aceite (Salager, 1999a).

Emulsiones múltiples

Las emulsiones múltiples son sistemas líquido – líquido dispersos en los cuales la fase interna es una emulsión. Este tipo de emulsiones contienen dos fases, pero una porción de la fase externa está dispersa en forma de pequeñísimas gotas dentro de las gotas de la fase interna. Las emulsiones múltiples se llaman **W/O/W** cuando se trata de gotas de agua dispersas en gotas más grandes de aceite que a su vez están dispersas en agua, y se llaman **O/W/O** cuando se trata de gotas de aceite dispersas en gotas más grandes de agua que a su vez están dispersas en aceite (Salager, 1999a). En la Figura 1 se muestran los esquemas de los diferentes tipos de emulsiones.

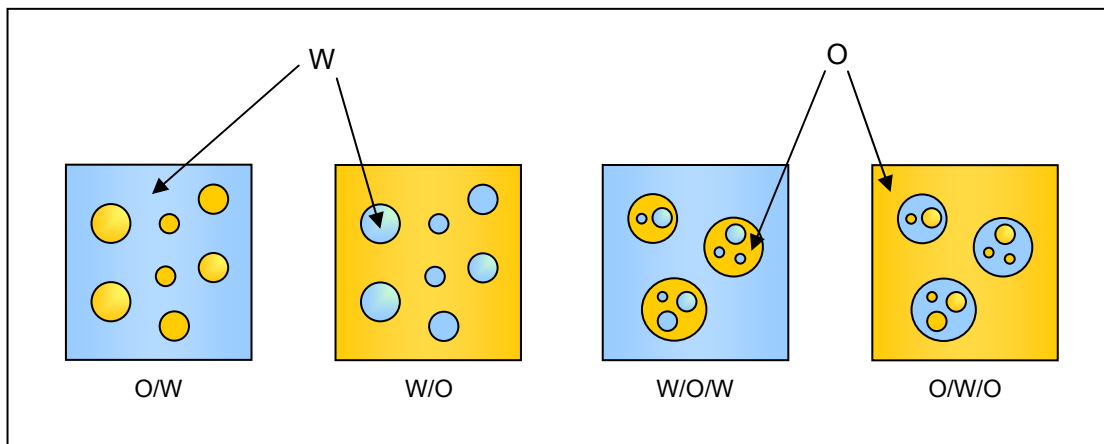


Figura 1: Tipos de emulsiones (Salager, 1999b)

COMPOSICIÓN DE LAS EMULSIONES (Salager, 1999b)

Las cantidades de la fase dispersa y de la fase continua influyen notablemente sobre las propiedades de las emulsiones. Debajo del 20% v/v de fase interna se tienen emulsiones de bajo contenido de fase interna, en las cuales se puede considerar que hay poca interacción de las gotas entre sí, lo que permite modelar ciertos comportamientos. Por otro lado, entre el 60-70% v/v de fase interna se tienen emulsiones de alto contenido de fase interna, en las cuales las interacciones entre gotas dominan los efectos. Por encima del 75% v/v, las gotas están literalmente en contacto y la emulsión se torna muy viscosa.

En la práctica se observan dos límites para la concentración del surfactante. Por debajo de una concentración mínima del orden de algunos miles de ppm (0,1% por ejemplo), el emulsionante no es suficiente para estabilizar la emulsión. Por otro lado, por encima de algunos porcientos (5% por ejemplo), no mejora la estabilidad aumentando la concentración del surfactante. En las aplicaciones prácticas se encuentra una concentración de emulsionante en el rango 0,2-3,0%. Por razones de eficiencia y de costo se usa generalmente un emulsionante compuesto de una mezcla de varios surfactantes.

PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

Las propiedades de una emulsión dependen en buena parte de su composición y del modo como fue preparada. Estas propiedades físicas representan además las más importantes consideraciones que gobiernan la estabilidad del sistema (Becher, 1965).

Conductividad (Salager, 1999b)

La conductividad es la conductancia de un cubo de solución de arista igual a una unidad. Generalmente se expresa en unidades de Siemens por cm (S/cm).

Una solución salina al 1% p/p de cloruro de sodio posee una conductividad del orden de 0,01 S/cm ó 10 mS/cm, mientras que la conductividad de las sustancias aceitosas u orgánicas es del orden de algunos μ S/cm. De esta manera, las conductividades de las dos fases que conforman una emulsión son muy diferentes, puesto que la fase acuosa contiene siempre algo de electrolito disuelto.

Por otra parte, la conductividad de una emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que es esta fase la que va a transportar las cargas. En efecto, la fase discontinua no tiene continuidad entre los electrodos. Por lo tanto, emulsiones en las que el agua es la fase continua se espera que presenten una alta conductividad, mientras que emulsiones en las que el aceite representa la fase continua se espera que presenten una baja o ninguna conductividad (Becher, 1965), tal como se observa en la Figura 2. Estas características permiten deducir inmediatamente el tipo de una emulsión de un dato de conductividad aún bastante aproximado.

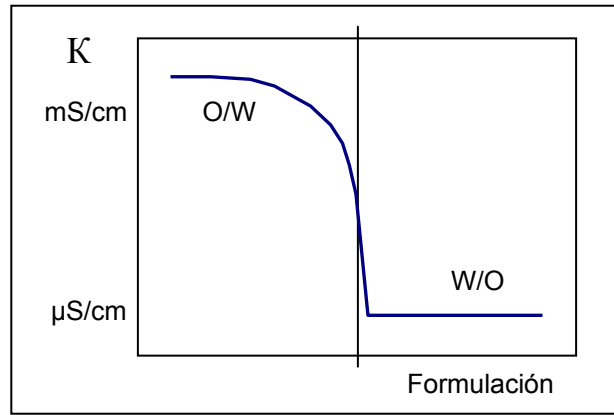


Figura 2: Comportamiento general de la conductividad de las emulsiones (Salager, 1999c)

Para determinar la conductividad de emulsiones W/O se ha propuesto la siguiente expresión:

$$\kappa = \kappa_o \frac{(1 + \phi)(2 + \phi)}{(1 - \phi)(2 - \phi)} \quad (1)$$

Viscosidad

La viscosidad es la propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a desplazarse (Salager, 1999b). La resistencia a fluir de las emulsiones es probablemente una de las más importantes propiedades desde el punto de vista práctico y teórico. Desde el punto de vista práctico, surgen consideraciones a partir del hecho que una emulsión será comercializada solamente a una viscosidad específica. Desde el punto de vista teórico, las mediciones de viscosidad son capaces de dar información considerable sobre la estructura de las emulsiones y son a menudo una pista sobre la estabilidad (Becher, 1965).

La viscosidad se define como el esfuerzo ejercido a través de un área cuando hay un gradiente de velocidad unitario normal al área (Becher, 1965). De esta manera:

$$\tau = \eta \frac{du}{dy} \quad (2)$$

Si existe una relación lineal entre el esfuerzo y el gradiente de deformación o cizallamiento, se dice que el fluido es **newtoniano**; éste es el caso de la mayoría de los fluidos simples (Salager, 1999b). En otras palabras, la constante de viscosidad es independiente del gradiente de velocidad (Becher, 1965) y se conoce como viscosidad dinámica (USC, 2006). Sin embargo, para la mayoría de las emulsiones lo anterior no se cumple, siendo η una función del gradiente de velocidad (Becher, 1965). Así se comportan los fluidos **no-newtonianos**, los cuales se clasifican en plásticos, pseudo-plásticos, dilatantes, tixotrópicos e irreversibles dependiendo del tipo de función que presenten entre el esfuerzo y el cizallamiento (USC, 2006). Debe acotarse el caso particular de los fluidos no-newtonianos llamados plásticos de Bingham, los cuales presentan una relación lineal entre el esfuerzo y el cizallamiento, pero desplazado.

La viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores, algunos con carácter físico y otros de tipo fisicoquímico (Salager, 1999b). Sherman (1955, c.p. Becher, 1965) enumeró seis factores que pueden afectar las propiedades reológicas de una emulsión:

- Viscosidad de la fase externa.
- Fracción volumétrica de la fase dispersa.
- Viscosidad de la fase interna.
- Naturaleza del agente emulsificante y la película interfacial formada en la interfase.
- Efectos electroviscosos.
- Distribución del tamaño de gotas.

Todos los modelos teóricos o empíricos indican una relación de proporcionalidad entre la viscosidad de la emulsión y la viscosidad de la fase externa que contiene generalmente el surfactante. Tal relación es obvia a bajo contenido de fase interna, como se muestra (Salager, 1999b):

$$\eta = \eta_o f(x) \quad (3)$$

Sin embargo, a alto contenido de fase interna (por encima del 70%) es probable que la relación anterior no sea válida por dos razones: por una parte, la estructura de la fase externa es extremadamente fraccionada y no puede responder a los esfuerzos de manera normal y, por la otra, el sistema es altamente no-newtoniano y, por lo tanto, se mide sólo una viscosidad aparente promedio que varía con el cizallamiento (Salager, 1999b).

El tamaño de gotas y la distribución de tamaño de gotas tienen una influencia sobre la viscosidad de las emulsiones. Se ha observado que cuando menor es el tamaño de gota, mayor es la viscosidad y cuando más amplia es la distribución de tamaño de gota, menor es la viscosidad (Salager, 1999b).

Tamaño de gotas

Generalmente, la fase interna de una emulsión está dispersa en gotas de un diámetro mayor que 0,1 μm . A menudo, el tamaño de gotas de una emulsión se representa como un intervalo, lo que implica que incluso en una emulsión simple el diámetro de las gotas no es uniforme (Becher, 1965).

Una distribución de tamaño de gotas con un máximo en un diámetro pequeño y con dicho máximo claramente definido, aparentemente representa una situación de máxima estabilidad. Por lo tanto, cambios en la curva de distribución de tamaño de

gotas en función del tiempo, una distribución difusa y con un máximo en diámetros grandes son una medida de la inestabilidad de una emulsión (Becher, 1965).

A menudo se habla de diámetro promedio de gotas; sin embargo, las propiedades de la emulsión, en particular su viscosidad, no dependen sólo del diámetro promedio y la única forma de describir la geometría de una emulsión es por su distribución de tamaño de gotas (Salager, 1999b).

Dependiendo de la forma como la emulsión es preparada, particularmente de las condiciones mecánicas con las cuales se han producido las gotas, la emulsión puede contener gotas de tamaños similares o muy diferentes, con la variedad asociada a una distribución estadística. La Figura 3 presenta el aspecto de distribuciones de tamaño de gotas típicas, las cuales pueden ser **monodispersa** o **polidispersa**, **simétrica** o **asimétrica**, **unimodal** o **bimodal** (Salager y col., 2001).

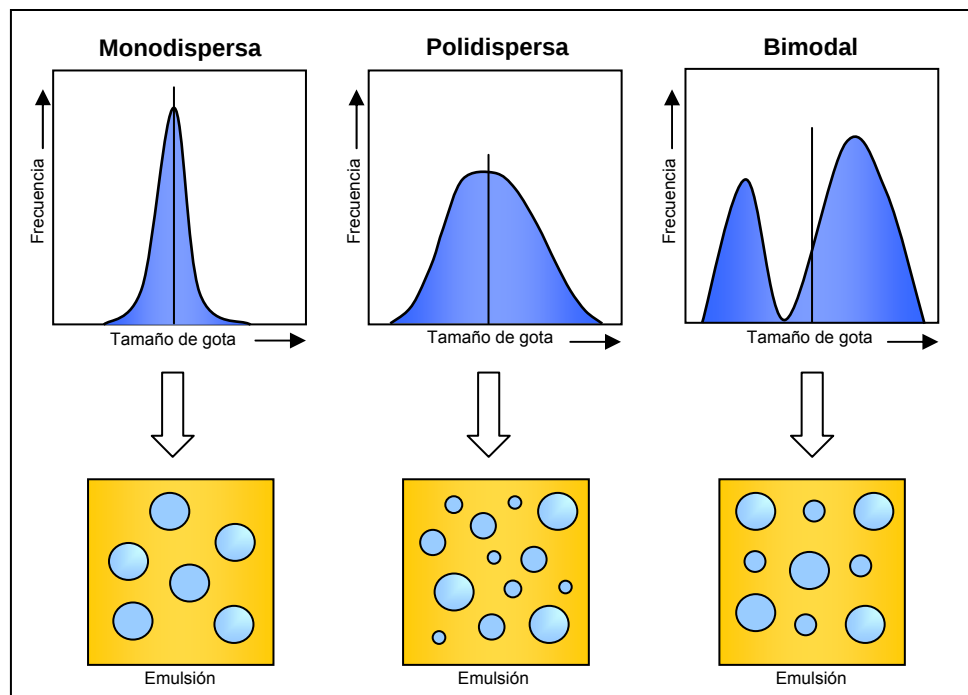


Figura 3: Tipos de distribución de tamaño de gotas (Alayón, 2006; Salager y col., 2001)

Tensión interfacial (Antón, 1992)

Cuando se ponen 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 dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos.

Además, se tendrán también interacciones de tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión en la interfase (tensión interfacial) tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos. La unidad normalmente empleada para la tensión interfacial es dina/cm. En la Figura 4 se esquematizan las fuerzas que actúan en la interfase de dos líquidos.

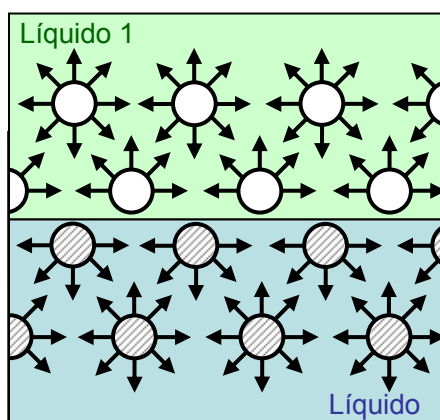


Figura 4: Fuerzas que actúan en la interfase entre dos líquidos

Estabilidad (Salager, 1999b)

La noción de estabilidad es relativa, pero se refiere a una casi ausencia de cambios durante un período de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años.

Por definición, una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable y tarde o temprano debe separarse en dos fases. Es relativamente fácil determinar cuando una emulsión se ha roto, pero es difícil definir experimentalmente un valor de la estabilidad. La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de gota con el tiempo.

La estabilidad de una emulsión se relaciona generalmente con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada). Se ha demostrado recientemente que estos criterios dan resultados satisfactorios cuando se interpretan de forma adecuada. La Figura 5 indica el comportamiento general de la fracción de volumen coalescido en función del tiempo.

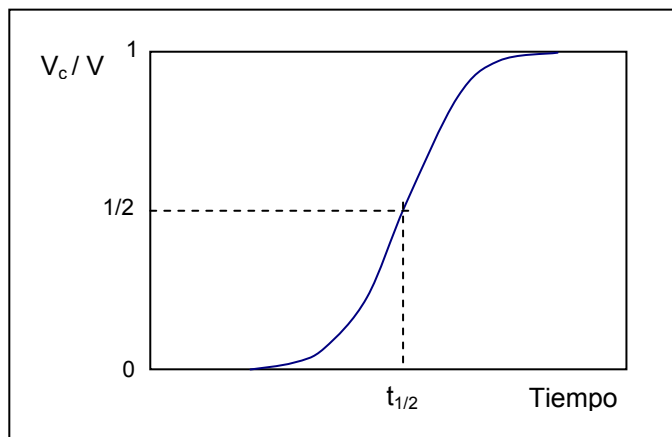


Figura 5: Fracción de volumen coalescido en función del tiempo (Salager, 1999b)

En esta Figura se observa que durante un cierto periodo inicial no se separa ningún volumen; este periodo corresponde a la sedimentación de gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada en la cual las gotas no tienen contacto entre sí y están separadas por una película delgada de fase externa, donde la

interacción entre las interfases empieza a jugar un papel importante y puede producir un efecto notable de retardo. Cuando las películas alcanzan un espesor del orden de 200Å son susceptibles de romperse, lo que provoca la coalescencia de las gotas y la formación de un volumen separado. Esta etapa corresponde a la parte ascendente de la curva, cuya forma sigmoide puede interpretarse como la función acumulativa de una distribución normal o log-normal, lo que no es de extrañar por el carácter aleatorio del proceso de ruptura.

Con el fin de cuantificar la estabilidad con un valor numérico, se ha propuesto usar el tiempo requerido para que coalesca la mitad (u otra fracción) del volumen de fase interna; por ejemplo, el tiempo en el cual $V_c / V = 1/2$.

Cuando se habla de estabilidad es importante resaltar el papel de los surfactantes cuya misión es, por una parte, facilitar la extensión de la interfase durante el proceso de emulsificación y, por otra, estabilizar la emulsión retardando la coalescencia de las gotas de la fase dispersa (Marfisi, 2004). La presencia de surfactante en la emulsión es lo que permite controlar los diferentes fenómenos involucrados en la etapa de drenaje y floculación, cuya escala de tiempo puede variar de una fracción de segundo a varios años.

La adsorción del surfactante en la interfase, particularmente los surfactantes de alto peso molecular, puede resultar en un efecto de repulsión estérico. Este efecto depende, por supuesto, del tamaño del grupo que produce la interacción y de la densidad de adsorción interfacial. Dependiendo si la presencia de surfactante aumenta las repulsiones electrostática y estérica o las reduce, se tenderá a estabilizar o a desestabilizar la emulsión. La mezcla de surfactantes por grupos estéricos de tamaño variable, tiende a aumentar el alcance del efecto estérico y a menudo tiende a aumentar la estabilidad también.

MEDICIÓN DE LAS PROPIEDADES DE UNA EMULSIÓN

Con la finalidad de caracterizar y cuantificar en cierta forma la estabilidad de las emulsiones, es de gran importancia determinar con métodos precisos las propiedades de las mismas.

Determinación del tipo de emulsión (Becher, 1965)

Existen varios métodos a través de los cuales se puede determinar el tipo de una emulsión. Hauser y Lynn (1940, c.p. Becher, 1965) enumeraron cinco métodos: el de conductividad, el de dilución de fase, el de solubilidad de una tinta, el de mojado de papel y el de fluorescencia.

El método de conductividad parte del hecho que la mayoría de los aceites son pobres conductores, mientras que los sistemas acuosos generalmente son buenos conductores. Una medición sencilla de la conductividad permitirá determinar la fase continua de la emulsión.

El método de dilución de fase parte del hecho que una emulsión se diluye fácilmente en el líquido que constituye la fase continua. La prueba se lleva a cabo colocando dos gotas (separadas entre sí) de la emulsión en un portaobjetos de vidrio o en la depresión de un plato. Una gota de cada uno de los componentes se añade a cada una de las gotas y se remueve ligeramente. El componente que se mezcla fácilmente con la emulsión es considerado la fase continua de la emulsión.

El método de solubilidad de una tinta consiste en utilizar un colorante soluble en un componente e insoluble en el otro, el cual se añade a la emulsión y se agita la mezcla. Si el colorante se extiende en toda la emulsión, la fase en la cual el colorante es soluble es la fase continua; si el color aparece en forma de gotas, la fase en la cual el colorante es soluble es la fase dispersa.

Medición de la viscosidad

Green y Melsheimer (1944, c.p. Becher, 1965) listaron los métodos más comunes utilizados para la medición de la viscosidad de líquidos y de fluidos plásticos. Entre ellos destacan los métodos rotacionales y los métodos con tubos capilares (Becher, 1965).

Los métodos clásicos de rotación dependen de las mediciones del esfuerzo entre dos cilindros rotacionales coaxiales (Becher, 1965). El viscosímetro Brookfield, que se muestra en la Figura 6, es de tipo rotacional.



Figura 6: Viscosímetro Brookfield (Brookfield, 2006)

Este viscosímetro mide el esfuerzo cortante en un eje rotacional, a una velocidad constante mientras está sumergido en la muestra. El grado de retraso del eje es indicado en un disco rotacional. Esta lectura multiplicada por un factor de conversión basado en el tamaño del eje y de la velocidad de rotación, reporta un valor de viscosidad en centipoise. Mediante medidas a diferentes velocidades rotacionales, se obtiene una indicación del grado de tixotropía de la muestra (Composite, 2006).

Determinación de la distribución de tamaño de gotas

Se puede determinar la distribución de tamaño de gotas de una emulsión por varios métodos experimentales, basados en fenómenos físicos. Se pueden clasificar por un lado, en métodos globales que se basan en una propiedad promedio del sistema, tal como su superficie o su reflectancia y que, por lo tanto, dan sólo un diámetro equivalente y, por otro lado, en métodos individuales que consideran las propiedades a la escala de la gota y que mediante un análisis estadístico, llevan a la distribución de tamaños (Salager, 1999b).

Los métodos individuales pueden subdividirse de acuerdo con los fenómenos involucrados: microscopía y análisis de imagen, dispersión de radiación, difracción de radiación, propiedades eléctricas y movimiento relativo gota-fase externa (Salager, 1999b).

La observación directa o la fotografía en microscopía óptica es el método más simple y el único que puede considerarse como absoluto; permite al operador pronunciar un juicio subjetivo acerca del tamaño o de la forma de las gotas (Salager, 1999b).

El microscopio es un instrumento óptico destinado a observar una imagen aumentada de objetos minúsculos o detalles muy pequeños de los mismos, la combinación de sus lentes produce el efecto de que lo que se observa aparezca con dimensiones extraordinariamente aumentadas, haciéndose perceptible lo que no lo es a simple vista (Padrón y Zúñiga, 2005).

COMPONENTES DE UNA EMULSIÓN

Es importante estudiar las características y propiedades particulares de los componentes de las emulsiones, en particular de la fase orgánica y de los surfactantes, con la finalidad de entender el comportamiento de los mismos en el sistema.

FASE ORGÁNICA

La fase orgánica de una emulsión generalmente está constituida por **parafinas** que son mezclas de hidrocarburos de 10-16 átomos de carbono y que con frecuencia están formadas por 10 hidrocarburos diferentes. Las parafinas tienen un punto de ebullición entre 140-320 °C y tienen una densidad relativa de 0,78-0,83 (Chemicaland21, 2006).

SURFACTANTE

Un surfactante es una sustancia química cuya estructura molecular le confiere una doble afinidad, constituida por una parte polar (**hidrofílica**) y otra no-polar (**lipofílica**), y que a su vez le otorga actividad interfacial, absorbiéndose a una interfase líquido – líquido en forma orientada, disminuyendo así la tensión interfacial (Marfisi, 2004). En la Figura 7 se muestra la representación usual de la estructura molecular de un surfactante, apreciándose la doble afinidad polar y no-polar.

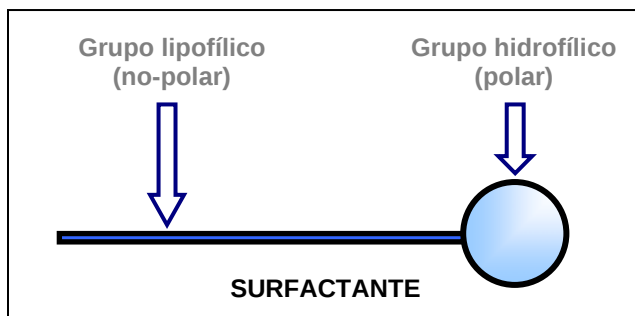


Figura 7: Representación de la estructura molecular de un surfactante (Alayón, 2006)

Entre las propiedades más importantes de los surfactantes están el carácter **anfífilo**, es decir, afinidad por las sustancias polares y no-polares; la capacidad de ubicarse en una interfase según el fenómeno de **absorción** y la capacidad de **asociación** entre sí para formar micelas, estructuras de 10 a 100 Å de tamaño (Marfisi, 2004).

Clasificación

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a su tipo de molécula (Salager y Fernández, 2004), más particularmente según su ionización en fase acuosa (Marfisi, 2004). De esta manera, los surfactantes pueden ser básicamente **iónicos** (aniónicos y catiónicos) y **no-iónicos**.

Surfactantes aniónicos

Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los surfactantes de mayor producción: detergentes como alquilbenceno sulfonatos, jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el laurel éster sulfato, etc (Salager y Fernández, 2004). En la Figura 8 se muestra la estructura molecular del Dodecil Sulfonato de Sodio.

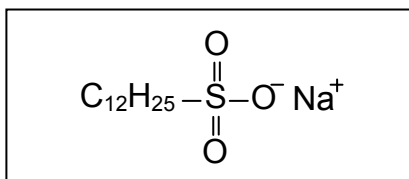


Figura 8: Estructura molecular del Dodecil Sulfonato de Sodio

Surfactantes catiónicos

Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un catión anfífilo y un anión generalmente de tipo halogenado. Estos surfactantes se usan solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce ventajas como en enjuagues o emulsiones asfálticas. En la mayoría de los casos corresponden a un grupo amonio cuaternario (Salager y Fernández, 2004).

Surfactantes no-iónicos

En solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrofílica está formado por grupos polares no ionizados como: alcohol, tiol, éter o éster. Una gran parte de estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados (lavaplatos, champús) (Salager y Fernández, 2004). En la Figura 9 se muestra la estructura molecular del Monooleato de Sorbitano.

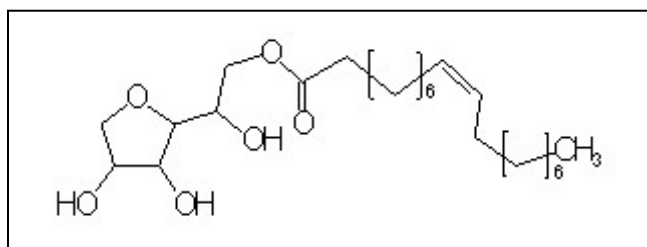


Figura 9: Estructura molecular del Monooleato de Sorbitano (Merck, 2006a)

Otros surfactantes

La combinación en la misma molécula de un grupo con tendencia aniónica y de un grupo con tendencia catiónica produce un surfactante **anfotérico**, como por ejemplo los aminoácidos, las botainas o los fosfolípidos. Según el pH del medio una de las dos disociaciones prevalece. Este tipo de surfactantes se usa sólo en casos particulares debido a su alto costo (Salager y Fernández, 2004).

Otros tipos de surfactantes que se producen en menor escala son los **siliconados**, los **fluorados** y los **poliméricos** (Marfisi, 2004).

Mezcla de surfactantes (Antón, 1993)

Los sistemas que se utilizan en la práctica contienen casi siempre mezclas de surfactantes debido a que o bien es obligado utilizar mezclas, o bien se escogen mezclas con un cierto propósito.

La utilización de mezclas puede obedecer a una escogencia deliberada, por ejemplo, con el fin de obtener una propiedad intermedia entre la de los dos componentes. En general, se trata de la misma propiedad con diferentes grados de intensidad, como es el caso de la mezcla de surfactantes donde se calcula la hidrofiliicidad por la regla del HLB.

Se obtendrán buenas mezclas a partir de sistemas que se comportan como soluciones ideales, en las cuales los componentes son independientes y sus efectos aditivos. Es en general el caso de mezclas de moléculas de surfactantes. Al contrario cuando las moléculas de una mezcla son diferentes, las desviaciones al comportamiento ideal serán más importantes.

Se llama mezcla ideal de surfactantes a aquella en donde la propiedad fisicoquímica buscada varía linealmente con la composición, como se muestra:

$$\Pi_M = \sum x_i \Pi_i \quad (4)$$

La ecuación anterior es análoga a la regla que permite calcular el HLB de una mezcla (Alayón, 2006):

$$HLB_M = \sum x_i HLB_i \quad (5)$$

CO-SURFACTANTE

Por razones prácticas, los surfactantes se usan a menudo junto con un alcohol, sea por el papel físico de éste o bien por su influencia fisicoquímica. Todos los alcoholes tienden a reducir la concentración micelar crítica (CMC). Sin embargo, su influencia depende, por una parte, del tipo de alcohol (peso molecular y ramificación) y por otra parte, de su concentración; es decir, que depende de sus características como co-surfactante (Salager, 1993).

Los alcoholes son moléculas de doble afinidad que pueden absorberse en la interfase dependiendo de la longitud de su cadena hidrocarbonada (Marfisi, 2004).

Desde el punto de vista fisicoquímico, el alcohol debe absorberse más rápido cuando hay un balance entre el grupo OH y la cola hidrocarbonada, lo cual acelera la disminución de la tensión interfacial. Por esta razón, el iso-propanol es menos efectivo que el n-propanol y esencialmente soluble en el agua. A medida que aumenta la cadena hidrocarbonada del alcohol, éste se adsorbe menos, como el n-decanol y, su efecto es el de quedarse en el aceite (Marfisi, 2004).

FORMULACIÓN DE EMULSIONES

Se llama formulación fisicoquímica a un conjunto de variables que definen la naturaleza de las sustancias utilizadas en la preparación de las emulsiones (agua, aceite, surfactante y otros), así como las variables de estado temperatura y presión (Salager, 1999b).

Lograr una combinación de propiedades definidas a priori es a veces difícil, puesto que las propiedades no son siempre independientes entre sí. Las propiedades deseadas en una emulsión se obtienen mediante el ajuste o la manipulación de las variables disponibles, éstas son las de formulación (referidas a la naturaleza de los componentes) y las de composición (referidas a las proporciones relativas de los componentes) (Salager, 1999a).

También deben considerarse las variables fluomecánicas que permiten describir las condiciones del proceso de agitación y mezclado generalmente requerido para producir una emulsión. La mayoría de los resultados conocidos se refieren a tendencias observadas cuando se manipula una sola variable; sin embargo, esto no siempre es fácil de llevar a cabo (Salager, 1999a).

VARIABLES DE COMPOSICIÓN

Las variables de composición definen las fracciones o porcentajes (en peso, mol o volumen) de cada uno de los componentes del sistema, por ejemplo, la concentración del surfactante y la fracción volumétrica de fase acuosa (Marfisi, 2004).

VARIABLES DE FORMULACIÓN

El equilibrio fisicoquímico depende de un gran número de variables susceptibles de alterar el balance hidrofílico – lipofílico del sistema, en particular las variables intensivas llamadas de formulación (Salager, 1999a).

Las principales variables de formulación han sido reconocidas como aquellas que caracterizan los tres componentes principales de las emulsiones (agua, aceite y surfactante) y sus interacciones en la interfase. Estas variables son: la salinidad de la fase acuosa (tipo de electrolito y concentración), el tipo de aceite (número de

carbonos del n-alcano), afinidad del surfactante, la presencia de alcoholes (tipo y concentración), la temperatura y la presión (Salager, 1999a).

Es de gran importancia para el formulador de emulsiones poder cuantificar el efecto de estas variables sobre el balance global de interacciones entre el surfactante, el agua y el aceite (Salager, 1999a).

En la Tabla 1 se presenta el rango típico de las variables de formulación, así como los valores de dichas variables que favorecen la formulación de emulsiones W/O y O/W.

Tabla 1: Condiciones favorables para obtener emulsiones W/O y O/W

Variable de formulación	Rango típico	W/O	O/W
Salinidad	Depende del sistema	Se trabaja con surfactante iónico	
ACN (Parafina)	10 – 16	10 – 16	10 – 16
HLB	1 – 20	1: surfactante más lipofílico	20: surfactante más hidrofílico
EON (Nonil Fenoles Etoxilados)	1,8 – 40	1,8	4 – 40
Tipo de alcohol	C ₁ – C ₈	C ₅ – C ₈	C ₁ – C ₄
Relación R de Winsor	-	R > 1	R < 1

Número de carbonos del n-alcano (ACN)

Se refiere al número de carbonos de la molécula del n-alcano de la fase orgánica. Si el aceite no es un n-alcano, se define el número de carbonos de la molécula del n-alcano equivalente (EACN), es decir, aquél que posee la misma afinidad que el aceite en cuestión (Cash y col, 1977 c.p. Marfisi, 2004). En caso de

aceites complejos e incluso para crudos, se usan reglas de mezcla lineales con base en las fracciones molares (Cayias y col, 1976 c.p. Marfisi, 2004).

Balance hidrofílico – lipofílico (HLB)

Griffin (1949, c.p. Salager, 1999a) propuso el balance hidrofílico – lipofílico (HLB) como una medida de la afinidad relativa del surfactante para las fases agua y aceite. El HLB depende esencialmente del surfactante aunque el método original de Griffin, ahora abandonado por su complejidad e imprecisión, tomaba en cuenta la naturaleza del aceite. El HLB mide en escala de 1 a 20 la importancia relativa del grupo hidrofílico y del grupo lipofílico en la molécula del surfactante. Para surfactantes no-iónicos se toma la relación (Salager, 1999a):

$$HLB = \frac{100}{5} \cdot \frac{PM_{OE}}{PM_T} \quad (6)$$

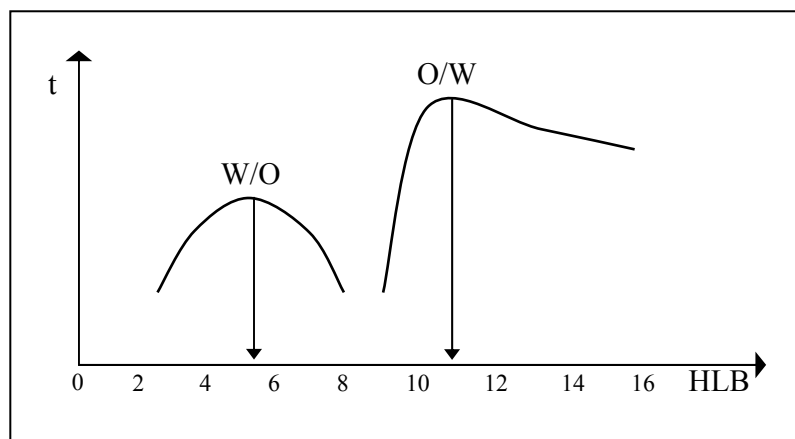
Es de hacer notar que el HLB no da cuenta de la salinidad del agua, del tipo de aceite, de la temperatura, ni de otras variables de formulación. El HLB ha sido una escala muy usada en la práctica, probablemente por su extrema simplicidad y también porque suministra un excelente método de comparación entre sistemas semejantes; por ejemplo, con surfactantes de la misma familia (Salager, 1999a).

El HLB como método asigna un número para cada uno de los surfactantes, dicho número está referido a una escala según las aplicaciones convenientes (Becher, 1965). Griffin (1954, c.p. Becher, 1965) presentó el rango de HLB requerido para varios sistemas, tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2: Rangos de HLB y su aplicación (Becher, 1965)

Rango	Aplicación
3-6	Emulsificante W/O
7-9	Agente humectante
8-18	Emulsificante O/W
13-15	Detergente
15-18	Solubilizador

Cualquiera sea la forma como la estabilidad es medida, se aprecian dos máximos cuando se grafica la estabilidad en función del balance hidrofílico – lipofílico. Uno de los máximos se ubica en un intervalo de bajo HLB donde se forman emulsiones del tipo W/O y el otro máximo corresponde a un intervalo de alto HLB donde se forman emulsiones del tipo O/W, tal como se aprecia en la Figura 10 (Salager, 2000).

**Figura 10:** HLB requerido para emulsiones W/O y O/W (Salager, 2000)

El máximo de estabilidad a bajo HLB se ubica casi siempre en la misma posición en la mayoría de los barridos de HLB, así el HLB requerido para obtener emulsiones estables del tipo W/O está entre 5 y 6 para la mayoría de las fases oleicas (Salager, 2000).

Efecto del alcohol

Este efecto viene dado por una función que depende del tipo de alcohol y de su concentración, ambos efectos se unen en una sola función, ya que se trata de un componente adicional o aditivo (Salager, 1977 c.p. Marfisi, 2004).

Relación R de Winsor (Salager, 1999a)

Winsor (1954, c.p. Salager, 1999a) presentó una metodología que se fundamenta sobre un razonamiento teórico que describe la relación de las interacciones entre el surfactante y el aceite de un lado y el surfactante y el agua del otro. Las interacciones moleculares se entienden por unidad de área interfacial. En su forma original la relación R de Winsor era:

$$R = \frac{A_{co}}{A_{cw}} \quad (7)$$

Más adelante se prefirió usar las interacciones netas:

$$R = \frac{A_{co} - A_{oo} - A_{LL}}{A_{cw} - A_{ww} - A_{HH}} \quad (8)$$

donde las interacciones son aquellas que se muestran en la Figura 11:

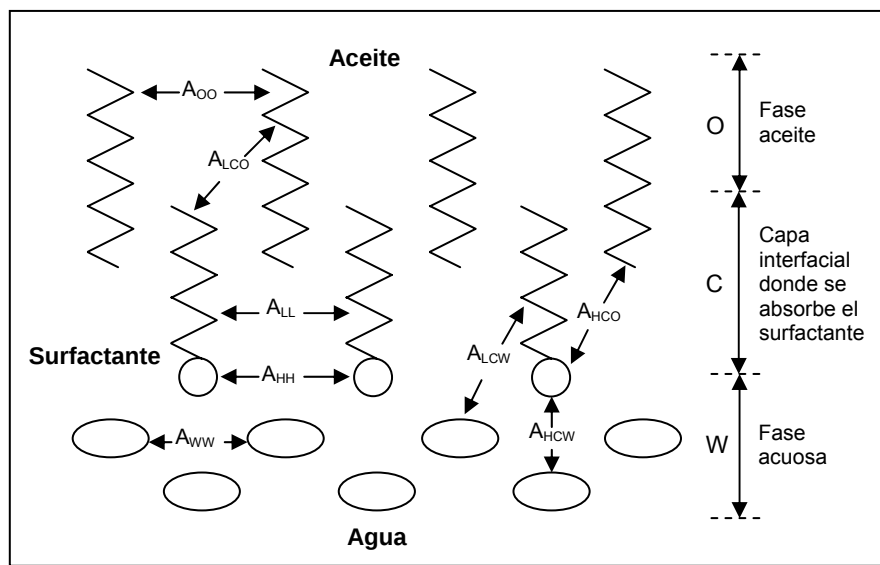


Figura 11: Interacciones intermoleculares cerca de la interfase de acuerdo a Winsor (Salager, 1999a)

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. La Figura 12 resume los hallazgos de Winsor e indica la relación entre el comportamiento de fase en el diagrama ternario surfactante – aceite – agua (SOW) y el valor de R . También se indican los tipos de estructuras que dominan en cada caso.

$R < 1$ es el caso del diagrama de Winsor tipo I que contiene una zona bifásica de tipo 2, es decir, dos fases con el surfactante preferiblemente en la fase acuosa (fase inferior), por lo que se escribe 2 raya abajo. Cualquier sistema cuya composición se encuentra en la zona bifásica 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.

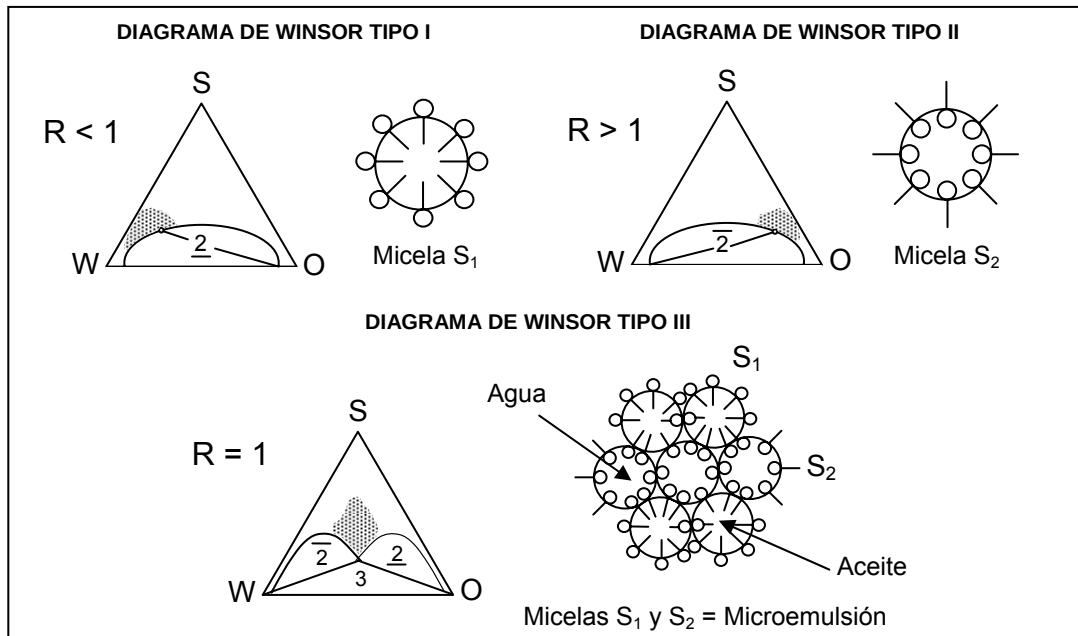


Figura 12: Comportamiento de fase de los sistemas surfactante – aceite – agua en relación con la R de Winsor (Salager, 1999a)

Las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa superan aquellos entre el surfactante y la fase aceite; por lo tanto, se dice que el surfactante tiene un comportamiento hidrofílico. Es el caso de los surfactantes de alto HLB (Salager, 1999b).

$R > 1$ es el caso del diagrama de Winsor tipo II donde el agua y el aceite juegan un papel exactamente opuesto al de tipo I. Los sistemas cuya composición se encuentra en la zona bifásica $\overline{2}$, es decir, dos fases con el surfactante preferiblemente en la fase aceite (fase superior por su menor densidad en la mayoría de los casos), por lo que se escribe 2 raya arriba, se descomponen espontáneamente en dos fases, una de las cuales es la fase aceite rica en surfactante y que está ubicada a la frontera de la zona de solución micelar tipo S_2 o microemulsión similar y fase exceso de agua. La pendiente de la línea de reparto está opuesta a aquella del caso anterior.

Las interacciones entre el surfactante y la fase aceite superan a las interacciones entre el surfactante y la fase acuosa. Se dice que el surfactante tiene un comportamiento lipofílico, porque tiende a solubilizarse en la fase aceite. Es el caso de los surfactantes de bajo HLB (Salager, 1999b).

$R = 1$ es el caso del diagrama de Winsor tipo III que posee una zona trifásica de forma triangular, cuyos vértices representan las composiciones de las fases en equilibrio, una fase rica en surfactante (al centro) que se encuentra cerca de la zona sombreada donde se producen microemulsiones bicontinuas que pueden considerarse como mezclas de micelas S_1 y S_2 bastante hinchadas, y dos fases exceso de agua y exceso de aceite que se ubican cerca de los vértices W y O respectivamente. 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 bifásicas. Los lóbulos superiores son semejantes a las zonas bifásicas de los diagramas de tipo 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 bifásica, ya que necesariamente el límite cuando la concentración de surfactante tiende a cero es la mezcla O/W que es bifásica. 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.

Cuando $R = 1$ las interacciones se equilibran y el surfactante está en la formulación óptima, porque dicha situación fisicoquímica corresponde a la obtención de una tensión interfacial extremadamente baja (Salager, 1999b).

Winsor permitió establecer que el estado del sistema al equilibrio no depende de una variable de formulación en particular sino de una situación fisicoquímica que podía definirse a partir de todas las variables de formulación. En la Tabla 3 se presenta la transición observada en el comportamiento de fases en relación al aumento de las variables de formulación.

Tabla 3: Efecto de las variables de formulación sobre el comportamiento de fases
(Salager, 1977 c.p. Marfisi, 2004)

Variable de formulación (en aumento)	Transición observada
Salinidad	$\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \overline{2}$
ACN	$\overline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \underline{2}$
Concentración de alcohol liviano (C_1 - C_3)	$\overline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \underline{2}$
Concentración de alcohol pesado (C_4 - C_6)	$\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \overline{2}$
EON	$\overline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \underline{2}$

FACTORES FLUOMECÁNICOS (Salager, 1999b)

Se refieren al procedimiento técnico ingenieril, al tipo e intensidad de agitación y a los aparatos utilizados para formar las emulsiones.

Una vez escogidas las condiciones fisicoquímicas y la composición, se procede a la emulsificación mediante una operación de tipo físico o fisicoquímico, cuya consecuencia mecánica es provocar la dispersión de una fase en la otra. Hay tres clases de operación de emulsificación, cada una basada en un principio diferente.

La primera abarca las operaciones que consisten en producir una inestabilidad de carácter fluomecánico. Estas operaciones involucran en general dos etapas: cizallamiento intenso que produce una conformación interfacial de gran área (ondas, gotas alargadas, chorros), e inestabilidad hidrodinámica de dicha conformación interfacial, bajo el efecto de las fuerzas inerciales o capilares. A esta primera clase

pertenecen la mayoría de los aparatos llamados dispersores: agitadores de hélice o turbina, homogeneizadores, orificios, molinos coloidales, dispersores ultrasónicos, dispersores de chorro o pulverizadores.

La segunda clase corresponde a un proceso que consiste en colocar gotas de la fase interna en el seno de la fase externa, mediante un proceso esencialmente físico, como lo es la condensación de vapor.

La tercera clase junta los diferentes mecanismos posibles de emulsificación espontánea, en los cuales la transferencia de masa, es decir, un proceso transitorio, es responsable de la inestabilidad de tipo fisicoquímico, sin ningún tipo de aporte mecánico externo.

Formas de adición del agente emulsificante (Becher, 1965)

En general existen cuatro técnicas para adicionar el agente emulsificante a las fases, éstas son: el método agente emulsificante en agua, agente emulsificante en aceite, el método con jabón y el método de adición alternante.

En el método agente emulsificante en agua el surfactante es disuelto directamente en el agua y el aceite es entonces agregado con considerable agitación. Este procedimiento produce emulsiones O/W directamente, si se quiere una emulsión W/O, entonces se continúa la adición de aceite hasta que la inversión ocurra. Esta técnica usualmente genera emulsiones con un amplio rango de tamaño de gota. Tales emulsiones tienden a ser un tanto inestables. Esto puede ser corregido haciendo pasar la emulsión a través de un homogenizador seguidamente del mezclado inicial.

En el método agente emulsificante en aceite el surfactante es disuelto en la fase oleica. La emulsión puede ser formada entonces de dos maneras: añadiendo la mezcla directamente al agua, en este caso se forma espontáneamente una emulsión

O/W, y añadiendo agua directamente a la mezcla, en este caso se forma una emulsión W/O. Con miras a producir una emulsión O/W por este método es necesario invertir la emulsión añadiendo más agua. Este método usualmente produce emulsiones uniformes, con un diámetro promedio de gota de aproximadamente 0,5 μm . Estas emulsiones probablemente representan el tipo de emulsión más estable.

Tipos de agitación (Salager, 1999b)

Además de la agitación continua que comúnmente se emplea en la preparación de emulsiones, la agitación intermitente es un método simple para producir un sistema dispersado. Consiste en introducir ambas fases en un recipiente cerrado y agitarlo manual o mecánicamente, mediante sacudidas intermitentes. Se ha hallado que una agitación intermitente con períodos de reposo del orden del minuto, es más eficiente que una agitación continua para producir un sistema dispersado.

El principio de la agitación manual es provocar una inestabilidad interfacial gravitacional de tipo Rayleigh – Taylor. Se obtienen por este método, emulsiones polidispersas de tamaño de gota relativamente grande (50-100 μm).

Aparatos para la emulsificación

La formación de una emulsión requiere el empleo de una cierta cantidad de energía, esto es parte del trabajo requerido para formar la interfase entre las dos fases. Desafortunadamente, éste no es el único factor involucrado. La creación de la interfase requerirá que un trabajo mecánico sea hecho. Para la elaboración de emulsiones se pueden considerar cuatro tipos de equipos para la emulsificación: mezcladores simples, homogenizadores, molinos de coloides y dispositivos ultrasónicos (Becher, 1965).

Un mezclador tiene esencialmente dos funciones: primero promover cerca del impulsor un rápido movimiento del fluido, de tal forma que el mismo esté sometido a un campo de cizallamiento intenso; por otra parte, el impulsor debe provocar dentro del tanque un movimiento de circulación convectiva global, de tal forma que todo el fluido pase a través de una zona de cizallamiento (Salager, 1999b).

El cizallamiento en los mezcladores puede aumentarse mediante sistemas de turbinas, las cuales impulsan el fluido radialmente, y en ciertos casos contra un dispositivo obstructor. Las turbinas producen un campo de cizallamiento hiperbólico, cuyo efecto es un flujo elongacional, el cual es en general mucho más eficiente que el cizallamiento lineal para poder producir emulsiones. En efecto, en este último las gotas ovalizadas tienden a girar, mientras que en el primero, se alargan y se rompen (Salager, 1999b).

El mezclado global puede mejorarse mediante la ubicación excéntrica del agitador, o por la colocación de deflectores que inhiben el movimiento rotacional de la masa líquida (Salager, 1999b).

DIFERENCIA DE AFINIDAD DEL SURFACTANTE (SAD)

A partir de trabajos especialmente relacionados con la condición de obtención de un sistema trifásico y al conocimiento de las diferentes variables fisicoquímicas, fue posible establecer un modelo termodinámico basado en los potenciales químicos y cuantificar este balance por la siguiente expresión (Salager, 1985, 1988 c.p. Marfisi, 2004):

$$SAD = \text{afinidad para el aceite} - \text{afinidad para el agua} = \mu_w^* - \mu_o^* \quad (9)$$

Se propusieron dos correlaciones importantes que toman en cuenta las variables de formulación y el ambiente fisicoquímico del sistema según el tipo de surfactante (Salager y col., 1979a c.p. Marfisi, 2004):

Para surfactantes aniónicos:

$$\frac{SAD}{RT} = \sigma + \ln S - K EACN - f(A) - a_T \Delta T \quad (10)$$

Para surfactantes no-iónicos:

$$\frac{SAD}{RT} = \alpha - EON + b S - k EACN - \phi(A) + c_T \Delta T \quad (11)$$

En la Figura 13 se aprecia la relación entre el valor de la R de Winsor y SAD en un barrido de formulación.

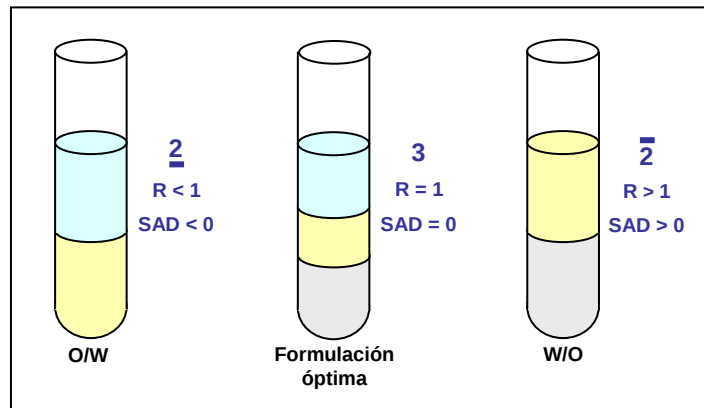


Figura 13: Relación entre la R de Winsor, SAD y la formulación (Alayón, 2006)

MAPAS DE FORMULACIÓN (Salager y col., 2001)

La Figura 14 muestra un mapa de formulación – composición en el cual la formulación está indicada como SAD y la composición como el contenido de agua en la emulsión. En el mapa se aprecia una línea llamativa, que representa la inversión de fases, compuesta por tres ramas. Hay una rama horizontal localizada en la formulación óptima ($SAD = 0$) en la parte central del mapa y para cantidades relativas de aceite y agua similares. Esta región es llamada A con un signo + o – dependiendo del signo de SAD. En la región A que típicamente va desde 30 hasta 70% de agua, el tipo de emulsión depende solamente de la formulación.

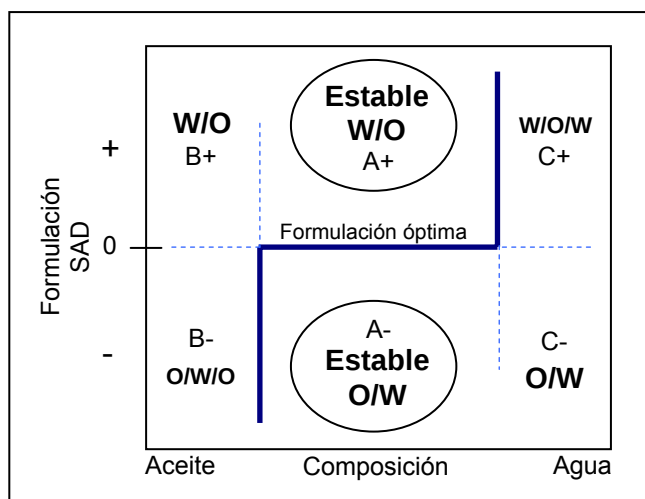


Figura 14: Mapa de formulación – composición (Salager y col., 2001; Alayón 2006)

Las otras dos ramas de la línea de inversión son verticales y están localizadas típicamente a una composición de 30% de agua en el lado negativo de SAD de la formulación óptima, y a una composición de 70% de agua en el lado positivo. Cuando el contenido de agua es bajo, la emulsión es siempre del tipo W/O, sin considerar la formulación. De modo similar, cuando el contenido de aceite es bajo, se espera que la emulsión sea del tipo O/W sin considerar la formulación. En estas regiones de composición extrema, la fase que está presente en mayor volumen representa la fase externa de la emulsión.

Sin embargo, los valores de conductividad a partir de los cuales se construye el diagrama, indican la presencia de múltiples emulsiones en las zonas B- y C+, donde los efectos de la composición dominan sobre la tendencia de la formulación normal. Estas regiones han sido llamadas anormales en oposición con las otras que son llamadas normales.

Las diferentes regiones están asociadas con algunas propiedades. A lo largo de un corte vertical localizado a una composición de 50% de agua, un barrido de formulación resultará en la inversión de la emulsión, mínima estabilidad y mínima viscosidad en el cruce con la formulación óptima.

Tal como se aprecia en la Figura 15, las regiones normales A y las adyacentes B+ y C- están asociadas a emulsiones estables. En algunos casos la máxima estabilidad, tanto de las emulsiones O/W como de las W/O es alcanzada en la correspondiente zona A cerca de la rama vertical de inversión y a cierta distancia de la formulación óptima.

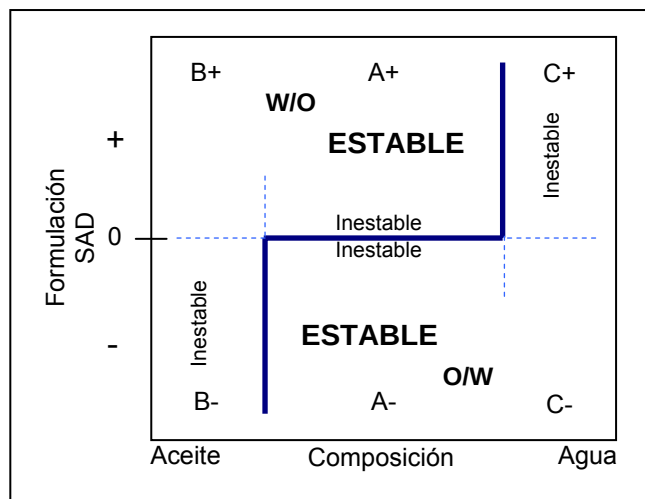


Figura 15: Mapa de estabilidad (Salager y col., 2001)

La estabilidad de la emulsión decrece en la medida en la que la fracción de la fase interna decrece, debido a que la sedimentación y el cremado se hacen más fáciles, algunas veces con grandes gotas que se unen rápidamente. En la franja cerca de la formulación óptima, es decir, $SAD = 0 \pm 1$, las emulsiones exhiben un comportamiento muy inestable.

Las emulsiones inestables son también encontradas en las regiones anormales B- y C+. En estas regiones las emulsiones son múltiples en donde la emulsión más estable es siempre la más interna.

RELACIÓN ENTRE LA FORMULACIÓN Y LAS PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES (Salager, 1999c)

Las diferentes variables de formulación tienen efectos independientes y compensatorios sobre la formulación. Por tal razón, se ha utilizado la técnica del barrido unidimensional de formulación para estudiar la variación de las propiedades de los sistemas al equilibrio y de las emulsiones resultantes. Se encontró que la formulación óptima, en la cual el balance de afinidad del surfactante para las fases agua y aceite está equilibrado ($R = 1$ ó $SAD = 0$) tenía una importancia particular en esta fenomenología, la cual está esquematizada en la Figura 16.

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

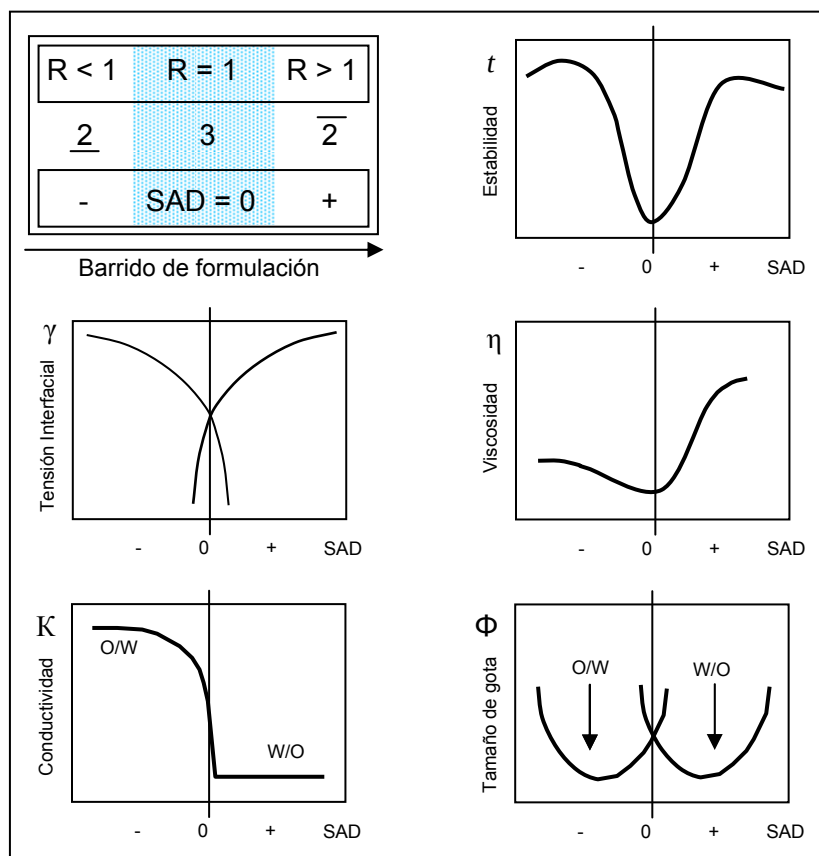


Figura 16: Variación de las propiedades de las emulsiones a lo largo de un barrido de formulación (Salager, 1999c)

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

La tercera gráfica a la izquierda indica que la conductividad electrolítica de la emulsión es alta para $SAD < 0$ (O/W) y baja para $SAD > 0$ (W/O), indicando que la inversión del tipo de emulsión se produce en la formulación óptima. Se debe notar en todo caso que la variación de la conductividad es rápida, pero no brusca, por lo que experimentalmente es posible medir una conductividad que es intermedia en la zona cerca de la formulación óptima, zona en la que se tiene un sistema trifásico compuesto por una microemulsión y agua y aceite en exceso.

La primera gráfica a la derecha indica la variación típica de la estabilidad, cualquiera sea la forma de medirla, en la vecindad de la formulación óptima. El mínimo muy marcado de estabilidad cerca de la formulación óptima se puede atribuir a varios fenómenos. Ese mínimo también ha sido relacionado con la formación de una microemulsión o de cristal líquido entre las gotas según el llamado fenómeno de percolación, o la remoción del surfactante de la interfase agua –aceite porque está atrapado en la microemulsión, por ser esta fase aquella donde el surfactante posee el menor potencial químico.

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

La segunda gráfica a la derecha indica que se produce un mínimo de viscosidad en la formulación óptima. La explicación más probable es que en la vecindad de la formulación óptima la tensión interfacial es muy baja y, por tanto, permite el alargamiento de las gotas en la dirección principal de flujo. Si es el caso general, las gotas alargadas interactúan menos entre sí que las gotas redondas y eso resulta en una disminución de viscosidad. Otra explicación tiene que ver con el hecho de que la vecindad de la formulación óptima es una zona en que la ruptura de gotas más pequeñas es muy probable (por baja tensión), pero su coalescencia es también

muy probable (por la baja estabilidad). En consecuencia el tamaño medio de gota no es muy bajo (como se podría pensar al tomar en cuenta sólo la baja tensión), y por otra parte la distribución es probablemente muy polidispersa como resultado de dos mecanismos opuestos y aleatorios.

La tercera gráfica a la derecha indica que el tamaño de gota promedio varía en forma muy compleja. Para los dos tipos de emulsión y a ambos lados de la formulación óptima, se tiene un mismo patrón de variación del diámetro de gota, en presencia de un protocolo de agitación constante. Al acercarse a la formulación óptima, el diámetro de gota tiende primero a disminuir, luego tiende a aumentar. Se encuentra un mínimo de diámetro situado a cierta distancia de la formulación óptima. La explicación de este efecto es relativamente simple. Primero al acercarse a la formulación óptima desde “lejos” la tensión interfacial disminuye mientras que la estabilidad no varía mucho. El factor dominante es entonces la disminución de tensión que resulta en una más fácil ruptura y, por tanto, un menor diámetro de gota. Al acercarse todavía más a la formulación óptima la reducción de tensión no produce mucha ruptura adicional (en las condiciones de agitación), pero por otra parte la creciente inestabilidad se vuelve dominante y los fenómenos de coalescencia se producen cada vez más rápidamente, por lo que el tamaño de gota aumenta de nuevo. En la formulación óptima la emulsión es extremadamente inestable, por lo que el diámetro de gota es relativamente grande, aunque en general es muy delicado medirlo por la rápida coalescencia. En otros términos, el mínimo de diámetro se encuentra en la formulación donde se consigue el mejor compromiso entre una baja tensión y una coalescencia no demasiado rápida.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con la finalidad de obtener emulsiones estables y reproducibles de agua en aceite, se realizó una metodología experimental que consistió en la preparación de emulsiones variando los parámetros de composición y formulación, así como los fluomecánicos, a fin de evaluar el efecto de estos parámetros en la estabilidad.

Para la preparación de las emulsiones se utilizó principalmente agua y parafina líquida como fase orgánica. Se emplearon los surfactantes no-iónicos Monooleato de Sorbitano (Span 80) y Nonil Fenol Etoxilado de cuatro moles de Óxido de Etileno (Arkopal N40) y el surfactante iónico Dodecil Sulfato de Sodio (Lauril Sulfato de Sodio). En algunos casos se utilizó Octanol como co-surfactante y en otros se empleó Cloruro de Sodio para un análisis de salinidad.

En referencia a las emulsiones preparadas con los surfactantes no-iónicos la metodología realizada permitió estudiar el efecto sobre la estabilidad, de la composición de surfactante, de la composición de agua, del balance hidrofílico – lipofílico, del contenido de alcohol y de la salinidad (variables de composición y formulación), así como el de la velocidad de agitación y del tiempo de mezclado. Finalmente, se estudió el efecto de un mezclado intermitente a velocidad constante y a velocidad variable y el efecto de la cantidad de emulsión a preparar sobre la formulación.

Para las emulsiones preparadas con el surfactante iónico se estudió el efecto de la composición de agua y de la salinidad sobre la estabilidad de las mismas.

PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES

Se prepararon emulsiones de 100 mL (parafina y agua) en beakers de 600 mL donde se agitaron mecánicamente con un mezclador manual BRAUN MR 5550 (Figura 17) que tiene un rango de velocidades de 6100-13400 rpm. Se tomaron muestras de 50 mL de las emulsiones en tubos de ensayo, los cuales se dejaron en reposo en una gradilla, con la finalidad de registrar día a día el volumen separado de las fases.



Figura 17: Mezclador manual BRAUN MR 5550

Se tomaron muestras de 50 mL de las emulsiones en tubos de ensayo, los cuales se dejaron en reposo en una gradilla, con la finalidad de registrar día a día el volumen separado de las fases.

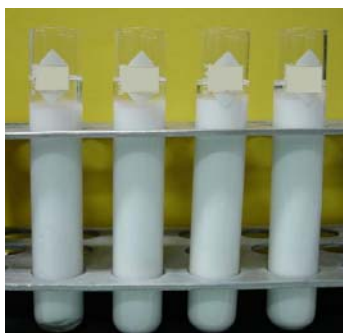


Figura 18: Emulsiones en tubos de ensayo en reposo en una gradilla

PROTOCOLO PARA LA PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES CON SURFACTANTE NO-IÓNICO

Partiendo del hecho de que los surfactantes no-iónicos utilizados (Span 80 y Arkopal N40) son solubles en parafina, se empleó el método agente emulsificante en aceite para la preparación de estas emulsiones. Así, el orden de agregación fue:

1. Parafina
2. Surfactantes: Span 80 y Arkopal N40
3. Alcohol: Octanol (Pruebas 2A y 2B)
4. Agua (con NaCl en la Prueba 3)

En la Figura 19 se observan los componentes principales de estas emulsiones. Las proporciones de cada uno de los componentes se especifican a continuación en cada una de las pruebas. Los volúmenes de parafina y agua se midieron con un cilindro graduado de 100 mL, el volumen de Span 80 se cuantificó con una pipeta de 1 mL, el de Arkopal N40 con una pipeta de 2 mL y el de Octanol con una pipeta de 2 mL. Para preparar una emulsión el volumen de cada componente fue añadido en el orden anterior en un beaker de 600 mL.



Figura 19: Componentes principales de las emulsiones preparadas con surfactantes no-iónicos

A la mezcla de parafina, surfactantes y alcohol se añadió el agua poco a poco a la velocidad que se muestra en la Tabla 4 según la fracción volumétrica de agua de la emulsión. El agua se agregó con una bureta mientras se agitaba mecánicamente, con la finalidad de garantizar la obtención de emulsiones de agua en aceite.

Tabla 4: Velocidad de agregación del agua según la fracción volumétrica de agua para emulsiones de 100 mL

fw	Velocidad de agregación (mL/min)
0,25	5
0,50	10
0,75	15

En la preparación de las emulsiones con NaCl, se disolvió la cantidad sal en el volumen de agua, antes de agregar dicho volumen.

PROTOCOLO DE PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES CON SURFACTANTE IÓNICO

Como el Dodecil Sulfato de Sodio es soluble en agua, la preparación de estas emulsiones se inició con la solubilización de este surfactante y el Cloruro de Sodio en el volumen de agua. Las proporciones de cada uno de los componentes se especifican a continuación en la descripción de esta prueba. La mezcla resultante se añadió poco a poco a la parafina mientras se agitaba mecánicamente.

PRUEBA PRELIMINAR: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE SURFACTANTE EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Para estudiar el efecto de la composición de emulsionante en la estabilidad de la emulsión, se realizó un barrido de contenido de surfactante, manteniendo constantes los demás parámetros de composición, formulación y los factores

fluomecánicos. En la Tabla 5 se presentan el rango y los valores estudiados de este barrido.

Tabla 5: Rango y valores estudiados del barrido de porcentaje de surfactante

Rango (% v/v)	Valores estudiados (% v/v)
0,5 – 10	0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 4,0; 8,0 y 10

El volumen de surfactante se toma respecto al volumen de parafina y agua (volumen de la emulsión). Se aprecia en la tabla anterior que se prepararon siete emulsiones para este barrido. En la Tabla 6 se muestran los parámetros que se mantuvieron constantes en la preparación de estas emulsiones.

Tabla 6: Parámetros del barrido de porcentaje de surfactante

Parámetro	Valor
Fracción volumétrica de agua	0,50 v/v
HLB	5,5
Tipo de agitación	Continua
Tiempo de agitación	5 minutos
Velocidad de agitación	13400 rpm

Las emulsiones se prepararon para un HLB constante e igual a 5,5. Para ello se utilizó una mezcla de los surfactantes Monooleato de Sorbitano (Span 80) y Nonil Fenol Etoxilado de 4 moles de Óxidos de Etileno (Arkopal N40). En la Tabla 7 se muestra el HLB de cada uno de estos surfactantes.

Tabla 7: HLB de los surfactantes no-iónicos utilizados (Becher, 1965)

Surfactante no-iónico	HLB
Monooleato de Sorbitano (Span 80)	4,3
Nonil Fenol Etoxilado, 4 EO (Arkopal N40)	8,8

Los surfactantes no-iónicos se mezclaron según la ecuación (5), con la finalidad de obtener un HLB igual a 5,5. Las fracciones másicas resultantes se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8: Fracciones másicas de los surfactantes no-iónicos para un HLB igual a 5,5

Surfactante no-iónico	x_i
Monooleato de Sorbitano (Span 80)	0,73
Nonil Fenol Etoxilado, 4 EO (Arkopal N40)	0,27

Las fracciones másicas de la tabla anterior se tomaron directamente como fracciones volumétricas, debido a que la densidad de los surfactantes es aproximadamente la unidad.

PRUEBA 1: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE AGUA Y DEL BALANCE HIDROFÍLICO – LIPOFÍLICO EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Para estudiar este efecto se realizó un barrido de composición de agua y otro del balance hidrofílico – lipofílico, manteniendo constantes los demás parámetros. El barrido de formulación del balance hidrofílico – lipofílico se hizo para cada uno de los valores estudiados en el barrido de composición de agua. En la Tabla 9 se presentan el rango y los valores estudiados de estos barridos.

Tabla 9: Rango y valores estudiados de los barridos de composición de agua y HLB

Variable	Rango	Valores estudiados
Fracción volumétrica de agua (v/v)	0,25 – 0,75	0,25; 0,50 y 0,75
HLB	4,5 – 6,5	4,5; 5,0; 5,5; 6,0 y 6,5

Se aprecia en la tabla anterior que se prepararon quince emulsiones involucradas en ambos barridos. En la Tabla 10 se muestran los parámetros que se mantuvieron constantes en la preparación de estas emulsiones.

Tabla 10: Parámetros de los barridos de composición de agua y HLB

Parámetro	Valor
Porcentaje de surfactante	2,0% v/v
Tipo de agitación	Continua
Tiempo de agitación	5 minutos
Velocidad de agitación	13400 rpm

La cantidad de surfactante en cada emulsión de los barridos se mantuvo constante e igual a 2 mL (2,0% v/v), pero la composición de ese volumen varió de emulsión a emulsión, con la finalidad de obtener una mezcla de surfactantes (Span 80 y Arkopal N40) que generara un HLB específico dentro del barrido de HLB. Las composiciones de cada mezcla se obtuvieron mediante la ecuación (5) y se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11: Fracciones másicas de los surfactantes no-iónicos para el barrido de HLB

HLB	$x_{Span\ 80}$	$x_{Arkopal\ N40}$
4,5	0,96	0,04
5,0	0,84	0,16
5,5	0,73	0,27
6,0	0,62	0,38
6,5	0,51	0,49

De igual manera, las fracciones másicas de la tabla anterior se tomaron directamente como fracciones volumétricas, debido a que la densidad de los surfactantes es aproximadamente la unidad.

PRUEBA 2A: EFECTO DEL CONTENIDO DE ALCOHOL Y DEL BALANCE HIDROFÍLICO – LIPOFÍLICO EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Para estudiar el efecto del contenido de alcohol y del balance hidrofílico - lipofílico en la estabilidad de la emulsión, se realizaron barridos de estas variables, manteniendo constantes los demás parámetros de composición, formulación y los factores fluomecánicos. El barrido del balance hidrofílico - lipofílico se hizo para cada uno de los valores estudiados en el barrido de contenido de alcohol. En la Tabla 12 se presentan el rango y los valores estudiados de estos barridos.

Tabla 12: Rango y valores estudiados de los barridos de contenido de alcohol y HLB

Variable	Rango	Valores estudiados
Porcentaje de alcohol (% v/v)	0 – 4	0, 2 y 4
HLB	4,5 – 6,5	4,5; 5,0; 5,5; 6,0 y 6,5

El volumen de alcohol se toma respecto al volumen de parafina, agua y surfactante.

Se aprecia en la tabla anterior que se prepararon diez emulsiones involucradas en ambos barridos. En la Tabla 13 se muestran los parámetros que se mantuvieron constantes en la preparación de estas emulsiones.

Tabla 13: Parámetros de los barridos de contenido de alcohol y HLB

Parámetro	Valor
Fracción volumétrica de agua	0,50 v/v
Porcentaje de surfactante	2,0% v/v
Tipo de agitación	Continua
Tiempo de agitación	5 minutos
Velocidad de agitación	13400 rpm

La cantidad de surfactante en cada emulsión de los barridos, aunque se mantuvo constante e igual a 2 mL, varió en composición con la finalidad de obtener mezclas de surfactantes (Span 80 y Arkopal N40) que generaran los valores de HLB del barrido. Las composiciones de cada mezcla son las que se muestran en la Tabla 11.

PRUEBA 2B: EFECTO DEL CONTENIDO DE ALCOHOL Y DE LA COMPOSICIÓN DE AGUA EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Para estudiar este efecto se realizó un barrido de porcentaje de alcohol y otro de composición de agua, manteniendo constantes los demás parámetros. El barrido de composición de agua se hizo para cada uno de los valores estudiados en el barrido de porcentaje de alcohol. En la Tabla 14 se presentan el rango y los valores estudiados de estos barridos.

Tabla 14: Rango y valores estudiados de los barridos de contenido de alcohol y composición de agua

Variable	Rango	Valores estudiados
Porcentaje de alcohol (% v/v)	0 – 4	0, 2 y 4
Fracción volumétrica de agua (v/v)	0,25 – 0,75	0,25; 0,50 y 0,75

El volumen de alcohol se toma respecto al volumen de parafina, agua y surfactante.

Se aprecia en la tabla anterior que se prepararon cuatro emulsiones involucradas en ambos barridos. En la Tabla 15 se muestran los parámetros que se mantuvieron constantes en la preparación de estas emulsiones.

Tabla 15: Parámetros de los barridos de contenido de alcohol y composición de agua

Parámetro	Valor
Porcentaje de surfactante	2,0% v/v
HLB	5,5
Tipo de agitación	Continua
Tiempo de agitación	5 minutos
Velocidad de agitación	13400 rpm

Las emulsiones se prepararon para un HLB constante igual a 5,5. Para ello se utilizó la mezcla de los surfactantes compuesta por una fracción de 0,73 de Monooleato de Sorbitano (Span 80) y una fracción de 0,27 de Nonil Fenol Etoxilado de 4 moles de Óxidos de Etileno (Arkopal N40).

PRUEBA 3: EFECTO DE LA SALINIDAD EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Para estudiar este efecto se realizó un barrido de salinidad de la fase acuosa, manteniendo constantes los demás parámetros. En la Tabla 16 se presentan el rango y los valores estudiados de este barrido.

Tabla 16: Rango y valores estudiados del barrido de salinidad

Rango (g/dL)	Valores estudiados (g/dL)
0 – 16	0; 4; 8; 12 y 16

En la Tabla 17 se muestran los parámetros que se mantuvieron constantes en la preparación de estas emulsiones.

Tabla 17: Parámetros del barrido de salinidad

Parámetro	Valor
Fracción volumétrica de agua	0,25 v/v
Porcentaje de surfactante	2,0% v/v
HLB	5,5
Tipo de agitación	Continua
Tiempo de agitación	5 minutos
Velocidad de agitación	13400 rpm

Las emulsiones se prepararon para un HLB constante igual a 5,5. Para ello se utilizó la mezcla de los surfactantes compuesta por una fracción de 0,73 de Monooleato de Sorbitano (Span 80) y una fracción de 0,27 de Nonil Fenol Etoxilado de 4 moles de Óxidos de Etileno (Arkopal N40).

PRUEBA 4A: EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Para estudiar este efecto se realizó un barrido de velocidad de agitación, manteniendo constantes los demás parámetros. En la Tabla 18 se presentan el rango y los valores estudiados de este barrido.

Tabla 18: Rango y valores estudiados del barrido de velocidad de agitación

Rango (rpm)	Valores estudiados (rpm)
6100 – 13400	6100, 9500 y 13400

La Tabla 19 muestra los parámetros que se mantuvieron constantes en la preparación de estas emulsiones.

Tabla 19: Parámetros del barrido de velocidad de agitación

Parámetro	Valor
Fracción volumétrica de agua	0,50 v/v
Porcentaje de surfactante	2,0% v/v
HLB	5,5
Tipo de agitación	Continua
Tiempo de agitación	5 minutos

Las emulsiones se prepararon para un HLB igual a 5,5. Para ello se utilizó la mezcla de surfactantes compuesta por una fracción igual a 0,73 de Monooleato de Sorbitano (Span 80) y el resto de Nonil Fenol Etoxilado de 4 moles de Óxidos de Etileno (Arkopal N40).

PRUEBA 4B: EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACIÓN EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Para estudiar este efecto se realizó un barrido de tiempo de agitación, manteniendo constantes los demás parámetros. En la Tabla 20 se presentan el rango y los valores estudiados de este barrido.

Tabla 20: Rango y valores estudiados del barrido de tiempo de agitación

Rango (min)	Valores estudiados (min)
5 – 20	5, 10 y 20

La Tabla 21 muestra los parámetros que se mantuvieron constantes en la preparación de estas emulsiones.

Tabla 21: Parámetros del barrido de tiempo de agitación

Parámetro	Valor
Fracción volumétrica de agua	0,50 v/v
Porcentaje de surfactante	2,0% v/v
HLB	5,5
Tipo de agitación	Continua
Velocidad de agitación	13400 rpm

Las emulsiones se prepararon para un HLB igual a 5,5. Para ello se utilizó la mezcla de surfactantes compuesta por una fracción igual a 0,73 de Span 80 y el resto de Arkopal N40.

PRUEBA 4C: EFECTO DEL MEZCLADO INTERMITENTE A VELOCIDAD CONSTANTE Y VARIABLE EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Para estudiar el efecto del mezclado intermitente a velocidad constante en la estabilidad, se preparó una emulsión con las características que se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22: Parámetros de la emulsión obtenida con mezclado intermitente a velocidad constante

Parámetro	Valor
Fracción volumétrica de agua	0,50 v/v
Porcentaje de surfactante	2,0% v/v
HLB	5,5
Tipo de agitación	Intermitente
Tiempo de agitación	10 min
Velocidad de agitación	13400 rpm

Se agitó inicialmente durante 5 minutos, se hizo una pausa de 5 minutos y se agitó otra vez durante 5 minutos para completar los 10 minutos de agitación. Para

estudiar el efecto del mezclado intermitente a velocidad variable en la estabilidad, se preparó una emulsión con las características que se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23: Parámetros de la emulsión obtenida con mezclado intermitente a velocidad variable

Parámetro	Valor
Fracción volumétrica de agua	0,50 v/v
Porcentaje de surfactante	2,0% v/v
HLB	5,5
Tipo de agitación	Intermitente
Tiempo de agitación	10 min
Velocidades de agitación	8000 y 13400 rpm

Se agitó inicialmente durante 5 minutos a una velocidad de 8000 rpm, se hizo una pausa de 5 minutos y se agitó otra vez durante 5 minutos a una velocidad de 13400 rpm, completándose así el tiempo total de agitación.

Ambas emulsiones se prepararon para un HLB igual a 5,5. Para ello se utilizó la mezcla de surfactantes compuesta por una fracción igual a 0,73 de Span 80 y el resto de Arkopal N40.

PRUEBA 4D: EFECTO DE LA CANTIDAD DE MUESTRA A PREPARAR EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Para estudiar este efecto se prepararon emulsiones de 50, 100, 250 y 500 mL, todas ellas con las características que se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24: Características de la emulsión preparada en diferentes cantidades

Parámetro	Valor
Fracción volumétrica de agua	0,50 v/v
Porcentaje de surfactante	2,0% v/v
HLB	5,5
Tipo de agitación	Continua
Tiempo de agitación	5 min
Velocidad de agitación	13400 rpm

Las emulsiones se prepararon para un HLB igual a 5,5. Para ello se utilizó la mezcla de surfactantes compuesta por una fracción igual a 0,73 de Monooleato de Sorbitano (Span 80) y el resto de Nonil Fenol Etoxilado de 4 moles de Óxidos de Etileno (Arkopal N40).

PRUEBA 5: COMPARACIÓN CON UN SURFACTANTE DE DISTINTA NATURALEZA

Para estudiar el efecto del surfactante iónico (Dodecil Sulfonato de Sodio) en la estabilidad de la emulsión, se hizo un barrido de composición de agua y otro de salinidad, manteniendo constantes los demás parámetros. El barrido de salinidad se hizo para cada uno de los valores estudiados del barrido de composición de agua. En la Tabla 25 se presentan el rango y los valores estudiados de estos barridos.

Tabla 25: Rango y valores estudiados de los barridos de composición de agua y salinidad

Variable	Rango	Valores estudiados
Fracción volumétrica de agua (v/v)	0,25 – 0,50	0,25 y 0,50
Salinidad (g/dL)	4 – 16	4; 8; 12 y 16

Se aprecia en la tabla anterior que se prepararon ocho emulsiones involucradas en ambos barridos. En la Tabla 26 se muestran los parámetros que se mantuvieron constantes en la preparación de estas emulsiones.

Tabla 26: Parámetros de los barridos de composición de agua y salinidad

Parámetro	Valor
Porcentaje de surfactante	2,0% v/v
Tipo de agitación	Continua
Tiempo de agitación	5 minutos
Velocidad de agitación	13400 rpm

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

Una vez preparada cada una de las emulsiones que conforman las pruebas anteriores, se les determinó la densidad y se verificó el tipo de emulsión. Sólo a algunas emulsiones se les determinó la viscosidad.

TIPO DE EMULSIÓN

El tipo de emulsión se determinó mediante el método de dilución de fase. Se tomó un recipiente con cierta cantidad de agua destilada y se colocaron gotas de la emulsión en el agua, tal como se observa en la Figura 20.



Figura 20: Determinación del tipo de emulsión, gotas de emulsión en agua

DENSIDAD

Para determinar la densidad se utilizó un cilindro graduado de 50 mL en el cual se colocó una muestra de emulsión de 30 mL. Se determinó la masa del cilindro con emulsión y sin emulsión. La densidad se determinó como la masa de un volumen de emulsión de 30 mL.

VISCOSIDAD

Para determinar esta propiedad se utilizó el viscosímetro de Brookfield, para lo cual fue necesario preparar una cantidad de 400 mL de la emulsión, ya que éste es el volumen de fluido con el cual el viscosímetro trabaja. Por razones de costo y de material, solamente se determinó la viscosidad a algunas emulsiones consideradas como las más estables.

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en las diferentes pruebas realizadas en la metodología experimental; así, se identifican en cada caso las emulsiones que al cabo de 30 días de la preparación, presentaron la menor separación de fases, es decir, el menor volumen de parafina junto al volumen de agua separado. Las deducciones realizadas en cada parte permitieron desarrollar un protocolo de preparación de emulsiones estables y reproducibles de agua en aceite.

Un barrido preliminar de composición de surfactante no-iónico (Span 80 y Arkopal N40) permitió determinar que el contenido de emulsificante favorable para la obtención de emulsiones estables debe estar entre 1,5 y 2,0%. Con este resultado preliminar se realizaron las subsiguientes pruebas en las que el contenido de surfactante siempre fue 2%. Los barridos del balance hidrofílico – lipofílico ratificaron que a un HLB igual a 5,5 se alcanza una mayor estabilidad de emulsiones del tipo W/O.

Por otro lado, las experiencias realizadas con Octanol no arrojaron resultados satisfactorios, por lo que no se recomienda la utilización de este alcohol como co-surfactante. El estudio de la salinidad de la fase acuosa en las emulsiones, permitió determinar que un contenido de sal entre 4 y 8 g/dL mejora la estabilidad de la emulsión.

Respecto a los factores fluomecánicos, la estabilidad de las emulsiones se ve favorecida a una velocidad de agitación continua de 9500 rpm con tiempos de agitación entre 5 y 10 minutos. Es relevante que la preparación de las emulsiones se haga para una cantidad mínima de 250 mL, ya que así se garantiza una apropiada

emulsión del agua en la parafina, de acuerdo a la geometría y tamaño del agitador. No se obtuvieron resultados satisfactorios, en cuanto a la estabilidad de las emulsiones con el surfactante iónico, ya que una vez preparadas las emulsiones, éstas se separaron.

PRUEBA PRELIMINAR: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE SURFACTANTE EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Las emulsiones que presentaron una menor separación de fases en el barrido de porcentaje de surfactante, al cabo de un mes de la preparación, fueron aquellas que corresponden a 1,5; 2,0; 8,0 y 10% de surfactante (ver Anexo 1), tal como se aprecia en la Figura 21. Sin embargo, como para las composiciones mencionadas se obtienen emulsiones que alcanzan aproximadamente la misma separación de fases, se aprecia que por encima de 2% de surfactante la estabilidad de la emulsión no mejora. Por esta razón, se toma como composición de emulsionante óptima aquella entre 1,5 y 2,0%, además de representar el intervalo más rentable.

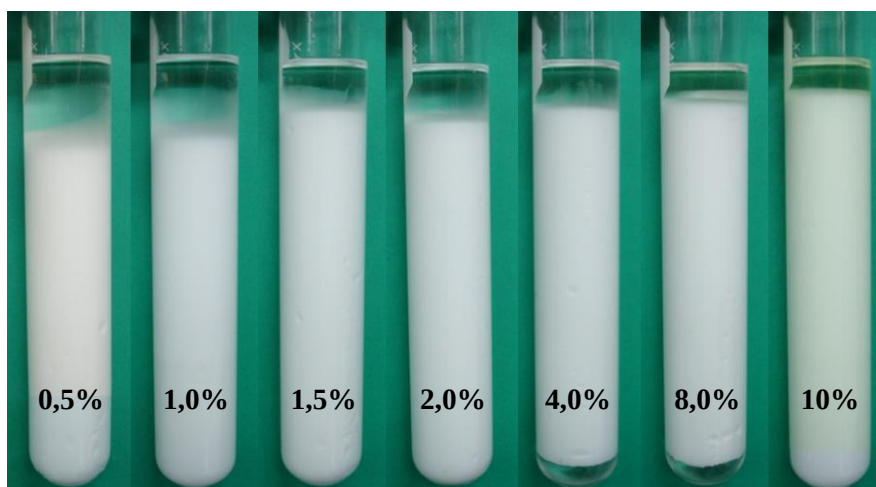


Figura 21: Emulsiones del barrido de porcentaje de surfactante a los 30 días de la preparación

En la Figura 22 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de porcentaje de surfactante (ver Anexo 1). Se

observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases son las que corresponden a 1,5; 2,0; 8,0 y 10% de surfactante.

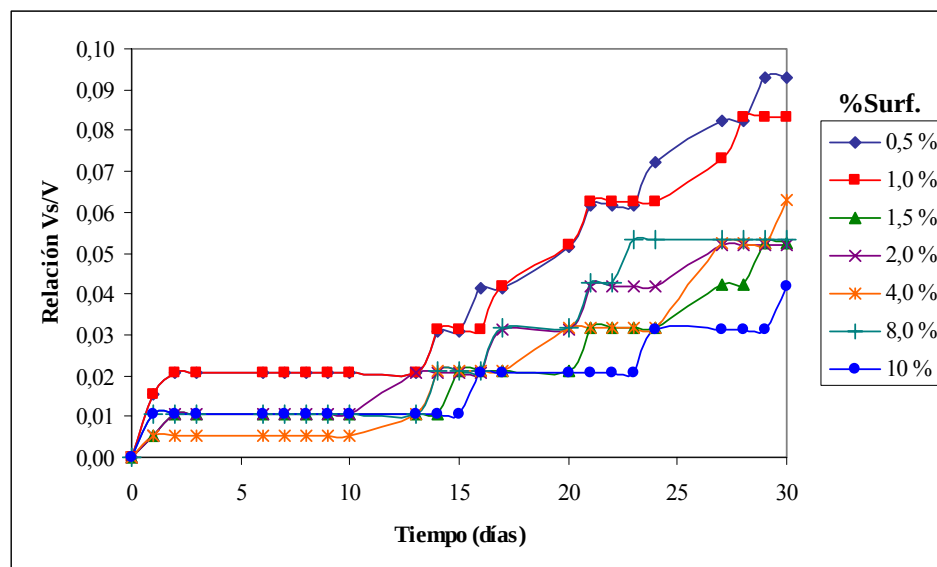


Figura 22: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de porcentaje de surfactante en función del tiempo [25°C, 1 atm]

Esta prueba preliminar permitió determinar una concentración de surfactante óptima para las siguientes pruebas. Se determinó de esta manera que el porcentaje de surfactante se mantendría constante e igual a 2%.

PRUEBA 1: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE AGUA Y DEL BALANCE HIDROFÍLICO – LIPOFÍLICO EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Las emulsiones que presentaron una menor separación de fases en el barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,25, al cabo de un mes de la preparación, fueron aquellas que tienen un HLB igual a 5,0 y 5,5 (ver Anexo 2), tal como se aprecia en la Figura 23.

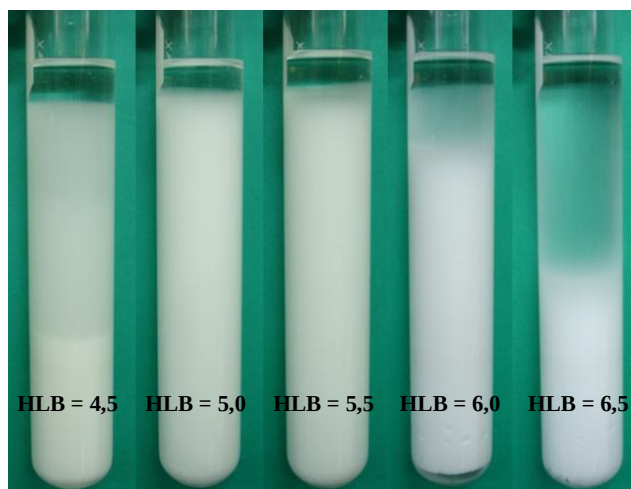


Figura 23: Emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,25 a los 30 días de la preparación

En la Figura 24 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,25 (ver Anexo 2). Se observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases son las que corresponden a un HLB igual a 5,0 y 5,5.

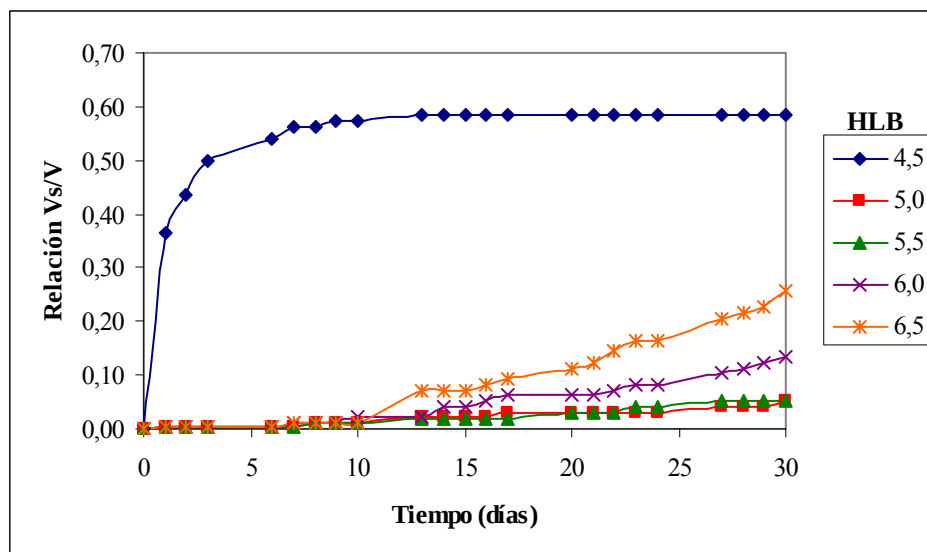


Figura 24: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB a una fracción volumétrica de agua igual a 0,25 en función del tiempo [25°C, 1 atm]

Las emulsiones que presentaron una menor separación de fases en el barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,50, al cabo de un mes de la preparación, fueron aquellas que tienen un HLB igual a 5,5 y 6,0 (ver Anexo 2), tal como se aprecia en la Figura 25.

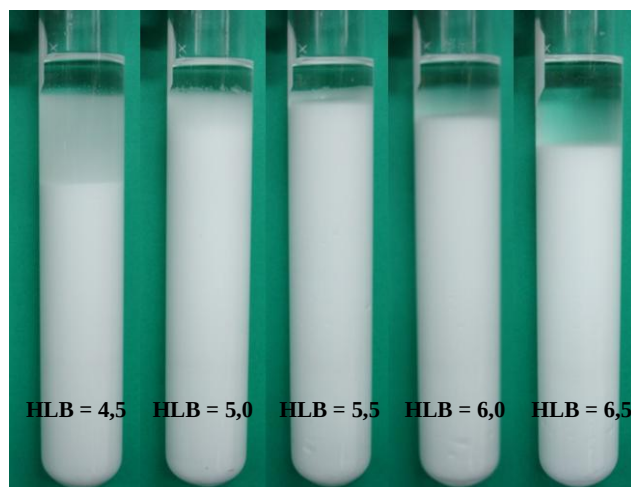


Figura 25: Emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,50 a los 30 días de la preparación

En la Figura 26 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,50 (ver Anexo 2). Se observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases son las que corresponden a un HLB igual a 5,5 y 6,0.

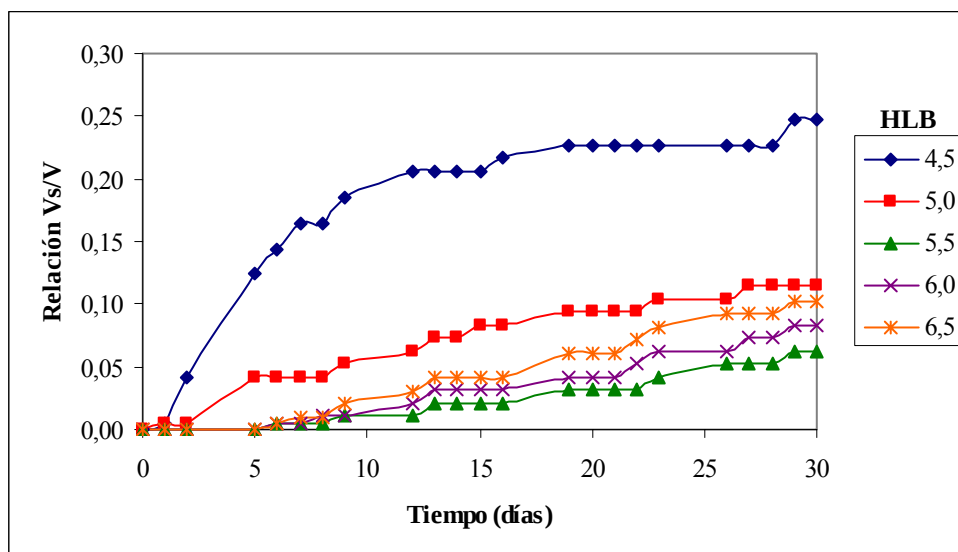


Figura 26: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB a una fracción volumétrica de agua igual a 0,50 en función del tiempo [25°C, 1 atm]

Las emulsiones que presentaron una menor separación de fases en el barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,75, al cabo de un mes de la preparación, fueron aquellas que tienen un HLB igual a 4,5 y 5,0 (ver Anexo 2), tal como se aprecia en la Figura 27.

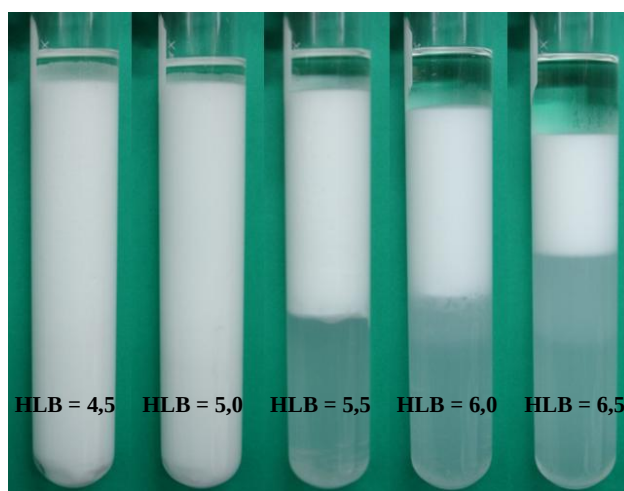


Figura 27: Emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,75 a los 30 días de la preparación

En la Figura 28 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,75 (ver Anexo 2). Se observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases son las que corresponden a un HLB igual a 4,5 y 5,0.

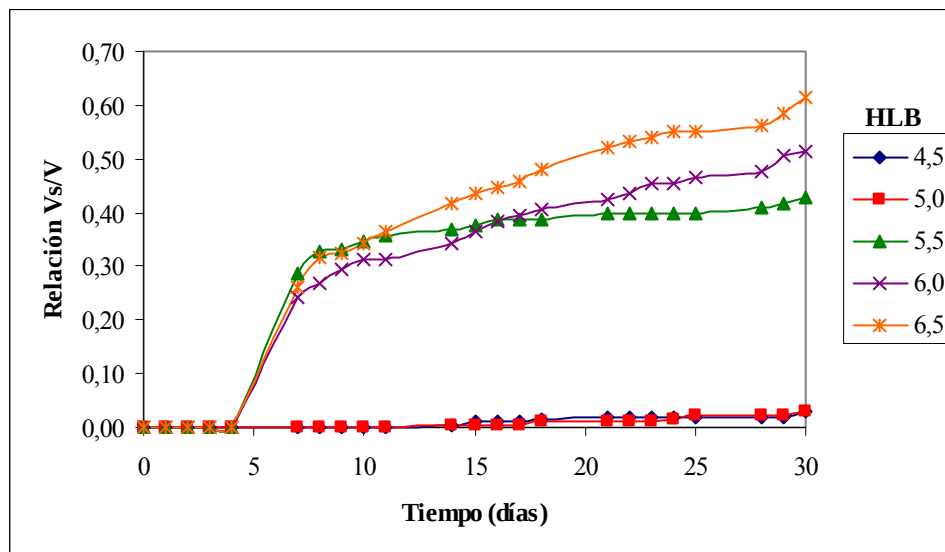


Figura 28: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB a una fracción volumétrica de agua igual a 0,75 en función del tiempo [25°C, 1 atm]

A partir de los resultados obtenidos en esta prueba para fracciones volumétricas de agua iguales a 0,25 y 0,50, se confirma lo expuesto en las referencias que las emulsiones más estables del tipo W/O se obtienen para un HLB entre 5 y 6.

PRUEBA 2A: EFECTO DEL CONTENIDO DE ALCOHOL Y DEL BALANCE HIDROFÍLICO – LIPOFÍLICO EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Las emulsiones que presentaron una menor separación de fases en el barrido de HLB para un contenido de alcohol del 2%, al cabo de un mes de la preparación, fueron aquellas que tienen un HLB igual a 5,5 y 6,0 (ver Anexo 3), tal como se aprecia en la Figura 29.

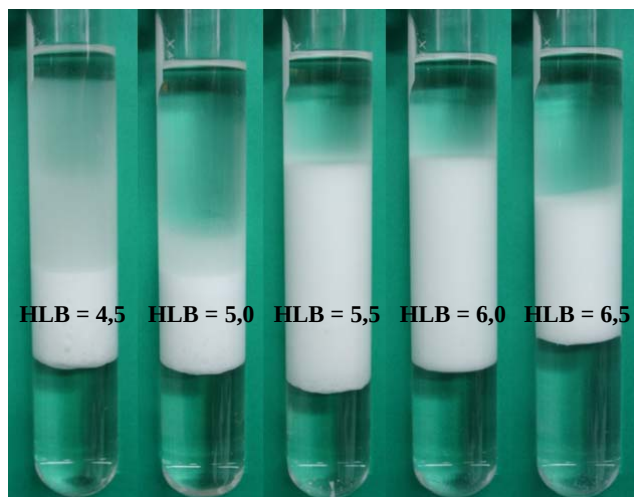


Figura 29: Emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol igual a 2% a los 30 días de la preparación

En la Figura 30 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol del 2% (ver Anexo 3). Se observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases son las que corresponden a un HLB igual a 5,5 y 6,0.

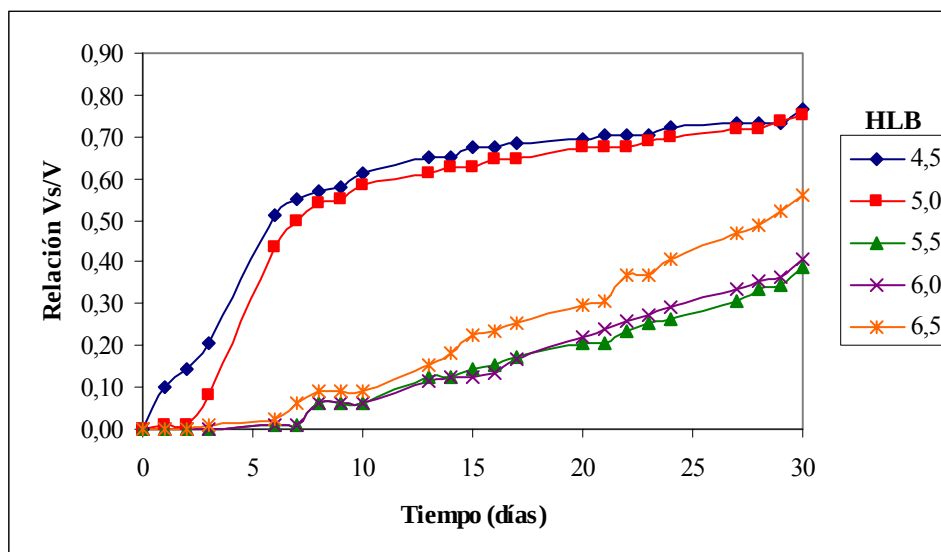


Figura 30: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol del 2% en función del tiempo [25°C, 1 atm]

Comparando la separación de las emulsiones de la Figura 29 con la de las emulsiones de la Figura 25 que no contienen alcohol, se puede apreciar que dicha separación de fases al cabo de un mes de la preparación es mayor para las emulsiones con contenido de alcohol del 2%.

El Octanol es un alcohol insoluble en agua que al solubilizarse en la parafina disminuye la densidad de esta fase. Al aumentar la diferencia de densidades entre las fases que componen la emulsión, ocurre una separación por diferencia de densidades, lo que origina una separación cada vez mayor a medida que aumenta el contenido de alcohol. En la Figura 31 se observa que para 4% de alcohol, la separación de las fases es mayor.

Las emulsiones que presentaron una menor separación de fases en el barrido de HLB para un contenido de alcohol del 4%, al cabo de un mes de la preparación, fueron aquellas que tienen un HLB igual a 5,0 y 5,5 (ver Anexo 3), tal como se aprecia en la Figura 31.

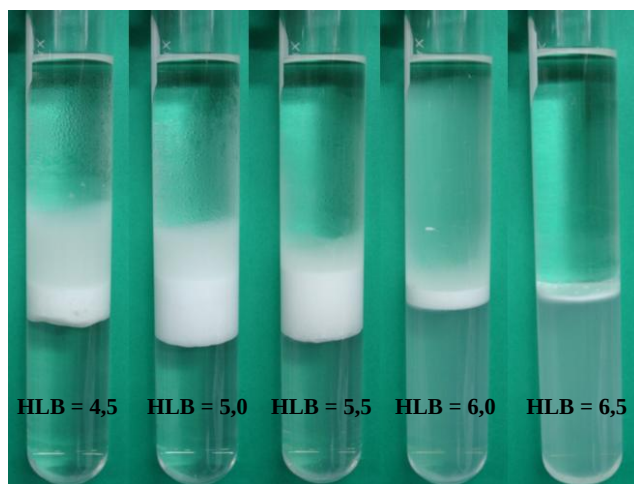


Figura 31: Emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol igual a 4% a los 30 días de la preparación

En la Figura 32 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol del 4%

(ver Anexo 3). Se observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases son las que corresponden a un HLB igual a 5,0 y 5,5.

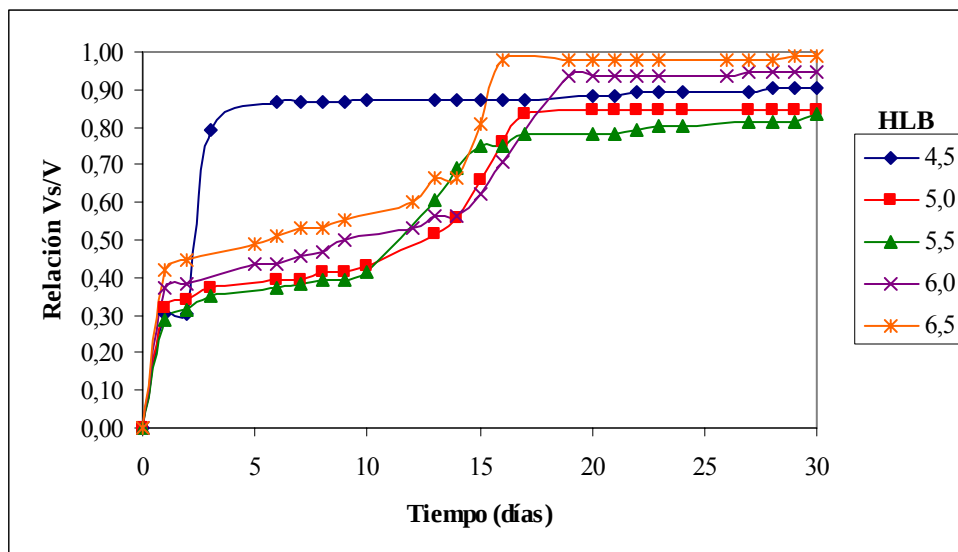


Figura 32: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol del 4% en función del tiempo [25°C, 1 atm]

Con los resultados obtenidos en esta prueba, se confirma que las emulsiones más estables del tipo W/O se obtienen para un HLB entre 5,0 y 6,0 (Salager, 2000).

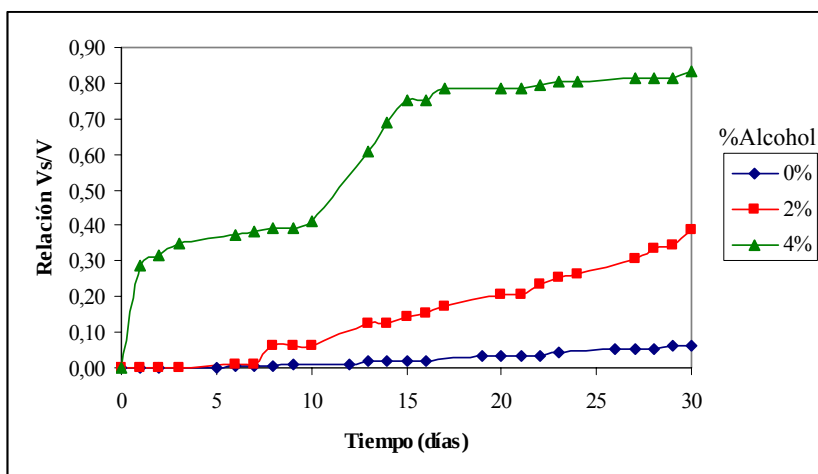


Figura 33: Fracción de volumen separado de emulsiones con diferentes contenidos de alcohol para un HLB igual a 5,5 en función del tiempo [25°C, 1 atm]

En la Figura 33 se visualiza claramente que la presencia de Octanol en la emulsión no favorece la estabilidad de la misma.

PRUEBA 2B: EFECTO DEL CONTENIDO DE ALCOHOL Y DE LA COMPOSICIÓN DE AGUA EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

A partir de los resultados obtenidos en la prueba anterior, específicamente para un HLB igual a 5,5, se estudió el efecto del alcohol en la estabilidad de las emulsiones, para diferentes fracciones de agua. La emulsión que presentó una menor separación de fases en el barrido de contenido de alcohol, para una fracción volumétrica de agua igual a 0,25, fue aquella que no contenía alcohol. El mismo resultado se obtuvo para fracciones volumétricas de 0,50 y 0,75 (ver Anexo 4), tal como se aprecia en la Figura 34.

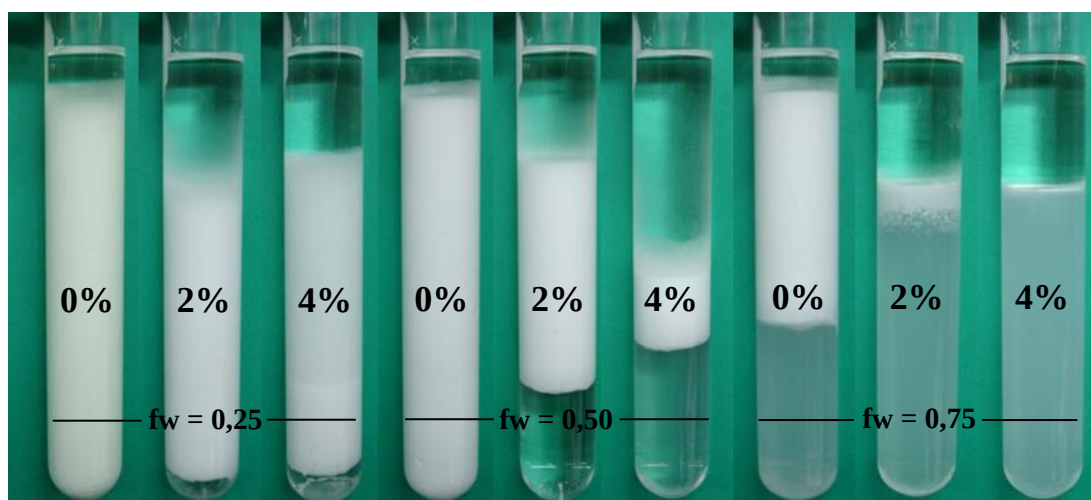


Figura 34: Emulsiones del barrido de contenido de alcohol para diferentes fracciones volumétricas de agua a los 30 días de la preparación

En la Figura anterior se puede observar que en todos los casos, la separación de las fases es mayor a medida que aumenta la cantidad de alcohol en la emulsión, debido a una diferencia de densidades entre las fases que se acentúa con el aumento del porcentaje de alcohol.

Por otro lado, para una misma cantidad de alcohol, se observa que a medida que incrementa el volumen de agua en la emulsión, la separación aumenta. Esto se debe a que mientras más cantidad de agua tenga la emulsión en forma de gotas, rodeadas por una fase cuya densidad es menor, más atraídas se van a sentir a unirse entre sí y descender por diferencia de densidades.

En la Figura 35 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol para diferentes fracciones volumétricas de agua (ver Anexo 4). Se observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases son las que no contienen alcohol.

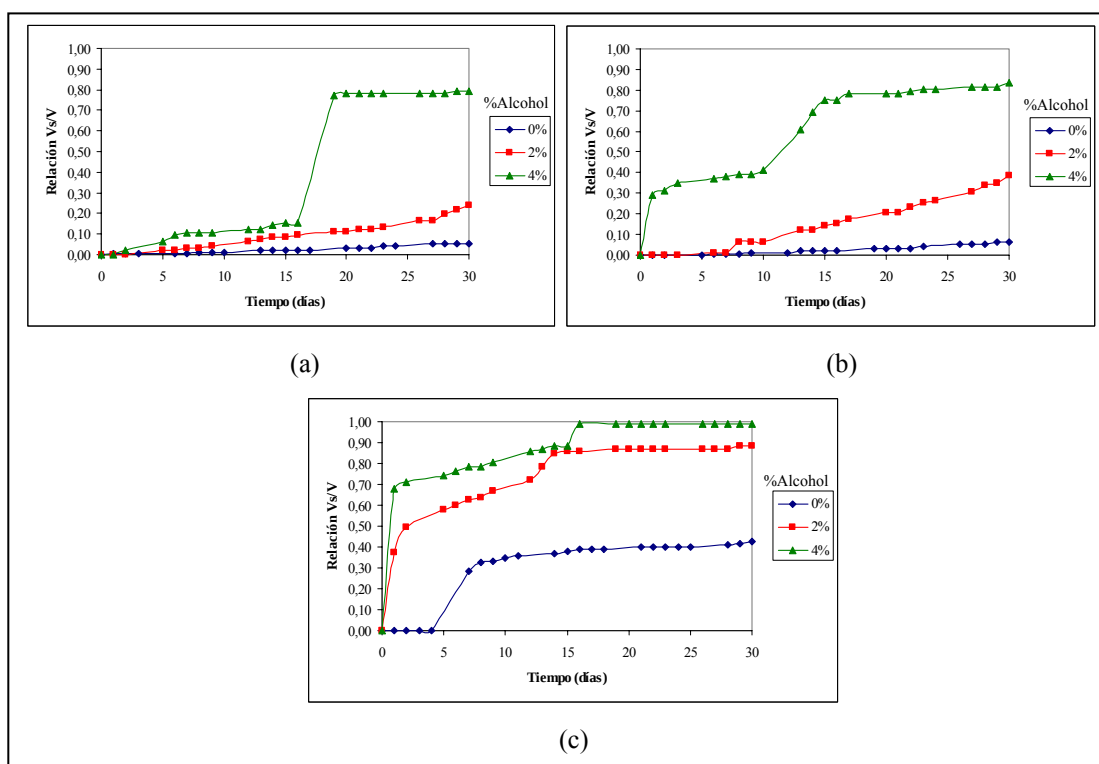


Figura 35: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol en función del tiempo [25°C, 1 atm] (a) para una fracción volumétrica de agua de 0,25 (b) para una fracción volumétrica de agua de 0,50 y (c) para una fracción volumétrica de agua de 0,75

PRUEBA 3: EFECTO DE LA SALINIDAD EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Las emulsiones que presentaron una menor separación de fases en el barrido de salinidad, al cabo de un mes de la preparación, fueron aquellas con un contenido de sal de 4 y 8 g/dL (ver Anexo 5), tal como se aprecia en la Figura 36.

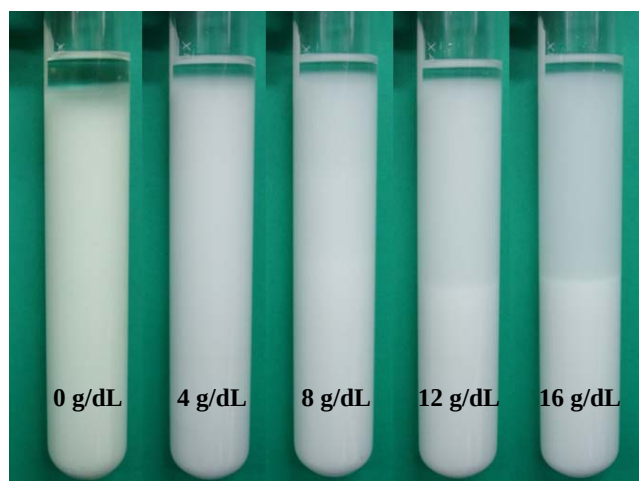


Figura 36: Emulsiones del barrido de salinidad a los 30 días de la preparación

En la Figura 37 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de salinidad (ver Anexo 5). Se observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases son las que corresponden a un contenido de sal del 4 y 8 g/dL.

Sin embargo, como la separación de fases en las emulsiones con 4 y 8 g/dL de sal no es muy diferente de la obtenida en la emulsión sin sal, no se justifica el uso de la salinidad y por lo tanto no se considera en el protocolo.

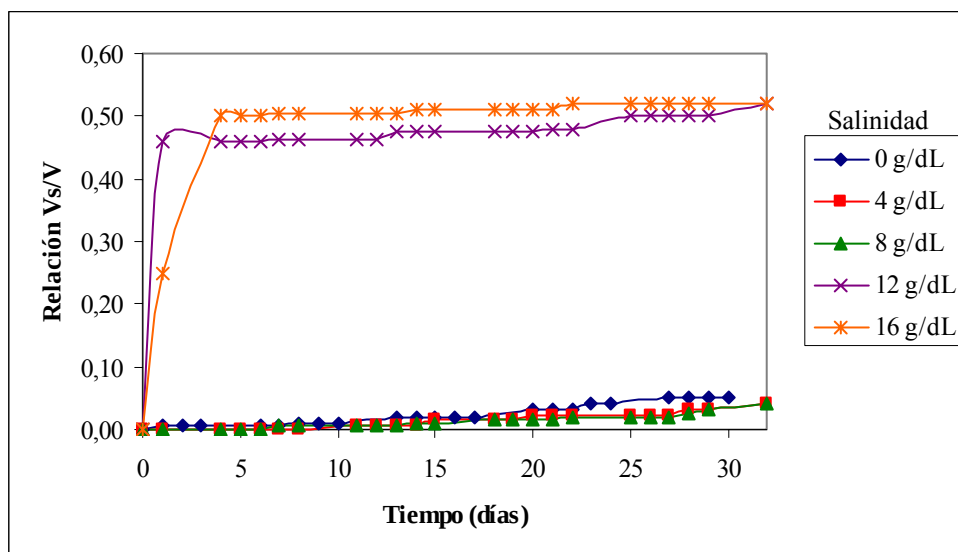


Figura 37: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de salinidad en función del tiempo [25°C, 1 atm]

PRUEBA 4A: EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Las emulsiones que presentaron una menor separación de fases en el barrido de velocidad de agitación, al cabo de un mes de la preparación, fueron aquellas que se obtuvieron con velocidades de agitación de 6100 y 9500 rpm (ver Anexo 6), tal como se aprecia en la Figura 38.

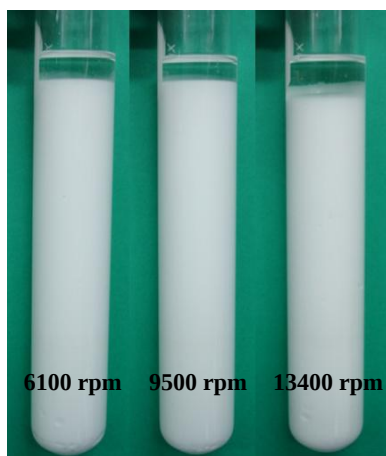


Figura 38: Emulsiones del barrido de velocidad de agitación a los 30 días de la preparación

En la Figura 39 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de velocidad de agitación (ver Anexo 6). Se observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases fueron las obtenidas con 6100 y 9500 rpm.

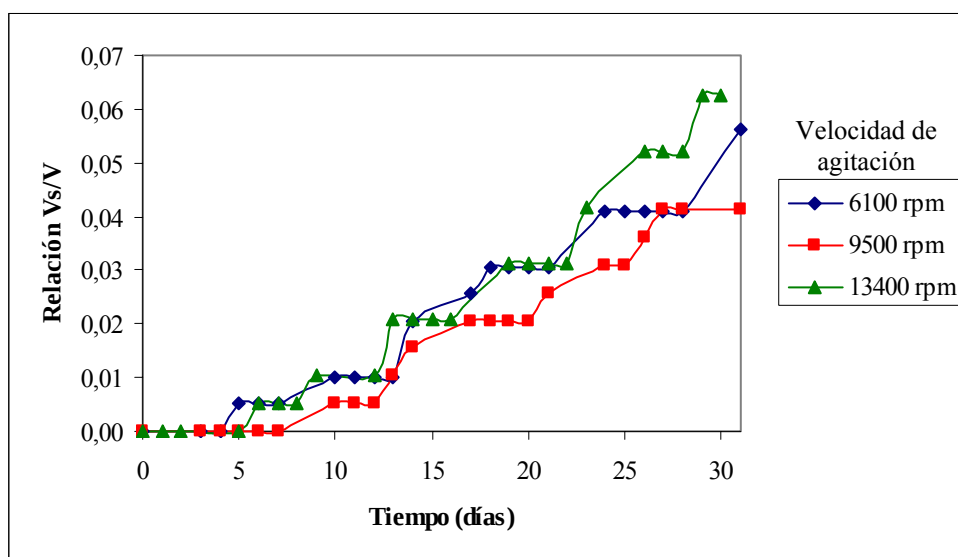


Figura 39: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de velocidad de agitación en función del tiempo [25°C, 1 atm]

PRUEBA 4B: EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACIÓN EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Las emulsiones que presentaron una menor separación de fases en el barrido de tiempo de agitación, al cabo de un mes de la preparación, fueron aquellas que se obtuvieron con 5 y 10 minutos de agitación (ver Anexo 7), tal como se aprecia en la Figura 40.

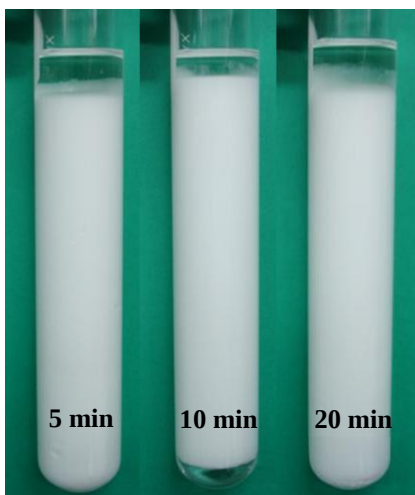


Figura 40: Emulsiones del barrido de tiempo de agitación a los 30 días de la preparación

En la Figura 41 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de tiempo de agitación (ver Anexo 7). Se observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases fueron las obtenidas con 5 y 10 minutos de agitación.

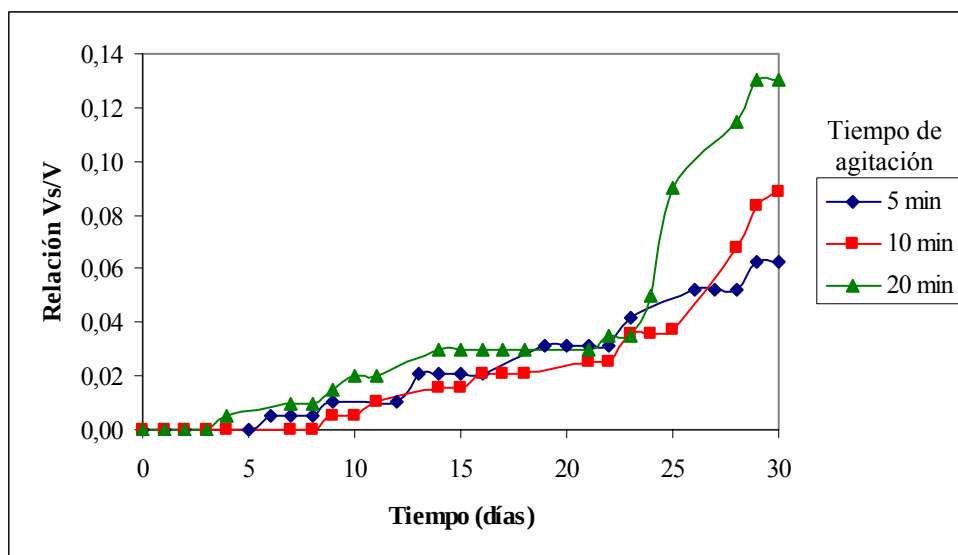


Figura 41: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de tiempo de agitación en función del tiempo [25°C, 1 atm]

PRUEBA 4C: EFECTO DEL MEZCLADO INTERMITENTE A VELOCIDAD CONSTANTE Y VARIABLE EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Las emulsiones obtenidas a partir de los diferentes tipos de mezclado presentaron aproximadamente la misma separación de fases (ver Anexo 8), tal como se aprecia en la Figura 42.



Figura 42: Emulsiones obtenidas a partir de diferentes tipos de agitación a los 30 días de la preparación

Sin embargo, en la Figura 43 se observa que al cabo de 30 días de la preparación, la emulsión obtenida con agitación intermitente a velocidad variable presentó la menor separación de fases (ver Anexo 8).

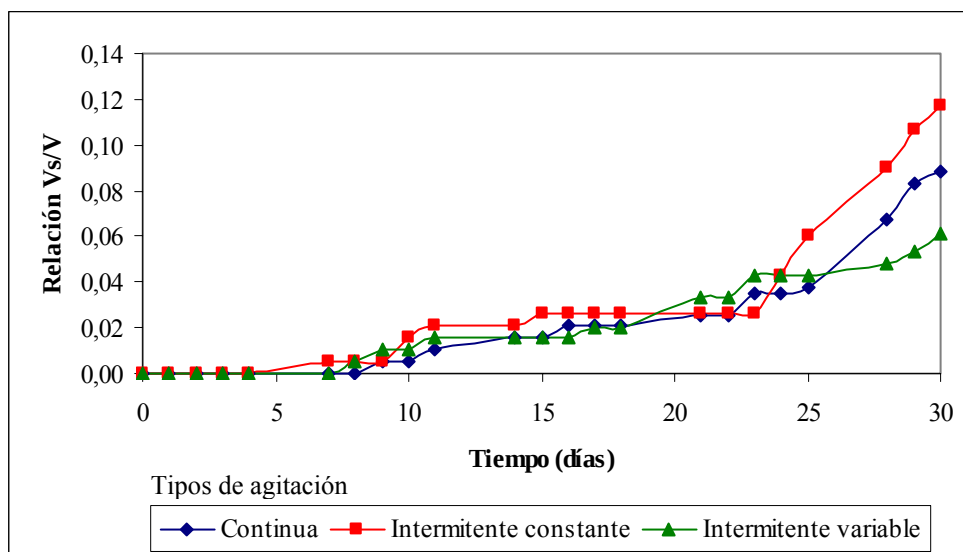


Figura 43: Fracción de volumen separado de las emulsiones obtenidas a partir de diferentes tipos de agitación en función del tiempo [25°C, 1 atm]

PRUEBA 4D: EFECTO DE LA CANTIDAD DE MUESTRA A PREPARAR EN LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

Las emulsiones que presentaron una menor separación de fases en el barrido de cantidad de muestra, al cabo de un mes de la preparación, fueron las de 250 y 500 mL (ver Anexo 9), tal como se aprecia en la Figura 44.

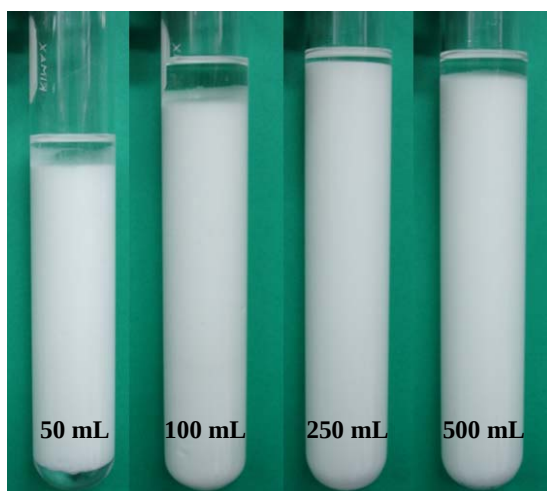


Figura 44: Emulsiones del barrido de cantidad de muestra a los 30 días de la preparación

En la Figura anterior se observa que la emulsión que alcanzó una mayor separación de fases es la que se preparó para 50 mL. Este volumen de emulsión no es suficiente para garantizar la apropiada agitación y emulsificación, debido a que de acuerdo a la geometría de mezclador manual y del recipiente donde se realizó la agitación, este volumen no representa una altura de líquido adecuada para la agitación. Por esta razón, esta emulsión presenta una mayor separación de fases al cabo del primer mes de preparación.

Por otro lado, entre 100 y 500 mL de emulsión preparada, se obtienen resultados satisfactorios en cuanto a la separación de fases obtenida. Sin embargo, según la Figura 45, la menor separación de fases se obtiene en la emulsión que se preparó para 250 mL.

En la Figura 45 se muestra la variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de cantidad de muestra (ver Anexo 9). Se observa de igual forma que las emulsiones que presentaron menor separación de fases fueron las de 250 y 500 mL.

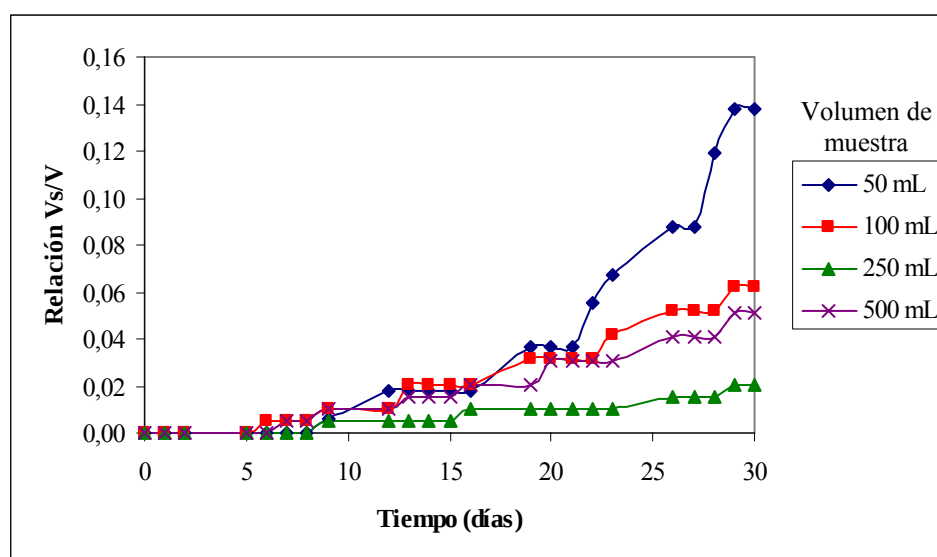


Figura 45: Fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de cantidad de muestra en función del tiempo [25°C, 1 atm]

PRUEBA 5: COMPARACIÓN CON UN SURFACTANTE DE DISTINTA NATURALEZA

Las emulsiones preparadas con el surfactante iónico Dodecil Sulfato de Sodio, se separaron a las pocas horas de la preparación, dando lugar a lo que se observa en la Figura 46.

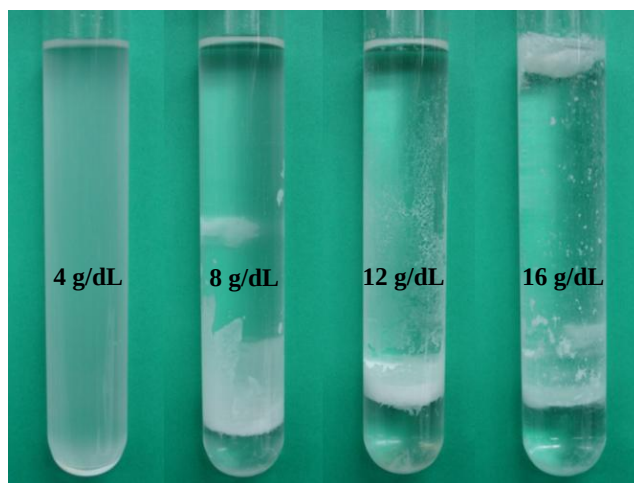


Figura 46: Emulsiones con surfactante iónico que conforman el barrido de salinidad para una fracción volumétrica de agua de 0,25

Para una fracción volumétrica de 0,50, se obtuvieron emulsiones inversas del tipo O/W. Las emulsiones obtenidas presentaron gran cantidad de espuma, que al cabo de 30 días tomaron la apariencia que se observa en la Figura 47.

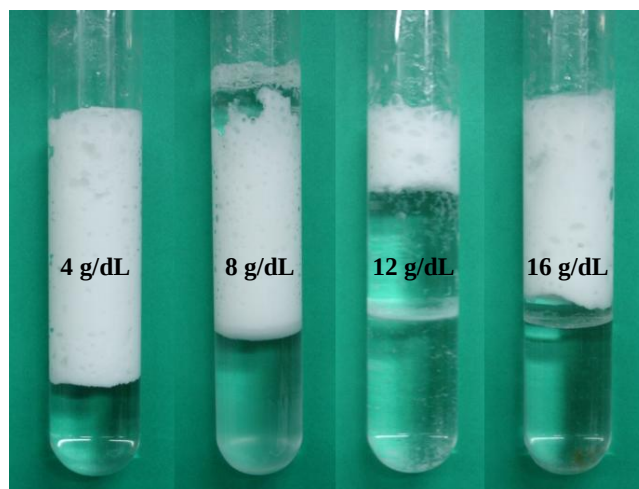


Figura 47: Emulsiones con surfactante iónico que conforman el barrido de salinidad para una fracción volumétrica de agua de 0,50

VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DEL GRADIENTE DE DEFORMACIÓN

En la Figura 48 y Figura 49 se presenta la viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones con diferentes fracciones volumétricas de agua. Se aprecia que la viscosidad disminuye a medida que aumenta el gradiente de deformación, lo que corresponde al comportamiento pseudo-plástico característico de las emulsiones.

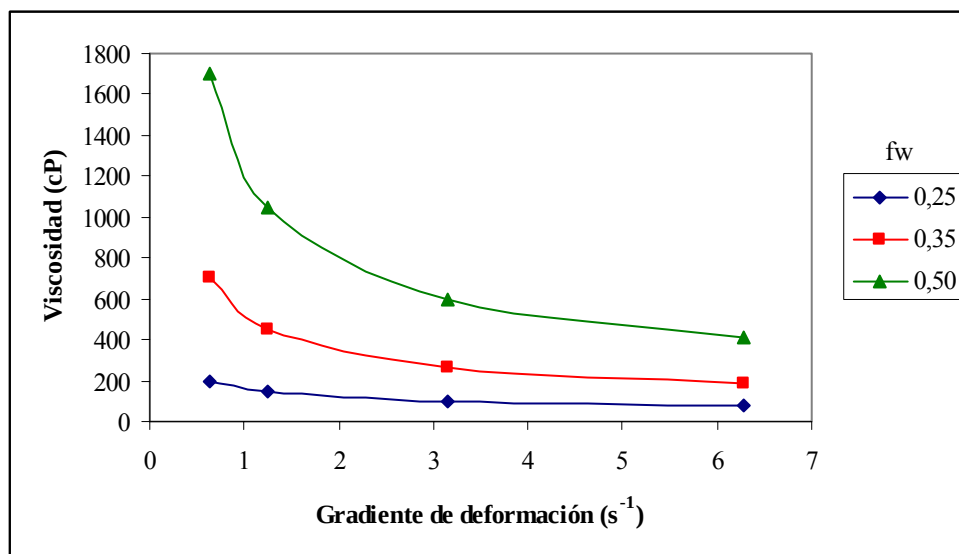


Figura 48: Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones con diferentes valores de fracción volumétrica de agua en el intervalo (0,25 – 0,50) para un HLB de 5,5, sin alcohol

En ambas Figuras se aprecia que la viscosidad incrementa con el aumento de la fracción volumétrica de agua. Esto se debe a que a medida que aumenta la cantidad de agua en la emulsión, las interacciones de las gotas entre sí se hacen cada vez mayores, lo que genera que la emulsión se torne cada vez más viscosa.

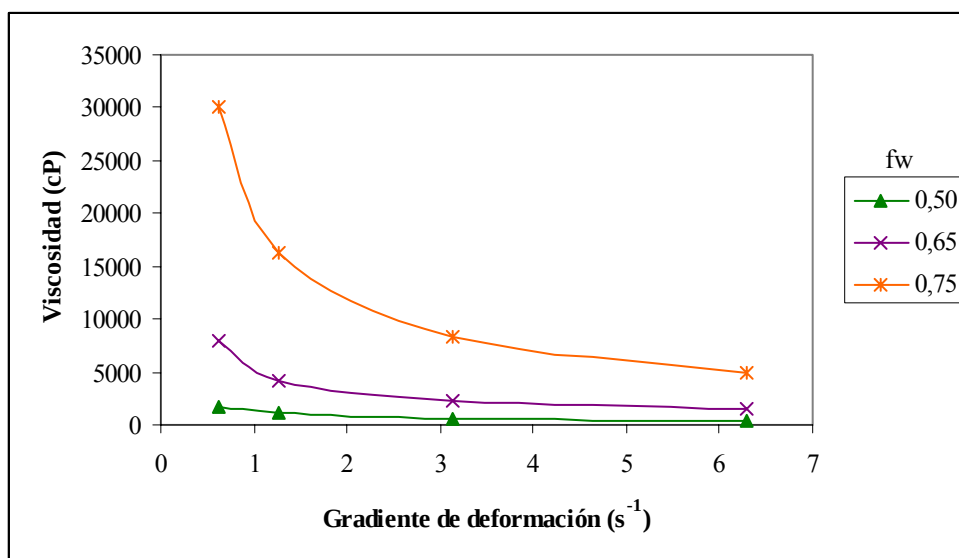


Figura 49: Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones con diferentes valores de fracción volumétrica de agua en el intervalo (0,50 – 0,75) para un HLB de 5,5, sin alcohol

En la Figura 50 se aprecia el comportamiento pseudo-plástico de emulsiones con diferentes contenidos de alcohol. Se observa que la viscosidad disminuye con el incremento del contenido de alcohol. Se puede pensar que la presencia de alcohol en la emulsión disminuye las interacciones de las gotas entre sí, lo que genera una disminución de la viscosidad con el aumento del contenido de alcohol.

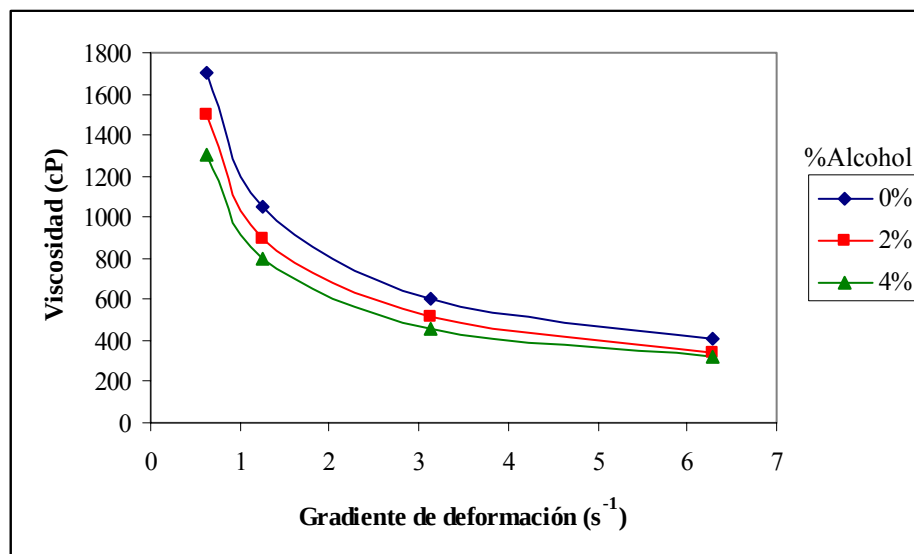


Figura 50: Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones con diferentes contenidos de alcohol para un HLB de 5,5 y una fracción volumétrica de agua de 0,50

De igual forma, en la Figura 51 se presenta el comportamiento pseudo-plástico de emulsiones con diferentes contenidos de sal. Se observa que la viscosidad aumenta con el incremento de sal en la emulsión. Se puede pensar que la salinidad de la fase acuosa aumenta las interacciones de las gotas entre sí, lo que genera un aumento de la viscosidad con el aumento de la salinidad.

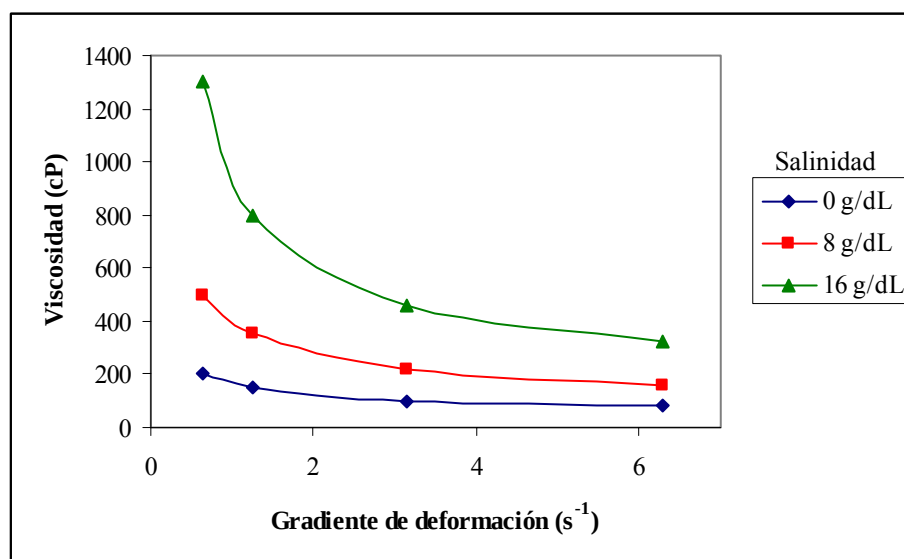


Figura 51: Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones con diferentes contenidos de sal para un HLB de 5,5 y una fracción volumétrica de agua de 0,25

PROTOCOLO PARA LA PREPARACIÓN DE EMULSIONES ESTABLES Y REPRODUCIBLES DE AGUA EN ACEITE

Para la preparación de emulsiones estables y reproducibles de agua en aceite es necesario disponer de parafina líquida, agua destilada, Monooleato de Sorbitano (Span 80) y Nonil Fenol Etoxilado de cuatro moles de Óxido de Etileno (Arkopal N40). (En el Anexo 12 se muestran las hojas de especificación de los componentes mencionados). Es necesario también un beaker de 600 mL, así como el material de laboratorio que permita la medición de los volúmenes de los componentes. También se debe contar con un mezclador manual BRAUN MR 5550 de velocidad variable.

Para preparar una cantidad de emulsión de 250 mL.

- ✓ Seleccionar la fracción volumétrica a utilizar (entre 0,25; 0,50 ó 0,75) de acuerdo a la aplicación específica que vaya a tener la emulsión.
- ✓ Añadir el volumen de parafina al beaker de 600 mL, según la Tabla 27.

Tabla 27: Volumen de parafina y agua según la fracción volumétrica de agua para emulsiones de 250 mL

Fracción volumétrica de agua (v/v)	V_{Parafina} (mL)	V_{Agua} (mL)
0,25	187,5	62,5
0,50	125,0	125,0
0,75	62,5	187,5

- ✓ Añadir el volumen de surfactante a la parafina. Este volumen será una mezcla de Span 80 y Arkopal N40. La Tabla 28 presenta los volúmenes de surfactantes de acuerdo a la fracción volumétrica de agua.

Tabla 28: Volumen de los surfactantes Span 80 y Arkopal N40 según la fracción volumétrica de agua para emulsiones de 250 mL

Fracción volumétrica de agua (v/v)	V_{Span80} (mL)	V_{ArkopalN40} (mL)
0,25	3,7	1,3
0,50	3,7	1,3
0,75	4,2	0,8

- ✓ Homogenizar la mezcla de parafina y surfactantes con una varilla de vidrio.
- ✓ Acondicionar una bureta con el volumen de agua destilada según la Tabla 27.
- ✓ Sumergir el mezclador manual en la mezcla.
- ✓ Iniciar la agitación a una velocidad entre 6100 y 9500 rpm, mientras se agrega el agua con la bureta a la velocidad que se muestra en la Tabla 29 según la fracción volumétrica de agua empleada.

Tabla 29: Velocidad de agregación del agua según la fracción volumétrica de agua para emulsiones de 250 mL

Fracción volumétrica de agua (v/v)	Velocidad de agregación (mL/min)
0,25	13
0,50	25
0,75	38

- ✓ Agitar de forma continua durante 5 minutos.
- ✓ Retirar el mezclador una vez finalizado el tiempo de agitación.

VALIDACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DE LAS EMULSIONES ESTABLES DE AGUA EN ACEITE

Para validar la reproducibilidad de las emulsiones se prepararon dos veces más las emulsiones consideradas como las más estables, partir de las cuales se realizó el protocolo. Se consideró la emulsión más estable con una fracción volumétrica de agua de 0,25; con 0,50 y con 0,75.

En la Figura 52 se presenta el porcentaje promedio de volumen separado de la emulsión con 25% de agua. El promedio reportado es generado por la separación de fases evaluada diariamente para las tres emulsiones obtenidas con las mismas características. Estos valores presentan una desviación estándar promedio de 0,28.

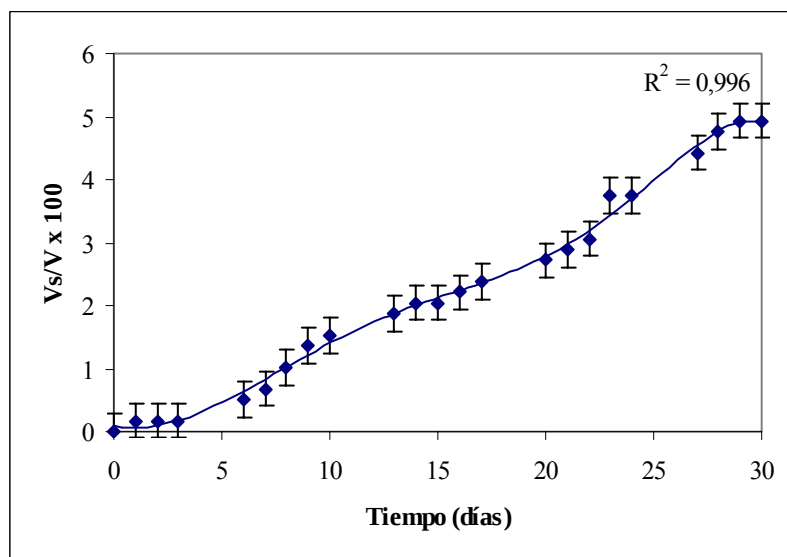


Figura 52: Porcentaje de volumen separado promedio de las emulsiones con una fracción volumétrica de agua de 0,25

De la misma manera, en la Figura 53 se presenta el porcentaje promedio de volumen separado de la emulsión con 50% de agua. Estos valores presentan una desviación estándar promedio de 0,25.

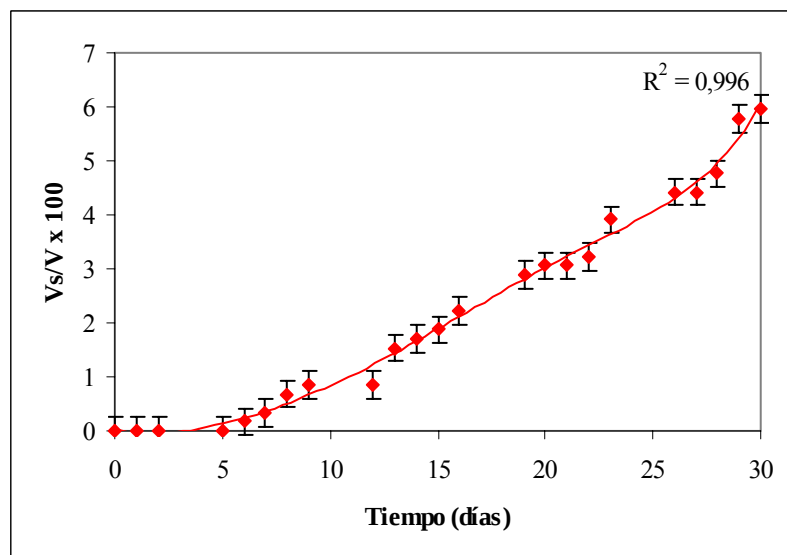


Figura 53: Porcentaje de volumen separado promedio de las emulsiones con una fracción volumétrica de agua de 0,50

De la misma manera, en la Figura 54 se presenta el porcentaje promedio de volumen separado de la emulsión con 75% de agua. Estos valores presentan una desviación estándar promedio de 0,14.

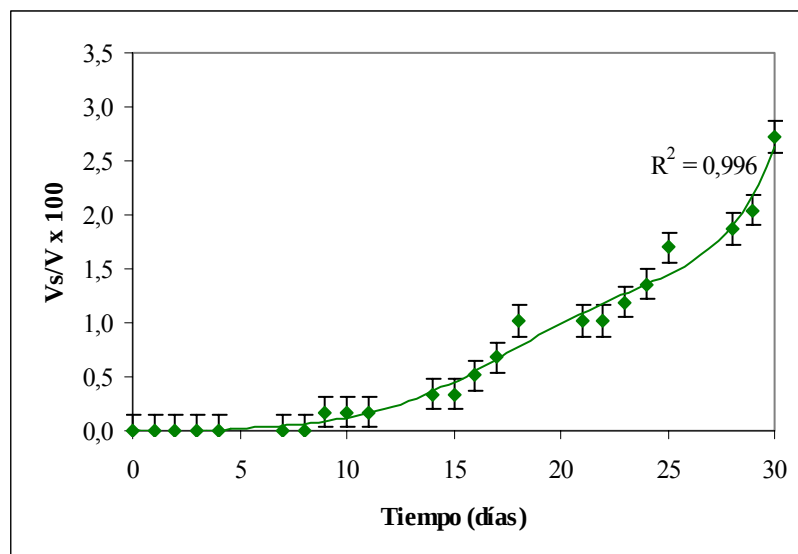


Figura 54: Porcentaje de volumen separado promedio de las emulsiones con una fracción volumétrica de agua de 0,75

La desviación entre sí de la separación de fases obtenida de las emulsiones repetidas para la validación del protocolo, para los diferentes valores de fracción volumétrica de agua, no es muy significativa, razón por la que se considera que el protocolo es válido para la preparación de emulsiones estables y reproducibles.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- ✓ El contenido de surfactante favorable para obtener una emulsión estable debe estar entre 1,5 y 2,0% de una mezcla de Monooleato de Sorbitano (Span 80) y Nonil Fenol Etoxilado de cuatro moles de Óxido de Etileno (Arkopal N40).
- ✓ Se alcanza una mayor estabilidad de las emulsiones del tipo W/O para un HLB igual a 5,5.
- ✓ Para obtener una mezcla de surfactantes con un HLB de 5,5, las fracciones volumétricas deben ser 0,73 de Monooleato de Sorbitano (Span 80) y el resto de Nonil Fenol Etoxilado de cuatro moles de Óxido de Etileno (Arkopal N40).
- ✓ La utilización de Octanol como co-surfactantes no mejora la estabilidad de una emulsión.
- ✓ El Octanol disminuye la densidad de la fase oleica, generando una diferencia de densidades entre las fases de la emulsión y, por lo tanto, la separación rápida de la misma.
- ✓ Una salinidad de la fase acuosa entre 4 y 8 g/dL favorece la estabilidad de la emulsión.
- ✓ La estabilidad de las emulsiones se ve favorecida con una agitación continua con velocidades entre 6100 y 9500 rpm.

- ✓ La estabilidad de la emulsión se ve favorecida con tiempos de agitación entre 5 y 10 minutos.
- ✓ La cantidad de emulsión óptima a preparar debe ser de 250 mL.
- ✓ No se formaron emulsiones estables con Dodecil Sulfonato de Sodio en una cantidad de 2 g/dL.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

- ✓ Estudiar del efecto de otros alcoholes como Butanol, Pentanol y Hexanol en la estabilidad de las emulsiones.
- ✓ Hacer un estudio más detallado de la influencia de los factores fluomecánicos en la estabilidad de la emulsión. Ampliar los rangos de los factores estudiados.
- ✓ Estudiar el efecto de la composición de Dodecil Sulfato de Sodio a fin de determinar la cantidad óptima para formar una emulsión estable.
- ✓ Estudiar la estabilidad con la variación en el tiempo de la distribución de tamaños de gota de las emulsiones.
- ✓ Validar el protocolo de preparación de emulsiones estables y reproducibles.

CAPÍTULO VII

GLOSARIO

Anfífilo: característica de sustancias químicas que define una afinidad por las sustancias polares y no-polares.

Barrido: variación de una propiedad.

Coalescencia: mecanismo de transferencia de masa de una gota a otra en una emulsión.

Dispersión: sistema polifásico en el cual una fase se encuentra en forma fragmentada dentro de otra.

Emulsión: dispersión de gotas de un líquido en otro con el cual es inmiscible.

Micela: agregado de surfactante.

Surfactante: sustancia química cuya estructura molecular le confiere una doble afinidad polar y a la vez no-polar.

CAPÍTULO VIII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antón, R. (1992) Tensión Interfacial. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 10 p.
- Antón, R. (1993) Mezclas de Surfactantes. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 26 p.
- Becher, P. (1965) Emulsions: Theory and Practice. Second Edition. New York, USA: Reinhold Publishing Corporation. 440 p.
- Gamal, M. E., Mohamed, A.-M. O. y Zekri, A. Y. (2005) Effect of asphaltene, carbonate and clay mineral contents on water cut determination in water-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 46, 209-224.
- Jiao, J. y Burgess, D. J. (2003) Ostwald ripening of water-in-hydrocarbon emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 509-516.
- Kallevik, H., Kvalheim, O. M. y Sjöblom, J. (2000) Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225, 494-504.

- Marfisi, Shirley. (2004) Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. Tesis de Doctorado. Universidad de Los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química, Mérida.
- Midttun, Ø., Kallevik, H., Sjöblom, J. y Kvalheim, O. M. (2000) Multivariate Screening Analysis of Water-in-Oil Emulsions in High External Electric Fields as Studied by Means of Dielectric Time Domain Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, 262-271.
- Novales, B., Papineau, P., Sire, A. y Axelos, M. A. V. (2003) Characterization of emulsions and suspensions by video image analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 221, 81-89.
- Padrón, A. C. y Zúñiga, P. J. (2005) Aplicación de la técnica de microscopía óptica para la caracterización de sistemas dispersos formados por crudo, agua y sólidos. Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química, Caracas.
- Pekdemir, T., Akay, G., Dogru, M., Merrells, R. E. y Schleicher, B. (2003) Demulsification of Highly Stable Water-in-Oil Emulsions. *Separation Science and Technology*, 38 (5), 1161-1183.
- Salager, J. L. (1993) *Surfactantes en Solución Acuosa. Versión N° 2*. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 26 p.

- Salager, J. L. (1999a) Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte. Parte A. Introducción y Conceptos de Formulación Fisicoquímica. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 19 p.
- Salager, J. L. (1999b) Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte. Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 43 p.
- Salager, J. L. (1999c) Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte. Parte C. Efectos de la Formulación. Versión N° 2. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 22 p.
- Salager, J. L. (2000) Formulation Concepts for the Emulsion Maker. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 54 p.
- Salager, J. L., Briceño, M. I. y Bracho, C. L. (2001) Heavy Hydrocarbon Emulsions. Making Use of the State of the Art in Formulation Engineering. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, edited by Johan Sjöblom, 455-495.
- Salager, J. L. y Fernández, A. (2004) Surfactantes. Generalidades y Materias Primas. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. 23 p.

Song, M.-G., Jho, S.-H., Kim, J.-Y. y Kim, J.-D. (2000) Rapid Evaluation of Water-in-Oil (w/o) Emulsion Stability by Turbidity Ratio Measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230, 213-215.

Sztukowski, D. M., Jafari, M., Alboudwarej, H. y Yarranton, H. W. (2003) Asphaltene self-association and water-in-hydrocarbon emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 179-186.

Xia, L., Lu, S. y Cao, G. (2004) Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 504-506.

Talleres:

Alayón, M. (2006, marzo 1-2) Taller Básico sobre Surfactantes y Emulsiones. Ponencia presentada en el Curso de Formulación de Emulsiones de Agua en Aceite. Caracas: Escuela de Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela.

Páginas Web:

Brookfield. Disponible en: <http://www.brookfieldengineering.com/products/viscometers/laboratory-dial-reading.asp> [Consulta: 2006, junio 5]

Chemicalland21. Disponible en: <http://chemicalland21.com/petrochemical/nPARAFFINS.htm> [Consulta: 2006, junio 10]

Composite. Disponible en: <http://composite.about.com/library/glossary/b/bldefb808.htm> [Consulta: 2006, junio 5]

Merck. Disponible en: <http://chemdat.merck.de/mda/ve/index.html> [Consulta: 2006a, julio 7]

Merck. Disponible en: http://chemdat.merck.de/pls/pi03p/web2.search_page2?text=107160&lang=4 [Consulta: 2006b, julio 8]

Universidad de Santiago de Compostela (USC). Fluidos Newtonianos y No Newtonianos. Disponible en: http://chaos.usc.es/FMMETEO/CLASES/Web_Fluidos/Newtonianos.pdf [Consulta: 2006, mayo 6]

CAPÍTULO IX
ANEXOS

ANEXO 1

Tabla 30: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de porcentaje de surfactante

Día/%Surf.	Vs/V						
	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	8,0	10
1	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
3	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
6	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
7	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
8	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
9	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
10	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
13	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
14	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
15	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
16	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
17	0,04	0,04	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02
20	0,05	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02
21	0,06	0,06	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
22	0,06	0,06	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
23	0,06	0,06	0,03	0,04	0,03	0,05	0,02
24	0,07	0,06	0,03	0,04	0,03	0,05	0,03
27	0,08	0,07	0,04	0,05	0,05	0,05	0,03
28	0,08	0,08	0,04	0,05	0,05	0,05	0,03
29	0,09	0,08	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03
30	0,09	0,08	0,05	0,05	0,06	0,05	0,04

Tabla 31: Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de porcentaje de surfactante

%Surf.	Tipo de emulsión	Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
0,5	W/O	32	0,88
1,0	W/O	39	0,88
1,5	W/O	31	0,88
2,0	W/O	39	0,87
4,0	W/O	36	0,86
8,0	W/O	39	0,86
10	W/O	38	0,86

ANEXO 2

Tabla 32: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,25

	Vs/V				
Día/HLB	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
1	0,36	0,01	0,01	0,01	0,01
2	0,44	0,01	0,01	0,01	0,01
3	0,50	0,01	0,01	0,01	0,01
6	0,54	0,01	0,01	0,01	0,01
7	0,56	0,01	0,01	0,01	0,01
8	0,56	0,01	0,01	0,01	0,01
9	0,57	0,01	0,01	0,01	0,01
10	0,57	0,01	0,01	0,02	0,01
13	0,58	0,02	0,02	0,02	0,07
14	0,58	0,02	0,02	0,04	0,07
15	0,58	0,02	0,02	0,04	0,07
16	0,58	0,02	0,02	0,05	0,08
17	0,58	0,03	0,02	0,06	0,09
20	0,58	0,03	0,03	0,06	0,11
21	0,58	0,03	0,03	0,06	0,12
22	0,58	0,03	0,03	0,07	0,14
23	0,58	0,03	0,04	0,08	0,16
24	0,58	0,03	0,04	0,08	0,16
27	0,58	0,04	0,05	0,10	0,21
28	0,58	0,04	0,05	0,11	0,22
29	0,58	0,04	0,05	0,12	0,23
30	0,58	0,05	0,05	0,13	0,26

Tabla 33: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,50

	Vs/V				
Día/HLB	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
1	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
2	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00
3	0,12	0,04	0,00	0,00	0,00
6	0,14	0,04	0,01	0,01	0,01
7	0,16	0,04	0,01	0,01	0,01
8	0,16	0,04	0,01	0,01	0,01
9	0,19	0,05	0,01	0,01	0,02
10	0,21	0,06	0,01	0,02	0,03
13	0,21	0,07	0,02	0,03	0,04
14	0,21	0,07	0,02	0,03	0,04
15	0,21	0,08	0,02	0,03	0,04
16	0,22	0,08	0,02	0,03	0,04
17	0,23	0,09	0,03	0,04	0,06
20	0,23	0,09	0,03	0,04	0,06
21	0,23	0,09	0,03	0,04	0,06
22	0,23	0,09	0,03	0,05	0,07
23	0,23	0,10	0,04	0,06	0,08
24	0,23	0,10	0,05	0,06	0,09
27	0,23	0,11	0,05	0,07	0,09
28	0,23	0,11	0,05	0,07	0,09
29	0,25	0,11	0,06	0,08	0,10
30	0,25	0,11	0,06	0,08	0,10

Tabla 34: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para una fracción volumétrica de agua igual a 0,75

Día/HLB	Vs/V				
	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,00	0,29	0,24	0,26
8	0,00	0,00	0,33	0,27	0,32
9	0,00	0,00	0,33	0,29	0,32
10	0,00	0,00	0,35	0,31	0,34
13	0,00	0,00	0,36	0,31	0,36
14	0,01	0,01	0,37	0,34	0,42
15	0,01	0,01	0,38	0,36	0,44
16	0,01	0,01	0,39	0,38	0,45
17	0,01	0,01	0,39	0,39	0,46
20	0,02	0,01	0,39	0,40	0,48
21	0,02	0,01	0,40	0,42	0,52
22	0,02	0,01	0,40	0,43	0,53
23	0,02	0,01	0,40	0,45	0,54
24	0,02	0,02	0,40	0,45	0,55
27	0,02	0,02	0,40	0,46	0,55
28	0,02	0,02	0,41	0,47	0,56
29	0,02	0,02	0,42	0,51	0,58
30	0,03	0,03	0,43	0,52	0,61

Tabla 35: Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de HLB para diferentes fracciones volumétricas de agua

fw	HLB	Tipo de emulsión	Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
0,25	4,5	W/O	34	0,85
	5,0	W/O	41	0,85
	5,5	W/O	37	0,85
	6,0	W/O	40	0,85
	6,5	W/O	41	0,84
0,50	4,5	W/O	38	0,86
	5,0	W/O	41	0,86
	5,5	W/O	41	0,88
	6,0	W/O	40	0,87
	6,5	W/O	41	0,88
0,75	4,5	W/O	39	0,91
	5,0	W/O	37	0,90
	5,5	W/O	38	0,93
	6,0	W/O	38	0,89
	6,5	W/O	39	0,92

ANEXO 3

Tabla 36: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol del 2%

Día/HLB	Vs/V				
	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
1	0,10	0,01	0,00	0,00	0,00
2	0,14	0,01	0,00	0,00	0,00
3	0,20	0,08	0,00	0,00	0,01
6	0,51	0,44	0,01	0,01	0,03
7	0,55	0,50	0,01	0,01	0,06
8	0,57	0,54	0,06	0,06	0,09
9	0,58	0,55	0,06	0,06	0,09
10	0,61	0,58	0,06	0,06	0,09
13	0,65	0,61	0,12	0,11	0,15
14	0,65	0,63	0,12	0,13	0,18
15	0,67	0,63	0,14	0,13	0,22
16	0,67	0,65	0,15	0,14	0,23
17	0,68	0,65	0,17	0,17	0,26
20	0,69	0,68	0,20	0,22	0,30
21	0,70	0,68	0,20	0,24	0,31
22	0,70	0,68	0,23	0,26	0,37
23	0,70	0,69	0,26	0,27	0,37
24	0,72	0,70	0,27	0,29	0,41
27	0,73	0,72	0,31	0,33	0,47
28	0,73	0,72	0,34	0,35	0,49
29	0,73	0,74	0,35	0,36	0,52
30	0,77	0,75	0,39	0,41	0,56

Tabla 37: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de HLB para un contenido de alcohol del 4%

	Vs/V				Vs/V	
Día/HLB	4,5	5,0	5,5	Día/HLB	6,0	6,5
1	0,30	0,32	0,29	0	0,38	0,42
2	0,30	0,34	0,31	1	0,39	0,45
3	0,79	0,37	0,35	2	0,44	0,49
6	0,86	0,39	0,37	5	0,44	0,51
7	0,86	0,39	0,38	6	0,46	0,53
8	0,86	0,41	0,39	7	0,47	0,53
9	0,86	0,41	0,39	8	0,50	0,55
10	0,88	0,43	0,41	9	0,53	0,60
13	0,88	0,52	0,61	12	0,56	0,66
14	0,88	0,56	0,69	13	0,56	0,66
15	0,88	0,66	0,75	14	0,63	0,81
16	0,88	0,76	0,75	15	0,71	0,98
17	0,88	0,84	0,78	16	0,94	0,98
20	0,89	0,85	0,78	19	0,94	0,98
21	0,89	0,85	0,78	20	0,94	0,98
22	0,90	0,85	0,79	21	0,94	0,98
23	0,90	0,85	0,80	22	0,94	0,98
24	0,90	0,85	0,80	23	0,94	0,98
27	0,90	0,85	0,81	26	0,95	0,98
28	0,91	0,85	0,81	27	0,95	0,98
29	0,91	0,85	0,81	28	0,95	0,99
30	0,91	0,85	0,84	29	0,95	0,99

Tabla 38: Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de HLB para diferentes contenidos de alcohol

%Alcohol	HLB	Tipo de emulsión	Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
2%	4,5	W/O	38	0,89
	5,0	W/O	43	0,88
	5,5	W/O	43	0,89
	6,0	W/O	43	0,89
	6,5	W/O	53	0,88
4%	4,5	W/O	47	0,89
	5,0	W/O	46	0,88
	5,5	W/O	49	0,89
	6,0	W/O	41	0,89
	6,5	W/O	39	0,88

ANEXO 4

Tabla 39: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol para una fracción volumétrica de agua igual a 0,25

	Vs/V		Vs/V	
Día/%Alcohol	0	Día/%Alcohol	2	4
1	0,01	1	0,00	0,00
2	0,01	2	0,00	0,02
3	0,01	5	0,02	0,06
6	0,01	6	0,02	0,09
7	0,01	7	0,03	0,10
8	0,01	8	0,03	0,10
9	0,01	9	0,04	0,10
10	0,01	12	0,06	0,13
13	0,02	13	0,07	0,13
14	0,02	14	0,08	0,15
15	0,02	15	0,08	0,16
16	0,02	16	0,09	0,16
17	0,02	19	0,11	0,77
20	0,03	20	0,11	0,78
21	0,03	21	0,12	0,78
22	0,03	22	0,12	0,78
23	0,04	23	0,13	0,78
24	0,04	26	0,17	0,78
27	0,05	27	0,17	0,78
28	0,05	28	0,20	0,78
29	0,05	29	0,22	0,79
30	0,05	30	0,24	0,79

Tabla 40: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol para una fracción volumétrica de agua igual a 0,50

	Vs/V		Vs/V	
Día/%Alcohol	0	Día/%Alcohol	2	4
1	0,00	1	0,00	0,29
2	0,00	2	0,00	0,31
5	0,00	3	0,00	0,35
6	0,01	6	0,01	0,37
7	0,01	7	0,01	0,38
8	0,01	8	0,06	0,39
9	0,01	9	0,06	0,39
12	0,01	10	0,06	0,41
13	0,02	13	0,12	0,61
14	0,02	14	0,12	0,69
15	0,02	15	0,14	0,75
16	0,02	16	0,15	0,75
19	0,03	17	0,17	0,78
20	0,03	20	0,20	0,78
21	0,03	21	0,20	0,78
22	0,03	22	0,23	0,79
23	0,04	23	0,26	0,80
26	0,05	24	0,27	0,80
27	0,05	27	0,31	0,81
28	0,05	28	0,34	0,81
29	0,06	29	0,35	0,81
30	0,06	30	0,39	0,84

Tabla 41: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol para una fracción volumétrica de agua igual a 0,75

	Vs/V		Vs/V	
Día/%Alcohol	0	Día/%Alcohol	2	4
1	0,00	1	0,37	0,68
2	0,00	2	0,49	0,71
3	0,00	5	0,58	0,74
4	0,00	6	0,60	0,76
7	0,29	7	0,63	0,78
8	0,33	8	0,64	0,78
9	0,33	9	0,67	0,80
10	0,35	12	0,72	0,86
11	0,36	13	0,78	0,87
14	0,37	14	0,85	0,89
15	0,38	15	0,86	0,89
16	0,39	16	0,86	0,99
17	0,39	19	0,87	0,99
18	0,39	20	0,87	0,99
21	0,40	21	0,87	0,99
22	0,40	22	0,87	0,99
23	0,40	23	0,87	0,99
24	0,40	26	0,87	0,99
25	0,40	27	0,87	0,99
28	0,41	28	0,87	0,99
29	0,42	29	0,89	0,99
30	0,43	30	0,89	0,99

Tabla 42: Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de contenido de alcohol para diferentes fracciones volumétricas de agua

fw	%Alcohol	Tipo de emulsión	Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
0,25	0%	W/O	37	0,85
	2%	W/O	38	0,86
	4%	W/O	39	0,86
0,50	0%	W/O	41	0,88
	2%	W/O	43	0,89
	4%	W/O	49	0,89
0,75	0%	W/O	38	0,93
	2%	W/O	38	0,91
	4%	W/O	38	0,92

ANEXO 5

Tabla 43: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de salinidad

	Vs/V		Vs/V			
Día/Salinidad (g/dL)	0	Día/Salinidad (g/dL)	4	8	12	16
1	0,01	1	0,00	0,00	0,46	0,25
2	0,01	4	0,00	0,00	0,46	0,50
3	0,01	5	0,00	0,00	0,46	0,50
6	0,01	6	0,00	0,00	0,46	0,50
7	0,01	7	0,00	0,01	0,46	0,51
8	0,01	8	0,00	0,01	0,46	0,51
9	0,01	11	0,01	0,01	0,46	0,51
10	0,01	12	0,01	0,01	0,46	0,51
13	0,02	13	0,01	0,01	0,47	0,51
14	0,02	14	0,01	0,01	0,47	0,51
15	0,02	15	0,02	0,01	0,47	0,51
16	0,02	18	0,02	0,02	0,47	0,51
17	0,02	19	0,02	0,02	0,47	0,51
20	0,03	20	0,02	0,02	0,47	0,51
21	0,03	21	0,02	0,02	0,48	0,51
22	0,03	22	0,02	0,02	0,48	0,52
23	0,04	25	0,02	0,02	0,50	0,52
24	0,04	26	0,02	0,02	0,50	0,52
27	0,05	27	0,02	0,02	0,50	0,52
28	0,05	28	0,03	0,03	0,50	0,52
29	0,05	29	0,03	0,03	0,50	0,52
30	0,05	32	0,04	0,04	0,52	0,52

Tabla 44: Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de salinidad

Salinidad (g/dL)	Tipo de emulsión	Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
0	W/O	37	0,85
4	W/O	40	0,86
8	W/O	44	0,86
12	W/O	39	0,87
16	W/O	46	0,87

ANEXO 6

Tabla 45: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de velocidad de agitación

Día/Velocidad (rpm)	Vs/V		Día/Velocidad (rpm)	Vs/V
	6100	9500		13400
3	0,00	0,00	1	0,00
4	0,00	0,00	2	0,00
5	0,01	0,00	5	0,00
6	0,01	0,00	6	0,01
7	0,01	0,00	7	0,01
10	0,01	0,01	8	0,01
11	0,01	0,01	9	0,01
12	0,01	0,01	12	0,01
13	0,01	0,01	13	0,02
14	0,02	0,02	14	0,02
17	0,03	0,02	15	0,02
18	0,03	0,02	16	0,02
19	0,03	0,02	19	0,03
20	0,03	0,02	20	0,03
21	0,03	0,03	21	0,03
24	0,04	0,03	22	0,03
25	0,04	0,03	23	0,04
26	0,04	0,04	26	0,05
27	0,04	0,04	27	0,05
28	0,04	0,04	28	0,05
31	0,06	0,04	29	0,06
-	-	-	30	0,06

Tabla 46: Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de velocidad de agitación

Velocidad de agitación (rpm)	Tipo de emulsión	Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
6100	W/O	32	0,88
9500	W/O	31	0,88
13400	W/O	41	0,88

ANEXO 7

Tabla 47: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de tiempo de agitación

	Vs/V		Vs/V	
Día/Tiempo (min)	5	Día/Tiempo (min)	10	20
1	0,00	1	0,00	0,00
2	0,00	2	0,00	0,00
5	0,00	3	0,00	0,00
6	0,01	4	0,00	0,01
7	0,01	7	0,00	0,01
8	0,01	8	0,00	0,01
9	0,01	9	0,01	0,02
12	0,01	10	0,01	0,02
13	0,02	11	0,01	0,02
14	0,02	14	0,02	0,03
15	0,02	15	0,02	0,03
16	0,02	16	0,02	0,03
19	0,03	17	0,02	0,03
20	0,03	18	0,02	0,03
21	0,03	21	0,03	0,03
22	0,03	22	0,03	0,04
23	0,04	23	0,04	0,04
26	0,05	24	0,04	0,05
27	0,05	25	0,04	0,09
28	0,05	28	0,07	0,12
29	0,06	29	0,08	0,13
30	0,06	30	0,09	0,13

Tabla 48: Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de tiempo de agitación

Tiempo de agitación (min)	Tipo de emulsión	Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
5	W/O	41	0,88
10	W/O	40	0,88
20	W/O	58	0,89

ANEXO 8

Tabla 49: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones obtenidas a partir de diferentes tipos de agitación

Día/Tipo	Vs/V		
	Continua	Intermitente Vel. Constante	Intermitente Vel. Variable
1	0,00	0,00	0,00
2	0,00	0,00	0,00
3	0,00	0,00	0,00
4	0,00	0,00	0,00
7	0,00	0,01	0,00
8	0,00	0,01	0,01
9	0,01	0,01	0,01
10	0,01	0,02	0,01
11	0,01	0,02	0,02
14	0,02	0,02	0,02
15	0,02	0,03	0,02
16	0,02	0,03	0,02
17	0,02	0,03	0,02
18	0,02	0,03	0,02
21	0,03	0,03	0,03
22	0,03	0,03	0,03
23	0,04	0,03	0,04
24	0,04	0,04	0,04
25	0,04	0,06	0,04
28	0,07	0,09	0,05
29	0,08	0,11	0,05
30	0,09	0,12	0,06

Tabla 50: Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones obtenidas a partir de diferentes tipos de agitación

Tipo de agitación	Tipo de emulsión	Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
Continua	W/O	40	0,88
Intermitente Vel. Constante	W/O	44	0,88
Intermitente Vel. Variable	W/O	40	0,88

ANEXO 9

Tabla 51: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones del barrido de cantidad de emulsión

Día/Cantidad (mL)	Vs/V			
	50	100	250	500
1	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,00	0,01	0,00	0,00
7	0,00	0,01	0,00	0,01
8	0,00	0,01	0,00	0,01
9	0,01	0,01	0,01	0,01
12	0,02	0,01	0,01	0,01
13	0,02	0,02	0,01	0,02
14	0,02	0,02	0,01	0,02
15	0,02	0,02	0,01	0,02
16	0,02	0,02	0,01	0,02
19	0,04	0,03	0,01	0,02
20	0,04	0,03	0,01	0,03
21	0,04	0,03	0,01	0,03
22	0,06	0,03	0,01	0,03
23	0,07	0,04	0,01	0,03
26	0,09	0,05	0,02	0,04
27	0,09	0,05	0,02	0,04
28	0,12	0,05	0,02	0,04
29	0,14	0,06	0,02	0,05
30	0,14	0,06	0,02	0,05

Tabla 52: Tipo, temperatura y densidad de las emulsiones del barrido de cantidad de emulsión

Cantidad de emulsión (mL)	Tipo de emulsión	Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
50	W/O	29	0,83
100	W/O	41	0,88
250	W/O	44	0,89
500	W/O	36	0,87

ANEXO 10

Tabla 53: Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones en un barrido de fracción volumétrica de agua

Gradiente de deformación (s^{-1}) / fw	Viscosidad (cP)				
	0,25	0,35	0,50	0,65	0,75
0,63	200	700	1700	8000	30000
1,26	150	450	1050	4250	16250
3,14	100	260	600	2300	8400
6,28	80	190	410	1550	4950

Tabla 54: Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones en un barrido de contenido de alcohol

Gradiente de deformación (s^{-1}) / %Alcohol	Viscosidad (cP)		
	0%	2%	4%
0,63	1700	1500	1300
1,26	1050	900	800
3,14	600	520	460
6,28	410	340	320

Tabla 55: Viscosidad en función del gradiente de deformación de emulsiones en un barrido de salinidad

Gradiente de deformación (s^{-1}) / Salinidad	Viscosidad (cP)		
	0 g/dL	8 g/dL	16 g/dL
0,63	200	500	700
1,26	150	350	500
3,14	100	220	300
6,28	80	160	210

ANEXO 11

Tabla 56: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones de la validación con una fracción volumétrica de agua de 0,25

Día	Emulsión 1	Emulsión 2	Emulsión 3	Promedio	Desv. Estándar
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,01	0,00	0,00	0,17	0,29
2	0,01	0,00	0,00	0,17	0,29
3	0,01	0,00	0,00	0,17	0,29
6	0,01	0,01	0,01	0,51	0,00
7	0,01	0,01	0,01	0,68	0,29
8	0,01	0,01	0,01	1,02	0,00
9	0,01	0,02	0,01	1,36	0,59
10	0,01	0,02	0,02	1,53	0,51
13	0,02	0,02	0,02	1,87	0,29
14	0,02	0,02	0,02	2,04	0,00
15	0,02	0,02	0,02	2,04	0,00
16	0,02	0,03	0,02	2,21	0,29
17	0,02	0,03	0,03	2,38	0,29
20	0,03	0,03	0,03	2,72	0,29
21	0,03	0,03	0,03	2,89	0,29
22	0,03	0,03	0,03	3,06	0,00
23	0,04	0,03	0,04	3,74	0,59
24	0,04	0,03	0,04	3,74	0,59
27	0,05	0,04	0,04	4,42	0,59
28	0,05	0,05	0,05	4,76	0,29
29	0,05	0,05	0,05	4,93	0,29
30	0,05	0,05	0,05	4,93	0,29

Tabla 57: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones de la validación con una fracción volumétrica de agua de 0,50

Día	Emulsión 1	Emulsión 2	Emulsión 3	Promedio	Desv. Estándar
0	0,00	0,00	0,00	0	0,00
1	0,00	0,00	0,00	0	0,00
2	0,00	0,00	0,00	0	0,00
5	0,00	0,00	0,00	0	0,00
6	0,01	0,00	0,00	0	0,29
7	0,01	0,00	0,01	0	0,29
8	0,01	0,01	0,01	1	0,29
9	0,01	0,01	0,01	1	0,29
12	0,01	0,01	0,01	1	0,29
13	0,02	0,01	0,02	2	0,51
14	0,02	0,02	0,02	2	0,29
15	0,02	0,02	0,02	2	0,29
16	0,02	0,02	0,03	2	0,29
19	0,03	0,03	0,03	3	0,29
20	0,03	0,03	0,03	3	0,00
21	0,03	0,03	0,03	3	0,00
22	0,03	0,04	0,03	3	0,29
23	0,04	0,04	0,04	4	0,29
26	0,05	0,04	0,04	4	0,59
27	0,05	0,04	0,04	4	0,59
28	0,05	0,05	0,05	5	0,29
29	0,06	0,06	0,06	6	0,29
30	0,06	0,06	0,06	6	0,29

Tabla 58: Variación en el tiempo de la fracción de volumen separado de las emulsiones de la validación con una fracción volumétrica de agua de 0,75

Día	Emulsión 1	Emulsión 2	Emulsión 3	Promedio	Desv. Estándar
0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00
1	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00
2	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00
3	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00
4	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00
7	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00
8	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00
9	0,00	0,01	0,00	0,2	0,29
10	0,00	0,01	0,00	0,2	0,29
11	0,00	0,01	0,00	0,2	0,29
14	0,01	0,01	0,00	0,3	0,29
15	0,01	0,01	0,00	0,3	0,29
16	0,01	0,01	0,01	0,5	0,00
17	0,01	0,01	0,01	0,7	0,29
18	0,01	0,01	0,01	1,0	0,00
21	0,01	0,01	0,01	1,0	0,00
22	0,01	0,01	0,01	1,0	0,00
23	0,01	0,02	0,01	1,2	0,29
24	0,02	0,02	0,01	1,4	0,29
25	0,02	0,02	0,02	1,7	0,29
28	0,02	0,02	0,02	1,9	0,29
29	0,02	0,02	0,02	2,0	0,00
30	0,03	0,03	0,03	2,7	0,29

ANEXO 12



RIF: J-30066111-3

NIT: 0065782847

REPORTE DE ANALISIS

PUROL 90

VASSA-9

LOTE P-90-013-06

ACEITE MINERAL BLANCO USP/NF

CLIENTE: LABORATORIO
FINE CHEMICALS
FECHA: Abril 24, 06

FECHA DE VENCIMIENTO: Abril 04, 09
FECHA DE PRODUCCIÓN: Abril 04, 06

CARACTERISTICAS FISICAS	METODO		ESPECIFIC		RESULT
	ASTM	COVENIN	MIN.	MAX.	
ASPECTO VISUAL	VISUAL		C&B		C&B
COLOR SAYBOLT	D-156	894	+30		+30
GRAVEDAD ESPECIFICA a 60/60 °F	D-1298	1143	0,8350	0,8800	0,8545
PUNTO DE FLUIDEZ, °C	D-6749			-6	-9
PUNTO DE INFLAMACION, °C	D-92	372	170		176
VISCOSIDAD, cSt a 40 °C	D-445	424	14,20	17,00	14,51
VISCOSIDAD, SSU a 37,8°C	D-445	424	80,00	90,00	80,2
PARAFINAS SOLIDAS	USP / NF		PASA		PASA

CARACTERISTICAS	METODO		ESPECIFIC		RESULT
	ASTM	COVENIN	MIN.	MAX.	
SUSTANCIAS CARBONIZABLES	D-565	1924	PASA		PASA
ANALISIS DE VERIFICACION DE NEUTRALIZACION	USP/NF		PASA		PASA
LIMITE DE COMPONENTES POLINUCLEARES, nm CFR 172,878	USP/NF			0,100	
260					0,006
270					0,001
275					0,000
280					0,001
290					0,002
300					0,001
310					0,001
320					0,002
330					0,004
340					0,002
350					0,001
OLOR			PASA		PASA
CONTENIDO DE HUMEDAD, ppm	D-4928	1009		50,00	35,47
NUMERO DE B.T., min.		1924	45		>45

F-GDC-013-02

Oct-05

EDITADO POR: F. MOLINA

REVISADO POR:
F. Molina
ANA L. QUESADA
Jefe de Laboratorio



APROBADO POR:
F. Molina
FRANCISCO BUENDICHO
Gerente de Planta

COD: 060/06

NOTA: Válido sin Enmendaduras

Specifications

	Units	Min	Max	
Acid value	mgKOH/g		8.0 ✓	k
Saponification value	mgKOH/g	149	160 ✓	k
Hydroxyl value	mgKOH/g	193	209 ✓	k
Water	% m/m		1.0 ± 0.5	k

Typical Characteristics

	Units	Value
Classification		Nonionic emulsifier ✓
Colour		Yellow
Dyn. viscosity at 25°C	mPa.s	Approx 1000
Rel.density at 25°C		Approx 1.0
HLB value		4.3 ✓
Form at 25°C		Liquid ✓

Solubilities

Soluble in most mineral oils and vegetable oils, ethyl acetate and 2-ethoxy ethanol.
 Slightly soluble in toluene, diethyl ether, dioxane, carbon tetrachloride, aniline and lower alcohols.
 Insoluble in water, acetone, propylene and ethylene glycols.

For safety data, please refer to ICI Material Safety Data Sheet

Revision: 3

Date: 3 December 2001

The information and recommendations in this publication are to the best of our knowledge, information and belief accurate at the date of publication. Nothing herein is to be construed as a warranty, express or otherwise. In all cases, it is the responsibility of the user to determine the applicability of such information or the suitability of any products for their own particular purpose. All sales of these products shall be subject to ICI's standard conditions of sale.

SPAN is a trademark of the ICI group of companies

© 2001 ICI Chemicals & Polymers Ltd.



Uniqema is a part of ICI Performance Specialties, a business of Imperial Chemical Industries PLC. Uniqema operates through ICI affiliated companies in the relevant countries such as ICI Chemicals & Polymers Ltd. and Uniqema Chemie B.V.

Ficha de Datos de Seguridad
ARKOPAL N 040

Página 1

Código del material: SXR004785
Versión: 1 - 9 / MERCOSÚltima revisión: 11.06.2003
Fecha de impresión: 07.04.2006**1. Identificación del producto y de la empresa****Nombre comercial:**
ARKOPAL N 040

Número del material: 106772

Identificación de la sociedad o empresa:CLARIANT IBERICA, S.A.
Vía Augusta, 252-260
08017 Barcelona (España)
Teléfono : +34 93 306 8121**Información de la sustancia o del preparado:**Division Functional Chemicals
Telephone: +34 93 306 8181**Teléfono de emergencia:** +34 93 306 8222**2. Composición/Información de los componentes****Características químicas:**

Nonilfenolpoliglicoleter

No. CAS : 9016-45-9**3. Identificación de peligros**

Irrita los ojos y la piel.

Tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

4. Primeros auxilios**Indicaciones generales:**Quitarse inmediatamente toda la ropa manchada o empapada.
Facilitar siempre al médico esta Ficha de Datos de Seguridad.**En caso de contacto con la piel:**

Lavar la zona afectada inmediatamente con agua y jabón.

En caso de contacto con los ojos:

Lavar cuidadosamente y a fondo con agua abundante y acudir al médico.

En caso de ingestión:

Llamar inmediatamente al médico y facilitarle esta Ficha de Datos de Seguridad.

5. Medidas de lucha contra incendios

Ficha de Datos de Seguridad

ARKOPAL N 040

Página 2

Código del material: SXR004785
Versión: 1 - 9 / MERCOS

Última revisión: 11.06.2003
Fecha de impresión: 07.04.2006

Medios de extinción adecuados:

Agua pulverizada
Espuma resistente a alcoholes
Dióxido de carbono
Polvo extintor

Riesgos especiales particulares que resultan de la exposición al producto en sí, a los productos de combustión o gases producidos:

En caso de incendio puede(n) desprenderse:
Monóxido de carbono (CO)
Dióxido de carbono (CO₂)
Los gases de combustión de materias orgánicas deben considerarse siempre como tóxicos por inhalación.

Equipo de protección para el personal de lucha contra incendios:

Utilizar aparato respiratorio autónomo.

6. Medidas a tomar en caso de vertido accidental

Medidas de precaución para las personas:

Llevar ropa de protección.

Medidas de protección del medio ambiente:

Evitar que penetre en el alcantarillado, aguas superficiales o subterráneas.

Métodos de limpieza/recogida:

Recoger con material absorbente (p. ej. arena, serrín). Lavar los restos con agua.
Eliminar de forma reglamentaria.

7. Manipulación y almacenamiento

Indicaciones para la manipulación sin peligro:

Almacenando y utilizando el producto de forma reglamentaria, no se requieren medidas especiales.

Indicaciones adicionales para las condiciones de almacenamiento:

Mantener los recipientes herméticamente cerrados y guardarlos en un sitio fresco y bien ventilado.

8. Límites de exposición y medidas de protección personal

Medidas generales de protección:

Evitar el contacto con los ojos y la piel.

Ficha de Datos de Seguridad

ARKOPAL N 040

Página 3

Código del material: SXR004785
Versión: 1 - 9 / MERCOS

Última revisión: 11.06.2003
Fecha de impresión: 07.04.2006

Medidas de higiene laboral:

Observar las medidas de precaución habituales en el manejo de productos químicos.

Protección de las manos:	En caso de exposición prolongada: Guantes de caucho butílico
Protección de las manos:	En caso de exposición de corto tiempo (protección de salpicaduras): Guantes de caucho nitrílico
Protección de las manos:	
Protección de los ojos :	Gafas protectoras

9. Propiedades físicas y químicas

Estado físico:	líquido viscoso
Color:	ligeramente amarillento
Olor:	propio, débil
Temperatura de fusión :	< -10 °C
Punto de ebullición :	> 360 °C Método : Calculado por Syracuse.
Punto de inflamación:	aprox. 220 °C Método : DIN/ISO 2592 (copa abierta)
Temperatura de ignición:	No aplicable
Temperatura de autoinflamación:	No aplicable
Límite de explosión inferior:	No aplicable
Límite de explosión superior:	No aplicable
Presión de vapor:	< 0,001 Pa (25 °C) Método : Calculado por Syracuse.
Densidad:	aprox. 1 g/cm ³ (50 °C) Método : DIN 51757
Densidad a granel:	No aplicable

Ficha de Datos de Seguridad
ARKOPAL N 040

Página 4

Código del material: SXR004785
Versión: 1 - 9 / MERCOSÚltima revisión: 11.06.2003
Fecha de impresión: 07.04.2006

Densidad relativa del vapor (referida al aire):	No aplicable
Solubilidad en agua:	(20 °C) Insoluble.
Solubilidad en:	Grasa Sin determinar
Valor pH:	6 - 8 (20 °C, 50 g/l) Método : DIN 53996 Etanol/agua 1:1.
Coefficiente de reparto n-octanol/agua (log Pow):	4,53 Método : Calculado por Syracuse.
Viscosidad (dinámica) :	aprox. 43 mPa.s (50 °C) Método : DIN 53015
Viscosidad (cinemática) :	 Sin determinar
Cl.combust.polvo (RFA):	

10. Estabilidad y reactividad

Descomposición térmica:	> 350 °C Método : DSC (calorimetría dif. de barrido)
--------------------------------	---

Reacciones peligrosas:

Almacenando y manipulando el producto adecuadamente, no se producen reacciones peligrosas.

11. Informaciones toxicológicas

Toxicidad oral aguda:	DL50 > 2.000 mg/kg (Rata) Método : OCDE 401
------------------------------	--

Toxicidad aguda por inhalación:	Sin determinar
--	----------------

Toxicidad dérmica aguda:	Sin determinar
---------------------------------	----------------

Ficha de Datos de Seguridad
ARKOPAL N 040

Página 5

Código del material: SXR004785
Versión: 1 - 9 / MERCOSÚltima revisión: 11.06.2003
Fecha de impresión: 07.04.2006

Irritación cutánea:	irritante (Conejo) Procedencia : CESIO
Irritación ocular:	irritante (Ojo de conejo) Procedencia : CESIO
Sensibilización:	Sin determinar
Mutagenicidad:	Sin determinar

12. Informaciones ecológicas

Biodegradación:	< 20 % Método : OCDE 301 D
Toxicidad en peces:	CL0 10 mg/l (48 h, Poecilia reticulata)
Toxicidad en bacterias:	CE50 > 1.000 mg/l Método : OCDE 209
Demanda química de oxígeno (DQO):	2.175 mg/g

Observaciones:

Impedir que el producto penetre en el suelo, los cursos de agua o el alcantarillado.

13. Eliminación de residuos**Producto:**

Observando las normas locales en vigor, puede llevarse a una planta incineradora de residuos industriales.

Envases/embalajes sin limpiar:

Tener en cuenta la legislación aplicable a la reutilización o eliminación de envases/embalajes usados.

14. Información relativa al transporte

Ficha de Datos de Seguridad

ARKOPAL N 040

Página 6

Código del material: SXR004785
Versión: 1 - 9 / MERCOS

Última revisión: 11.06.2003
Fecha de impresión: 07.04.2006

MERCO

Nombre técnico correcto: SUSTANCIA LIQUIDAS PELIGROSAS PARA EL MEDIO AMBIENTE, N.E.P.
Clase: 9
Grupo de embalaje: III
No. ONU: UN 3082
Riesgo primario: 9
No. de peligro: 90
Observaciones: Transporte permitido
Componente(s) peligroso(s): Nonilfenol etoxilado

IATA

Proper shipping name: Environmentally hazardous substance, liquid, n.o.s.
Class: 9
Packing group: III
UN/ID number: UN 3082
Primary risk: 9
Remarks: Shipment permitted
Hazard inducer(s): Nonylphenol ethoxylate

IMDG

Proper shipping name: Environmentally hazardous substance, liquid, n.o.s.
Class: 9
Packing group: III
UN no.: UN 3082
Primary risk: 9
Remarks: Shipment permitted
Hazard inducer(s): Nonylphenol ethoxylate
EmS: NONE

15. Disposiciones de carácter legal

16. Otras informaciones

Tener en cuenta la legislación nacional y local aplicable.

Esta información se basa en el estado actual de nuestros conocimientos. Su objetivo es describir nuestros productos desde el punto de vista de la seguridad, por lo que no garantiza propiedades concretas de los productos.