

TENSIONES INTERFACIALES EN MICROEMULSIONES: ANALISIS DE LOS VALORES MEDIDOS Y DE LOS CALCULADOS POR EL MODELO DE ROBBINS

B. Ginzberg, D.H. Kurlat, S. Bergerman y H. Ritacco.

*Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires,
1063, Paseo Colón 850, Buenos Aires.*

Se han estudiado microemulsiones formadas por cinco componentes: dodecano (hidrocarburo), agua, ioduro de potasio-cloruro de sodio, dodecibenceno sulfonato de trietanol amina (surfactante) y n-alcohol amílico (cosurfactante).

Se han medido las tensiones interfaciales, los números de solubilidad, los índices de refracción, la densidad de las microemulsiones y de las fases en equilibrio con ellas que se obtienen a lo largo de los siguientes caminos termodinámicos: i) Concentración del alcohol variable; ii) Concentración salina variable

En ambos casos se mantienen constantes la relación agua/hidrocarburo y la temperatura.

Las tensiones interfaciales han sido medidas utilizando la técnica de la gota rotante.

Se aplicó el modelo desarrollado por Robbins^(1,2,3), que relaciona las tensiones interfaciales entre las gotas y la fase que las rodea, con las tensiones medidas entre las fases. Este autor postula que ambas tensiones son proporcionales. Se demuestra que esta correlación no es general.

INTRODUCCION

Las microemulsiones son sistemas dispersos de agua e hidrocarburo, termodinámicamente estables y transparentes.

En muchos casos estos sistemas pueden ser considerados como dispersiones de gotas esféricas^(4,5,6) de radios aproximadamente constantes, rodeadas por un medio continuo.

La formación espontánea de estas gotas y la estabilidad termodinámica de las microemulsiones requiere un tensión interfacial ultrabaja entre la fase acuosa y la hidrocarbonada^(7,8,9). Esto se consigue con la presencia de las sustancias activas en la interfaz, también denominadas surfactantes.

Se ha demostrado^(5,10) que estas sustancias se distribuyen en la interfaz que separa la fase acuosa de la fase hidrocarbonada. Desafortunadamente la tensión interfacial entre las gotas y el medio continuo no puede medirse directamente, pero es posible medir la tensión interfacial entre las fases macroscópicas en equilibrio.

Por ello hemos utilizado el modelo de Robbins^(11,12), que relaciona ambas tensiones con las características geométricas de las gotas y las composiciones de las fases en equilibrio a través de los números de solubilidad.

Este modelo se aplica a los microemulsiones medias, sistemas en los cuales estamos interesados por razones científicas y tecnológicas.

MATERIALES Y METODOS

Las microemulsiones fueron preparadas con dodecano (O), dodecibenceno sulfonato de trietanolamina (S), n-alcohol amílico (A) y una solución acuosa de cloruro de sodio (sistema 1), solución acuosa de ioduro de potasio (sistema 2). La relación agua hidrocarburo WOR=1 y la temperatura se mantuvieron constantes.

Se colocaron los componentes en tubos de vidrio graduados de 30 ml con tapa roscada y junta de teflon. Se los agitó mecánicamente durante 24 horas y se estabilizaron en un termostato a la temperatura constante de 30°C. El tiempo necesario para que las fases alcancen el equilibrio depende del tipo de microemulsión y varía entre 15 y 30 días.

Se considera que las fases se encuentran en equilibrio cuando el volumen de las mismas no se modifica después de cierto tiempo.

Del volumen medido de las distintas fases se obtienen los números de solubilidad.

Las densidades se midieron con el método pycnométrico y los índices de refracción (n) con un refractómetro tipo Abbe, que utiliza luz monocromática de sodio.

Las tensiones interfaciales se determinaron utilizando el tensiómetro de gota rotante (Universidad de Texas, modelo 500).

Se calcula la tensión interfacial utilizando la

siguiente expresión

$$\gamma = \Delta\rho \cdot \omega^2 \cdot r^3 / 4$$

donde

$\Delta\rho$ = diferencia de densidades entre las fases

ω = frecuencia angular

r = radio de la gora elongada

Los índices de refracción se utilizan para corregir el diámetro de la gota medido en el tubo capilar del tensiómetro.

La figura 1 muestra los valores de tensión interfacial entre las fases en equilibrio cuando varía la concentración de alcohol.

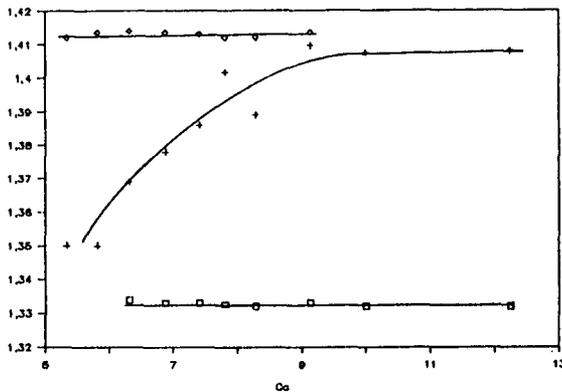


Figura 1: Índice de refracción (n) vs. concentración de alcohol (C_a).

Sistema S_1 , $C_s = 1\%$

□ fase acuosa; + microemulsión; ◇ fase hidrocarbonada.

De estas curvas puede deducirse que la concentración del surfactante y del cosurfactante en la fase acuosa e hidrocarburo puede considerarse despreciable.

DIAGRAMAS DE FASES

El modelo de Robbins es capaz de predecir la composición de las microemulsiones balanceadas, como se muestra en la Tabla 1b.

En las figuras 2a y 2b se muestran los diagramas de equilibrios de fases para los sistemas S_1 y S_2 . En ellos se indica la concentración inicial de surfactante (C_s) en función de la concentración inicial del cosurfactante (C_a). Se han indicado las zonas de microemulsiones inferiores (O/W + O), media (O + Me + W) y superiores (W/O + W) y

fase única.

C_s	K_τ	S_τ	K_δ	S_δ
1.0	0.0153	6.67	0.0222	9.49
1.5	0.0154	7.77	0.0275	10.31
2.0	0.0157	8.81	0.0255	11.46

Tabla 1a

C_s	$\tau_r/V_r^* = V_r/\delta r^*$	$(C_s+C_a)^*$	$\gamma_{op}^{1/2}$	$(C_s+C_a)_{op}$
1.0	1.0255	8.34	0.051	8.08
1.5	1.0254	9.4	0.052	9.31
2.0	1.0258	10.45	0.057	10.27

Tabla 1b

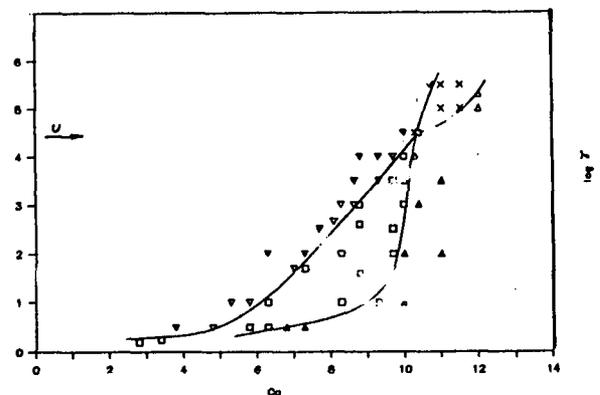
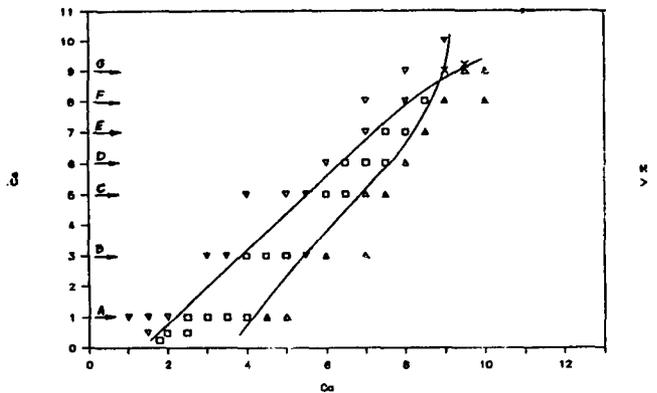


Figura 2: Diagramas de fases. a) Sistema S_1 , b) Sistema S_2 ▽ Winsor I; □ Winsor III; ▲ Winsor II; × Winsor IV.

Para el sistema S_1 , C_s varía entre 1% y 9%, a lo largo de los diferentes caminos indicados (A hasta G) en cada uno de los cuales se mantiene C_s constante y se varía C_a . Se indican los distintos equilibrios de fases que se obtienen. Se puede observar que para $C_s=1\%$ (A) hasta $C_s=8\%$ (F), el sistema pasa de microemulsiones inferiores a medias y a superiores, mientras que para $C_s=9\%$ (G) el sistema pasa de microemulsiones inferiores a únicas y a superiores. Un diagrama similar se obtiene para el sistema 2 y son similares a los obtenidos por otros autores ^(13,14).

En la figura 3 se indican los volúmenes relativos de las fases en función de C_a para los caminos termodinámicos indicados.

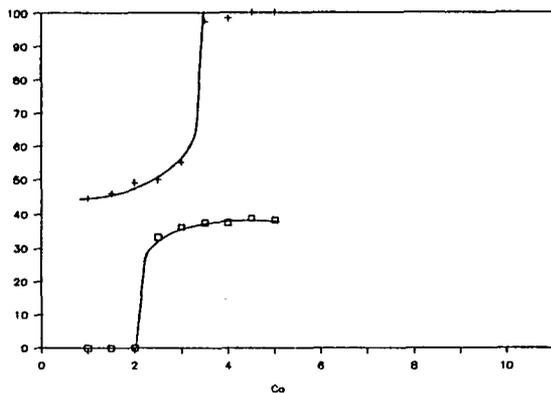


Figura 3: Volúmen relativo de fases vs. concentración de alcohol (C_a)

Sistema S_1 - $C_s = 1\%$

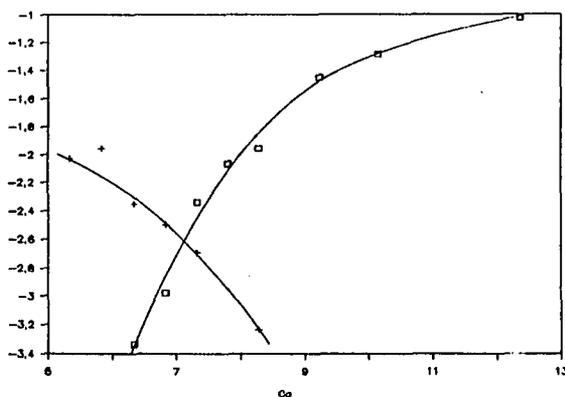


Figura 4: Tensión interfacial (log) vs. concentración de alcohol (C_a)

Sistema S_2 - $C_s = 1\%$

□ γ_{mw} ; + γ_{mo}

En la figura 4 se indican los valores medidos de la tensión interfacial entre las fases microemulsión-hidrocarburo (γ_{mo}) y microemulsión-agua (γ_{mw}) como función de la concentración de alcohol. Se observa que mientras γ_{mo} disminuye, γ_{mw} aumenta al crecer la concentración del alcohol C_a .

Modelo de Robbins

Como se indicó anteriormente, Robbins ha desarrollado un modelo que relaciona las características geométricas de las gotas con su tensión interfacial. Define el parámetro de curvatura como la relación de los radios R_o/R_w y A_w/A_o (figura 5)

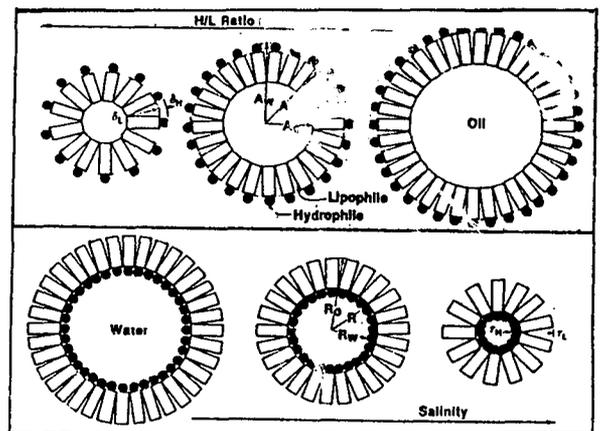


Figura 5: Esquema de la modelización geométrica de una microemulsión.

$$\frac{R_o}{R_w} = \frac{\tau_r}{V_r} = \left(1 + \frac{1}{V_w/V_s} \right)^{1/3} \text{ para gotas de agua}$$

$$\frac{A_w}{A_o} = \frac{V_r}{\delta_r} = \left(1 + \frac{1}{V_o/V_s} \right)^{1/3} \text{ para gotas de hidrocarburo}$$

siendo

τ_r = relación del espesor cabeza/cola (W/O)

δ_r = relación del espesor cabeza/cola (O/W)

R_o = radio externo de la gota (hasta la fase hidrocarburo) O/W.

R_w = radio interno de la gota (fase acuosa) W/O

A_w = radio externo de la gota (hasta la fase acuosa) W/O.

A_o = radio interno de la gota (fase hidrocarburo)
 O/W
 V_w/V_s = número de solubilidad de la fase acuosa
 V_o/V_s = número de solubilidad de la fase hidrocarburo
 $V_r = V_h/V_l$ = relación del volumen hidrofílico/lipofílico

La compresibilidad interfacial queda definida como la fracción de la variación del área molecular con respecto a la variación de la presión interfacial. (π)

$$K_h = - \left(\frac{1}{\sigma_h} \right) \frac{d\sigma_h}{d\pi}$$

$$K_l = - \left(\frac{1}{\sigma_l} \right) \frac{d\sigma_l}{d\pi}$$

siendo σ_h y σ_l las áreas de empaquetamiento de la parte hidrofílica (cabeza) y lipofílica (cola) del surfactante.

K_h = compresibilidad interfacial de la capa hidrofílica
 K_l = compresibilidad interfacial de la capa lipofílica
 $K_r = K_h/k_l$ = relación de compresibilidad

También se ha deducido la ecuación de Laplace generalizada para una dispersión de gotas de agua en hidrocarburo.

$$P_w - P_o = \left(\frac{2}{R_w} \right) \cdot \left[\gamma_w \cdot \left(1 + \frac{\tau_s}{2R_w} \right) - 2 \left(\frac{\tau_h}{R_w \cdot K_h} - \frac{\tau_l}{R_w \cdot K_l} \right) \right]$$

siendo

γ_w = tensión interfásica entre la gota y el hidrocarburo.
 τ_h = espesor del film hidrofílico en el interior de la gota de agua.
 τ_l = espesor del film lipofílico en el exterior de la gota de agua.
 $\tau_s = \tau_h + \tau_l$ = espesor del film del surfactante.

Suponiendo que las compresibilidades interfaciales se comportan como resistencias en paralelo

a la compresión en los respectivos espesores del film y que $\tau_r = V_r$, se demuestra que

$$K_{w\gamma_w} = \left[2 \cdot \left(\frac{\tau_r/V_r - 1}{\tau_r/V_r + 1} \right) \right]^2 \text{ para gotas de agua}$$

análogamente, para gotas de hidrocarburo

$$K_{o\gamma_o} = \left[2 \cdot \left(\frac{V_r/\delta_r - 1}{V_r/\delta_r + 1} \right) \right]^2$$

K_o y K_w son las compresibilidades totales para cada caso.

Como puede verse, el modelo predice que la raíz cuadrada de la tensión interfacial es una función lineal del parámetro de curvatura.

Obviamente, el valor de γ_w no puede medirse experimentalmente y por ello es interesante tratar de relacionarlo con valores medibles en forma experimental (γ_{mo} o γ_{mw})

Para ello Robbins propone la siguiente ecuación $\tau_r/V_r = f(S)$, siendo S la concentración del componente responsable de la evolución microemulsión inferior \rightarrow microemulsión media \rightarrow microemulsión superior.

La gráfica del parámetro de curvatura como función de S es aproximadamente una recta, por lo tanto su expresión matemática será:

$$\frac{\tau_r}{V_r} = K_\tau (S - S_\tau) + 1$$

$$\frac{V_r}{\delta_r} = K_\delta (S_\delta - S) + 1$$

siendo S_τ el valor de S cuando el número de solubilidad del hidrocarburo crece asintóticamente y S_δ el valor de S cuando el número de solubilidad del agua crece asintóticamente.

Las pendientes K_τ y K_δ no tienen ningún significado físico especial.

Como se vio anteriormente, $(K_w\gamma_w)^{1/2}$ y $(K_o\gamma_o)^{1/2}$ son funciones lineales de los parámetros de curvatura y éstos de S, relacionando ambas ecuaciones se obtienen las siguientes expresiones

$$K_w \gamma_w = M_1 \gamma_{mw} \quad K_o \gamma_o = M_2 \gamma_{mo}$$

En su trabajo Robbins encuentra que $M_1 = M_2 = M$

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este trabajo, para el sistema S_1 se ha variado la concentración de cloruro de sodio siendo $WOR=1$ y $C_j/C_a = 0.5$; para el sistema S_2 se varía la concentración del surfactante siendo $WOR=1$ y $C_{Na}C_1 = 1.6\%$.

En la figura 6 se han representado los parámetros de curvatura del sistema S_1 en función de la concentración de cloruro de sodio.

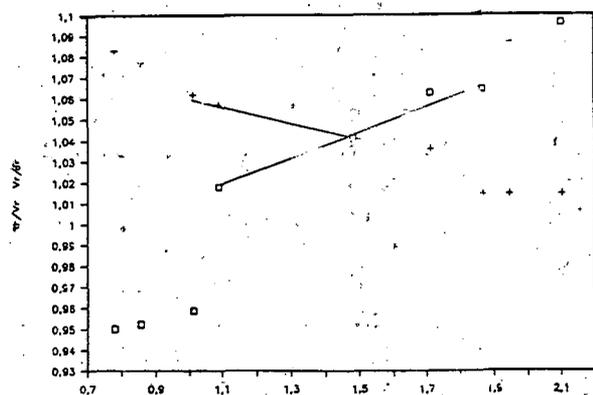


Figura 6: Parámetros de curvatura (τ/V_r , V/δ_r) vs. concentración de NaCl - Sistema S_1 .

En la figura 7 se representan la raíz cuadrada de γ_{mo} y γ_{mw} como función de la concentración de cloruro de sodio, el coeficiente de correlación que se obtiene es de 0.973 y 0.949 respectivamente.

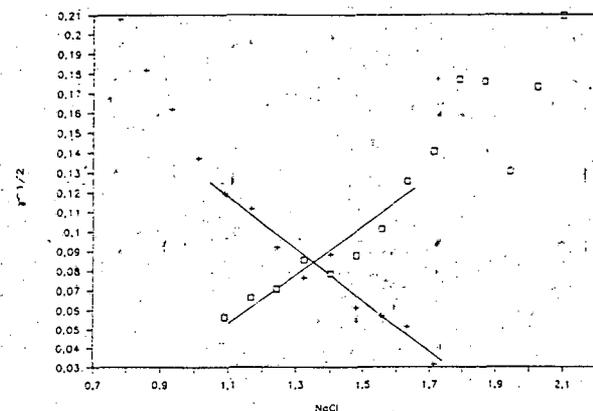


Figura 7: Raíz cuadrada de la tensión interfacial ($\gamma^{1/2}$) vs. concentración de NaCl.

En la figura 8a se han representado $(K_w \gamma_w)^{1/2}$ vs $\gamma_{mw}^{1/2}$ y en la figura 8b $(K_o \gamma_o)^{1/2}$ vs $\gamma_{mo}^{1/2}$.

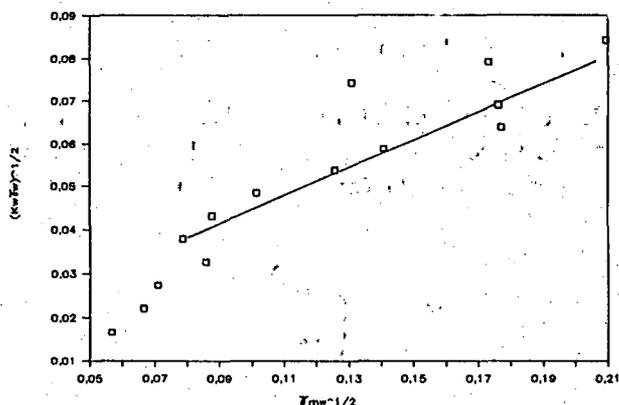


Figura 8a: $(K_w \gamma_w)^{1/2}$ vs. $\gamma_{mw}^{1/2}$

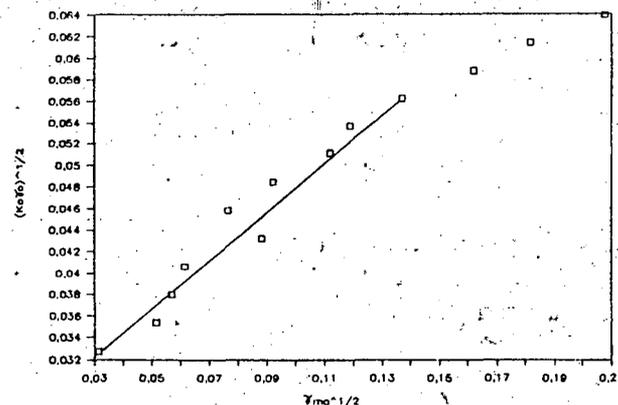


Figura 8b: $(K_o \gamma_o)^{1/2}$ vs. $\gamma_{mo}^{1/2}$

Evidentemente, el trabajo de Robbins presenta un aspecto interesante pues permite calcular la tensión interfacial y la composición para un sistema balanceado a partir de un modelo geométricamente simple, pues conociendo los parámetros de curvatura, podemos determinar la tensión interfacial.

Obviamente, se debe aceptar que existe una relación lineal entre la tensión interfacial gotas-hidrocarburo (o gotas-agua) y la tensión interfacial macroscópica entre las fase.

Si se obtuviera $M_1 = M_2 = M$, $M \cong 0.12$ (valor obtenido por Robbins) para cualquier sistema, se confirmaría que este modelo tiene validez general.

La Tabla 1a muestra los valores de las pendientes de las curvas $K_w \gamma_w = M_1 \gamma_{mw}$ y $K_o \gamma_o = M_2 \gamma_{mo}$.

Los valores obtenidos para M varían mucho

mas que los obtenidos por Robbins

$$0.1 < M_R < 0.15$$

$$0.084 < M < 0.966$$

BIBLIOGRAFIA

- (1) M.L. Robbins y J. Bock; Journ. of Coll. and Interf. Sc., 124 (2), 462 (1988).
- (2) M.L. Robbins y J. Bock; Journ. of Coll. and Interf. Sc., 124 (2), 486 (1988).
- (3) M.L. Robbins y J. Bock; Journ. of Coll. and Interf. Sc., 126 (1), 114 (1988).
- (4) P.A. Winsor, Trans. Faraday Soc. 44, 376 (1948) y "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds", pp. 7, 57-60, 68-71. Butterworths, London, 1954.
- (5) K. Shinoda, y H. Kunieda, J. Colloid Interface Sc. 42, 381 (1973).
- (6) D. Shah y R.S. Schechter, "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding". Academic Press, New York, 1977.
- (7) P.G. De Gennes y C. Taupin, J. Phys. Chem. 86, 2294 (1982).
- (8) R.L. Reed y R.N. Healy. "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding". Academic Press, New York, 1977.
- (9) D. Langevin en "Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions" (North Holland, 1985).
- (10) L.E. Scriven, Equilibrium bicontinuous structures in "Micellization Solubilization and Microemulsions" (K.L. Mittal, Ed), Vol. 2, p. 877. Plenum, New York, 1977.
- (11) Y. Taimon y S. Prager, J. Chem. Phys. 69, 2984 (1978).
- (12) C. Huh, J. Colloid Interface Sci. 71 (2), 408 (1979).
- (13) G.J. Verhoeckx, P.L. De Bruyn y Th.G. Overbeek, Journ. of Coll. and Interf. Sci. 119 (2), 404 (1987).
- (14) Th.G. Overbeek, G.J. Verhoeckx, P.L. De Bruyn y H.N.W. Lekkerkerker, Journ. of Coll. and Interf. Sci. 119 (2), 422 (1987).

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 - VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA