

# Efecto del polímero carboximetil celulosa de sodio sobre la inversión de emulsiones

## Effect of carboxymethylcellulose sodium salt on the inversion of emulsions

Celis, Maria T<sup>1-2\*</sup>; Manchego, Lisbeth<sup>1</sup>; Contreras, Michelle<sup>1</sup>; Forgiarini, Ana<sup>1-2</sup>; Vejar, Francis<sup>1</sup>; Márquez, Laura<sup>1</sup>; Briceño, Maria<sup>1</sup> y Salager Jean<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP)

<sup>2</sup> Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL)

Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes,

5101. Mérida, Venezuela.

\*celismt@ula.ve

Recibido: 02-12-2007

Revisado: 02-05-2008

### Resumen

*La inversión de fase es el proceso en donde una emulsión aceite-en- agua (O/W) es transformada a una emulsión agua-en-aceite (W/O). Este cambio se produce según dos mecanismos: el primero que se basa en la variación de la formulación del sistema es conocido como inversión transicional y el segundo es producido por un cambio de la relación agua/aceite y se llama inversión catastrófica. Esta última depende, entre otros factores, de la energía de agitación, velocidad de adición y de la viscosidad de la fase aceite. Este trabajo muestra el efecto de la variación de la viscosidad de la fase acuosa mediante la adición de un polímero aniónico (carboximetil celulosa de sodio) y de la velocidad de agitación sobre el comportamiento de fase y la frontera de inversión estándar. Los resultados muestran que al añadir la carboximetil celulosa se produce no solo un aumento de la viscosidad de la fase acuosa sino también un cambio de la formulación que resulta en el sistema al equilibrio en un incremento notorio en el ancho de la zona trifásica hasta alcanzar la viscosidad de 0,5 Pa.s. y una amplitud no significativa de esta zona entre 0,5-1Pa.s. También produce un desplazamiento de la rama catastrófica (zona B/A) de la línea de inversión estándar, lo que reduce la zona de emulsiones O/W para viscosidades menores de 0,5 Pa.s. y permanece invariante para viscosidades mayores.*

**Palabras Claves:** Formulación, polímeros, emulsiones, inversión, viscosidad.

### Abstract

*Phase inversion is the process in which emulsion oil-in-water (O/W) is transformed to water-in-oil emulsion (W/O). There are two types of emulsion inversion. The first one is based on the variation of the system formulation and is called transitional inversion whereas the second one, which takes place when the water/oil ratio is changed, is so-called catastrophic inversion. The latter, depends on the stirring energy and duration, as well as on the viscosity, as well as the viscosity of the oil phase. The present study reports the effect of an increase of aqueous phase viscosity by adding an anionic polymer (carboxymethylcellulose sodium salt) on phase behavior and standard inversion boundary. The effect of the stirring energy is also reported. The results indicate that the addition of carboxymethylcellulose alters the formulation, which results in variations in phase behavior and standard inversion boundary. It is shown that an increase of the aqueous phase viscosity produces a considerable increase in the three phase's region in the equilibrated systems until a viscosity of 0.5 Pa.s is attained, with an insignificant increase on this zone between 0.5- 1Pa.s. An increase in the viscosity of the aqueous phase also shifts the catastrophic branch of the standard inversion line, hence reducing the region of O/W emulsions for viscosities lower than 0.5 Pa.s. and this line keeps constant for higher viscosities.*

**Key words:** Formulation, Polymers, emulsions, inversion, viscosity

## 1 Introducción

Las emulsiones son sistemas conteniendo dos fases líquidas inmiscibles, que se llaman generalmente agua (W) y aceite (O), una de las cuales ha sido dispersada en la otra (fase continua) en forma de gotas de tamaño microscópico con la ayuda de un aparato de agitación mecánica. Esta dispersión está estabilizada por un tercer componente, generalmente un surfactante (S), que es una molécula anfifila, que posee un grupo polar afín al agua y un grupo no polar afín al aceite, y por tanto se adsorbe espontáneamente en la interfase (Rosen 2004)

Las emulsiones se pueden clasificar como W/O (water-in-oil) cuando consisten en gotas de agua dispersas en la fase aceite u O/W (oil-in-water) si ocurre lo contrario (Rosen 2004). La morfología de una emulsión producida por la agitación de un sistema surfactante-aceite-agua (SOW) esta ligada a las variables de formulación físico-química y de composición (Salager 2000a) que caracterizan el sistema. Un cambio, aún mínimo, de una de esas variables puede inducir a la inversión de la emulsión, es decir, un cambio de morfología por ejemplo: una emulsión del tipo O/W, puede transformarse en W/O, o viceversa. En las diferentes aplicaciones, generalmente se requiere un producto emulsionado con ciertas especificaciones en cuanto a estabilidad, tamaño de gota, viscosidad y composición. Lograr formar una emulsión con todas las especificaciones del producto buscado puede convertirse en una tarea difícil, dado el gran número de variables que influyen.

Uno de los métodos de obtención de emulsiones que se ha utilizado en la industria para fabricar diferentes productos, es el método de inversión de fase (Salager 2004). El uso que le da la industria a este proceso, hace atractivo y de gran importancia el estudio de las variables que lo afectan. La obtención de emulsiones de fase externa agua se hace cada vez más importante, pues las nuevas regulaciones ambientales de muchos países, llevan a la búsqueda de nuevos productos cada vez más compatibles con el medio ambiente, obligando a disminuir el uso de solventes orgánicos que son, por lo general, perjudiciales para el ambiente.

Las propiedades de las emulsiones en sistemas surfactante-aceite-agua (SOW) dependen no sólo de la naturaleza del surfactante y de otras variables. Desde hace más de 50 años se ha intentado cuantificar estos efectos, empezando por la caracterización del surfactante y del aceite. Griffin (1949) introdujo el Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB) para cuantificar la afinidad relativa de un surfactante con el agua y el aceite. Este concepto empírico toma en cuenta el "HLB requerido" para un aceite, correspondiendo al HLB del surfactante necesario para formar la emulsión O/W más estable. Winsor (1954) introdujo la relación  $R = A_{co}/A_{cw}$  donde  $A_{co}$  y  $A_{cw}$  son las energías relativas de interacción por unidad de área interfacial entre el anfífilo y el aceite por un lado, y el anfífilo y el agua por el otro. La relación R de Winsor permite entender la mayoría de los efectos en la interfase pero está limitada por el hecho que las energías de

interacción no pueden ser determinadas experimentalmente. Los sistemas SOW en el equilibrio han sido estudiados midiendo la evolución de la tensión interfacial cuando se cambia una variable de formulación. Se encontró que cuando  $R = 1$ , se produce un mínimo de tensión interfacial a la llamada "formulación óptima" (Shah y Schechter 1977), cuyo calificativo proviene del hecho que es la mejor para recobrar petróleo en los procesos llamados de recuperación mejorada.

Se encontró que una formulación óptima se obtenía cuando se cumplía ciertas ecuaciones numéricas y lineales llamadas correlaciones introducidas por Salager (1979) y Bourrel (1980). Unos años después de que las correlaciones empíricas fueran determinadas, se mostró que en realidad son una expresión numérica, proporcional a la "diferencia de afinidad del surfactante" (SAD), es decir, la diferencia entre el negativo del potencial químico estándar del surfactante en la fase oleica y el término correspondiente para la fase acuosa, en un sistema óptimo de tres fases. (Salager 1988).

Se demostró que el valor de SAD está directamente ligado con las propiedades de las emulsiones. En consecuencia se analiza usualmente la variación de las propiedades de las emulsiones en función de la formulación generalizada (SAD) y de una variable de composición, la relación agua/aceite expresada como el porcentaje relativo o absoluto de cada fase. Este tipo de estudio se reporta sobre un mapa bidimensional que se construye, desde el punto de vista experimental, realizando barridos de formulación a varios valores de composición y barridos de composición a varios valores de formulación. (Salager y col. 1999, 2000b)

En la Fig. 1 se muestra un diagrama bidimensional de composición-formulación, donde la formulación (SAD) se indica en la ordenada, mientras que en la abscisa está la variable de composición seleccionada. La línea punteada horizontal en el centro del gráfico indica la formulación óptima ( $SAD=0$ ), separando las regiones donde las tendencias hidrofílicas y lipofílicas dominan. Las flechas indican la correspondencia entre la formulación representada en el diagrama bidimensional y el tipo de diagrama de Winsor (gráficos superiores). Las líneas remarcadas representan el contenido de agua-aceite sobre la línea de inversión, que separa las emulsiones fase externa agua (O/W) de las emulsiones fase externa aceite (W/O) (Salager 2000a).

Los diagramas bidimensionales han sido usados para trazar el comportamiento de fase, el tipo de emulsión y otras propiedades como una función de las dos variables más significativas, es decir, la formulación y la relación agua-aceite, a una concentración constante de surfactante y para un protocolo de emulsión "estándar" a partir de un sistema preequilibrado.

Los tres segmentos que componen la línea de inversión permiten dividir el mapa en seis regiones, simbolizadas por una letra y un signo (ver Fig. 2).

La región A corresponde a una proporción aproximadamente igual de agua y aceite, la región B a un bajo conte

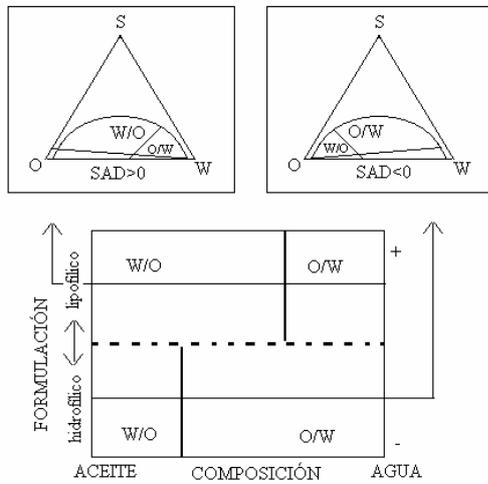


Fig. 1. Mapa bidimensional formulación-composición y su correspondencia a los diagramas ternarios. (Salager 2000a)

nido de agua y la región C a alto contenido de agua. (Salager 1999) El efecto de la formulación está dado por el signo de SAD, es decir, (+) “encima” la formulación óptima, cuando la afinidad del surfactante por la fase aceite domina, y (-) para el caso contrario, cuando su afinidad por la fase acuosa es la que predomina.

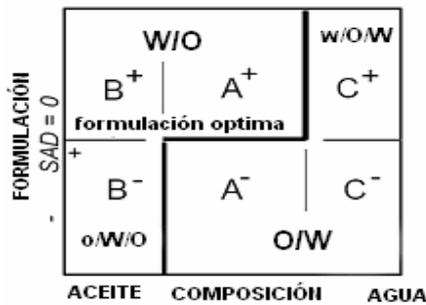


Fig. 2. Modelo de mapa bidimensional formulación-composición, representando el tipo de emulsión y la línea de inversión. (Salager y col. 1983)

Como se explicó en la sección anterior, existe una línea dentro del diagrama bidimensional formulación-composición, que separa los dos tipos de emulsiones según el tipo (O/W ó W/O) obtenido cuando se agita un sistema SOW equilibrado. A esta línea se le ha llamado “línea de inversión estándar”. Tiene forma general de un escalón, con una parte horizontal al centro, que coincide con la formulación óptima (SAD=0), y dos ramas laterales esencialmente verticales (Fig. 2).

La rama central representa la inversión transicional (basada en la variación de la formulación del sistema) y las dos ramas laterales representan la inversión catastrófica (producido por un cambio de relación agua/aceite) (Salager 1998). La rama central sigue la formulación óptima (SAD=0) y en esta región la morfología de las emulsiones

depende solo de la formulación; en realidad esta línea de inversión no es necesariamente horizontal, pero siempre sigue estrechamente la franja de formulación óptima o zona trifásica en medio del diagrama. Un sistema a SAD > 0 (ó SAD < 0), produce una emulsión normal del tipo W/O (ó de tipo O/W) hasta un contenido de fase interna del orden del 70%. En casos donde el contenido de fase interna es superior a este valor, se puede producir una inversión catastrófica y la emulsión se convierte en una emulsión llamada anormal porque no se corresponde a lo que se esperaría de la formulación. Se puede decir que para composiciones extremas, el tipo de emulsión es gobernado estrictamente por efectos volumétricos. Las emulsiones anormales son en la mayoría de los casos emulsiones múltiples, de tipo w/O/W para la zona C+, ó de tipo o/W/O para la zona B-. En forma general, puede decirse que la formulación determina el tipo de emulsión a obtener, en sistemas con contenidos de fase interna inferior a 70%. Sin embargo, para sistemas con un alto contenido de fase interna, será la composición quien determina el tipo de emulsión. Se ha reportado que cuando la viscosidad de la fase aceite aumenta, se encuentra que la rama A+/C+ es desplazada hacia la izquierda, reduciendo así la extensión de la zona A+, de fase externa aceite (Celis 1993, Pérez 1994, Rondón 1997, Santangelo 2004). Estudios con aceites muy viscosos de tipo resinas ionoméricas, poliuretano o epoxy muestran que la viscosidad de la fase aceite puede alterar los mecanismos de inversión (Brooks y Richmond, 1994, Sajjadi 2007, Saw y col. 2003, Yang y col. 2000). Mientras tanto la posición de la rama A-/B- permanece esencialmente inalterada. Cuando la viscosidad de la fase acuosa aumenta hasta viscosidades de 0,1 Pa.s entonces la rama A-/B- es desplazada a la derecha (Salager 2000a).

En lo concerniente al efecto de la velocidad de agitación, se encuentra que no sólo es importante la energía sino también la duración y el tipo de agitador, teniendo presente que una agitación más vigorosa no es lo que necesariamente conducirá al tamaño de gota más pequeño. Al trabajar con un agitador rotatorio, y al variar la velocidad de agitación, se ha encontrado que un aumento en la energía de agitación tiende a desplazar las ramas verticales hacia el centro del mapa lo que tiende a reducir la extensión de las zonas A+/A- (Salager S.E y col. 2001, Márquez L. 2001). Sin embargo se debe tener cierto cuidado con la posición del agitador respecto a la interfase agua/aceite en el momento inicial de la emulsión. Si el agitador está ubicado en la fase acuosa, entonces la proporción de agua agitada tiende a ser mayor que la proporción total, favoreciendo la formación de una emulsión O/W, y viceversa (Salager S. E. y col. 2001). El presente trabajo estudia el efecto de la variación de la viscosidad de la fase acuosa al añadir un polímero tipo aniónico (carboximetil celulosa de sodio) sobre el comportamiento de fase y la frontera de inversión estándar. Se estudia también el efecto de la velocidad de agitación sobre dicha frontera. La sal sódica de la carboximetil celulosa (CMC), es un polímero soluble en agua, preparado a partir

de la celulosa, que es el principal polisacárido constituyente de la madera y de todas las estructuras vegetales. Tiene usos muy diversos, principalmente como agente espesante de alimentos, cosméticos y en fármacos etc. y también como producto de relleno, fibra dietética, agente antigrumoso y emulsificante (Garti N. y col. 2001, Yamasaki M. y col. 2006).

## 2 Experimental

Los reactivos usados son el dodecil benceno sulfonato de sodio (DBSNa), un surfactante aniónico obtenido de Aldrich Chemical Co. Inc.; el cloruro de Sodio (NaCl) suministrado por J. T. Baker (México) y el n-pentanol de Sigma Aldrich (EE.UU.), ambos de grado analítico. La sal sodica de la carboximetil celulosa (CMC), provisto por Científica Yevara, el querosén, corte comercial ( $\mu=0,0013$  Pa.s. a  $23^{\circ}\text{C}$ ) y el agua doblemente destilada. El sistema a estudiar es del tipo surfactante-agua-aceite, en el cual está presente una fase acuosa compuesta por surfactante (DBSNa), solución acuosa de la CMC de viscosidad variable (0,001 Pa.s., 0,1 Pa.s., 0,5 Pa.s., y 1 Pa.s.) y cloruro de sodio. Las concentraciones de la CMC para las viscosidades de la fase acuosa de 0,1 Pa.s., 0,5 Pa.s. y 1 Pa.s. fueron  $0,008\text{ g mL}^{-1}$ ,  $0,011\text{ g mL}^{-1}$  y  $0,012\text{ g mL}^{-1}$ , respectivamente. La fase aceite está formada por querosén, y n-pentanol. Los parámetros constantes son: concentración de surfactante total: 1% p/v y concentración de alcohol: 1% v/v; ambos respecto al volumen total. La variable de formulación es la concentración del electrolito o salinidad, desde 0 a 5% p/v de NaCl con respecto a la fase acuosa, que dependiendo del sistema en estudio será espesada empleando como polímero como polímero la sal sódica de la carboximetil celulosa. La variable de composición es la relación agua-querosén, expresada como fracción volumétrica de agua (fw), variada de 0,11 a 0,95. Los sistemas fueron emulsionados con un agitador marca IKA Labortechnik modelo RW 20DZM con turbina de agitación tipo Rushton de seis aspas durante 30 seg. y velocidades de 500 y 2400 rpm.

Las viscosidades de la fase acuosa en función de la concentración de CMC, fueron medidas en el viscosímetro Rheometric Scientific SR-5000, y representadas por el modelo de Carreau (Carreau P. 1972). Las muestras fueron preparadas añadiendo los volúmenes requeridos de cada solución, en el siguiente orden de adición: solución de DBSNa, agua de viscosidad fijada, salmuera, querosén y alcohol. Los tubos que contienen los sistemas en estudio, fueron tapados y agitados manualmente de forma suave hasta observar homogeneidad, dejándolos en reposo, en un rango de tiempo que oscila desde 48 h. para los sistemas con agua pura y 1 semana para los sistemas espesados con CMC a una viscosidad de 1 Pa.s., para alcanzar el equilibrio antes de su evaluación. El comportamiento de fase se determina por observación visual, en base a la difusión del haz de luz láser como una línea recta nítida en la fase en donde se localiza el surfactante, fase acuosa, oleosa e intermedia res-

pectivamente. La línea de inversión estándar, es construida como en estudios previos (Salager y col., 1983, 2000). Los sistemas con una formulación y composición dada, son primero equilibrados y luego emulsionados según el procedimiento estándar. Esto es, el sistema es agitado por 30 seg. a la velocidad en estudio (500 r.p.m. y 2400 r.p.m.); luego se determina por conductimetría el tipo de emulsión, O/W ó W/O según la conductividad es superior o inferior al valor de corte ( $0,1\text{ S/cm}$ ) y se determina la línea de inversión estándar (línea horizontal y vertical de la Fig. 2). El conductímetro usado es del tipo MeterLab modelo CDM 210, y la Celda de conductividad marca Radiometer analytical modelo CDC745-9.

## 3 Resultados y discusión

Las Figs. 3 a 6 muestran la influencia de la viscosidad de la fase acuosa (0,001 Pa.s., 0,1 Pa.s., 0,5 Pa.s., y 1 Pa.s.), sobre el comportamiento de fase de los sistemas surfactante/agua/querosén representado sobre el mapa bidimensional salinidad (S)— fracción volumétrica de agua (fw). Estos gráficos se caracterizan por presentar dos regiones con un comportamiento bifásico, Winsor I y Winsor II (WI y WII) que rodean la región central de comportamiento trifásico Winsor III (WIII). Esta región central representa la situación de igual afinidad del surfactante por el agua y el aceite, donde existen las tres fases al equilibrio, y la mayor parte del surfactante se encuentra en la fase media (microemulsión). En una de las zonas bifásicas, correspondiente al diagrama de Winsor Tipo I, el surfactante se encuentra localizado en la fase acuosa (simbolizado como  $\underline{2}$ ), debido a que las interacciones relativas del surfactante con esta fase predominan sobre las interacciones con la fase oleica. Por otra parte, en la región bifásica correspondiente al diagrama de Winsor Tipo II, el surfactante tiende a situarse en la fase orgánica (simbolizado como  $\bar{2}$ ), debido a que las interacciones del surfactante con el aceite son mayores.

Adicionalmente, se puede notar que la modificación en forma creciente de la variable de formulación (salinidad), produce una transición en el comportamiento de fase en la dirección  $\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$ , para una relación agua-aceite constante. Este fenómeno se debe a que la afinidad del surfactante aniónico por la fase acuosa se va reduciendo en la medida que se incrementa la salinidad (Salager y col. 1979). De igual manera se muestra la línea de formulación óptima (simbolizada por  $S^*$ ), de cada uno de los sistemas en estudio, la cual corresponde al lugar geométrico de todos los puntos del mapa que representan el centro de la región trifásica cuando se realizan barridos de formulación a fw constante. Se recordará que en  $S^*$  se equilibran las afinidades relativas del surfactante y se presenta un mínimo de tensión interfacial, la estabilidad y la viscosidad de la emulsión producida son mínimas (Salager y col. 1979).

Los polímeros juegan un rol importante en la estabilidad de las emulsiones. Si el polímero tiene afinidad por la

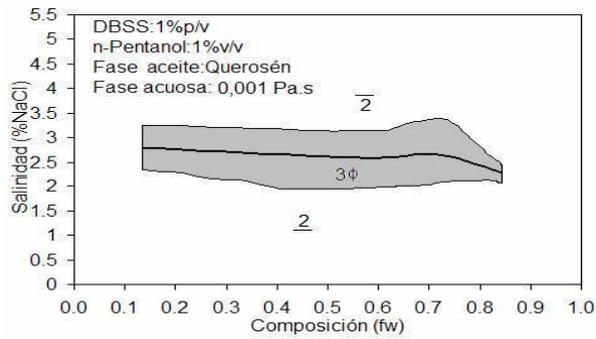


Fig. 3. Comportamiento de fase para el sistema SOW con viscosidad de la fase acuosa ( $\mu=0,001$  Pa.s)

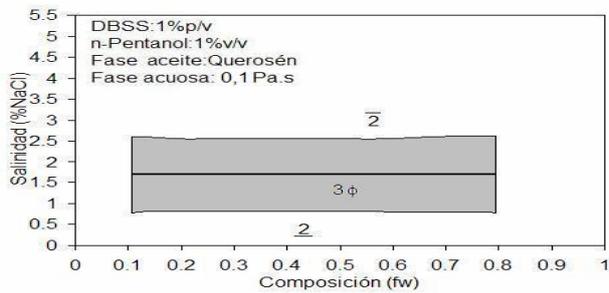


Fig. 4. Comportamiento de fase para el sistema SOW con viscosidad de la fase acuosa ( $\mu=0,1$  Pa.s)

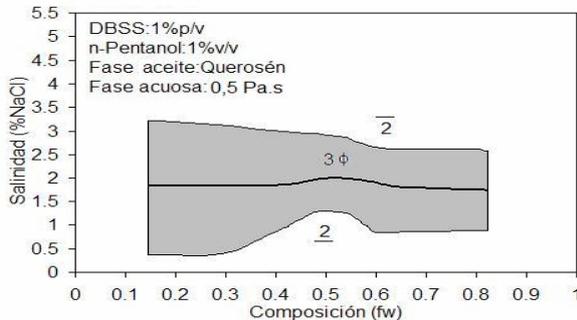


Fig. 5. Comportamiento de fase para el sistema SOW con viscosidad de la fase acuosa ( $\mu=0,5$  Pa.s)

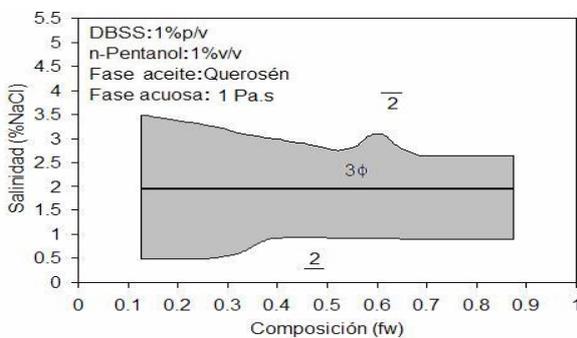


Fig. 6. Comportamiento de fase para el sistema SOW con viscosidad de la fase acuosa ( $\mu=1$  Pa.s).

interfase formada entre las fases dispersa y continua, este se adsorbe y provee estabilidad. Las propiedades de adsorción y la habilidad para formar una capa interfacial es importante para entender el efecto de los polímeros en las propiedades interfaciales de dichas dispersiones (Nilsson 2007, Rosilio 2000).

La salinidad óptima del sistema disminuye con el aumento de la concentración de la carboximetil celulosa cuya finalidad es aumentar de viscosidad de la fase acuosa. Esto es consecuencia del hecho de que la carboximetil celulosa es un polielectrolito que representa una fuente de iones sodio adicional al cloruro de sodio, y que modifican la afinidad del surfactante aniónico por la fase acuosa. Por tanto la concentración en iones sodio aportados por el cloruro de sodio para alcanzar la salinidad óptima resulta menor (Celis 1993, Pérez 1994, Rondón 1997). El incremento en la viscosidad de la fase acuosa de 0,001 Pa.s a 0,1 Pa.s produce un aumento en el ancho de la zona trifásica, algo similar a lo encontrado en las investigaciones (Rondón 1997, Manchego 2006), en donde se aumenta la viscosidad de una de las fases por adición de algún componente. Sin embargo al incrementar la viscosidad de la fase acuosa hasta 0,5 Pa.s, se observa solamente un aumento en el ancho de la zona trifásica hasta alcanzar una amplitud máxima a una viscosidad de 1 Pa.s.

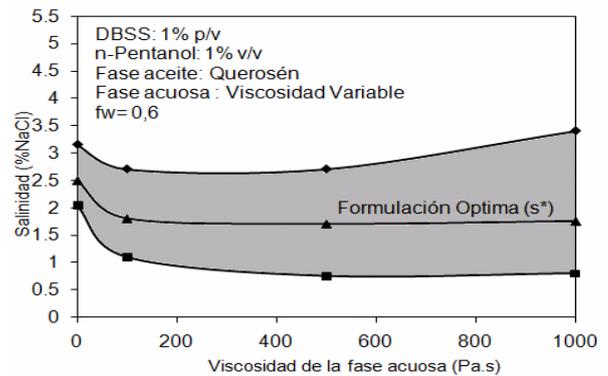


Fig. 7. Amplitud de la zona trifásica para el sistema SOW- Formulación óptima

Para observar mejor este comportamiento, se presenta en la Fig. 7 los valores de formulación que delimitan la región trifásica en función de la viscosidad de la fase acuosa.

En la Fig. 8 se presenta la frontera de inversión estándar para los sistemas emulsionados surfactante-querosén-agua, para viscosidad de la fase acuosa (0,001 Pa.s) y velocidad de agitación de 500 rpm. y las líneas que delimitan la región trifásica. Para comprender mejor los resultados, los gráficos se dividen en zonas: A/A<sup>+</sup>, B/B<sup>+</sup>, C/C<sup>+</sup>. Se puede observar la línea de inversión estándar con forma de escalón, que separa las zonas con diferentes tipos de emulsiones. En esta gráfica se destaca una rama central desde 0,15 hasta 0,90 de agua que representa la inversión transicional (frontera A/A<sup>+</sup>).

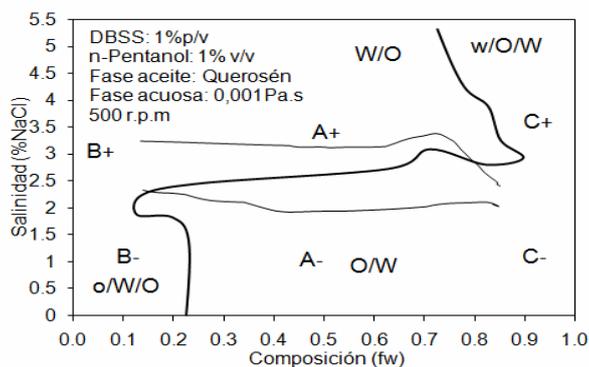


Fig. 8. Línea de inversión estándar del sistema emulsionado SOW con fase acuosa 0,001 Pa.s a 500rpm

Aquí se nota que esta rama de la línea de inversión no es completamente horizontal ya que ella depende de los mismos parámetros que la formulación óptima. Así mismo, se destacan dos ramas laterales que representan la inversión catastrófica, una rama vertical situada en la parte superior derecha (frontera  $C^+/A^+$ ), cuyo cambio se presenta aproximadamente a 0,85 de agua, y una rama situada en la parte inferior izquierda de la línea horizontal (frontera  $B^-/A^-$ ), en donde el cambio se produce alrededor de 0,22 de agua. La Fig. 9 muestra superpuestas las líneas de inversión estándar de los sistemas en estudio a las diferentes viscosidades de la fase acuosa (0,001 Pa.s, 0,1 Pa.s, 0,5 Pa.s y 1 Pa.s) para una mejor visión y comprensión de los resultados obtenidos. En la frontera  $B^-/A^-$ , las líneas de inversión estándar se desplazan hacia mayor porcentaje de agua, en la medida que se aumenta la viscosidad de la fase acuosa, desde 0,001 Pa.s hasta 0,5 Pa.s. Esto corrobora la reducción de la extensión de la región  $A^-$ , en donde las emulsiones normales O/W son encontradas para viscosidades hasta 0,1 Pa.s (Salager y col. 2000a).

Sin embargo esta reducción de la región  $A^-$  no es significativa para valores de viscosidad mayores a 0,5 Pa.s, esto nos hace pensar que para viscosidades mayores de 0,5 Pa.s, la zona de emulsiones normales O/W no se altera. Entonces se puede decir que cuando la viscosidad de una de las fases aumenta, se hace más difícil hacer una emulsión en donde la fase que se viscosa es la fase continua (Celis 1993, Pérez 1994, Rondón 1997, Santangelo 2004). Con respecto a la frontera  $C^+/A^+$ , no se observa un desplazamiento apreciable hacia mayores o menores porcentajes de agua, a excepción de la curva a 0,001 Pa.s, el cual se encuentra un poco desplazada hacia la izquierda.

La Fig. 10 muestra superpuestas las líneas de inversión estándar de los sistemas SOW emulsionados con velocidad de agitación de 2400 rpm. Se observa un comportamiento similar a las líneas de inversión de los sistemas agitados a 500 rpm. Es decir una reducción de la zona  $A^-$  al aumentar la viscosidad de la fase acuosa y el comportamiento observado en la frontera  $C^+/A^+$ , está acorde a lo esperado (Már

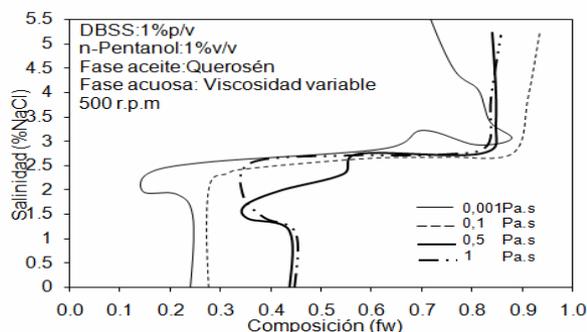


Fig. 9. Influencia de la viscosidad de la fase acuosa sobre la línea de inversión estándar, para sistemas SOW emulsionados a 500rpm

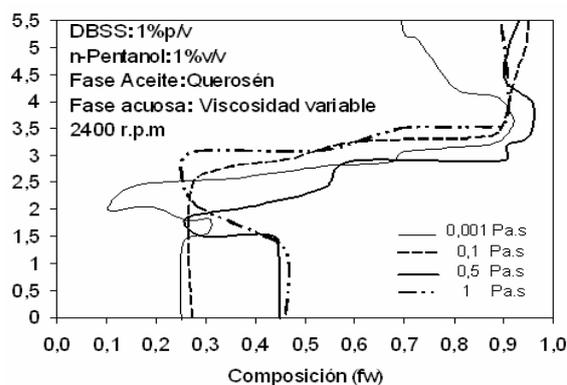


Fig. 10. Influencia de la viscosidad de la fase acuosa sobre la línea de inversión estándar, para sistemas SOW emulsionados a 2400rpm

quez 2001), ya que no se observa un desplazamiento apreciable hacia mayores o menores porcentajes de agua, a excepción de la curva a 0,001 Pa.s, el cual se encuentra un poco desplazado hacia la izquierda. Sin embargo hay una diferencia entre las líneas de inversión catastrófica y transicional para las diferentes velocidades de agitación como lo indican las Figs. 11 y 12. En la Fig. 11 se observa un desplazamiento en la línea de inversión catastrófica inferior ( $B^-/A^-$ ) hacia porcentajes mayores de agua con el aumento de la agitación mecánica, como fue observado en otros sistemas usando viscosidades bajas (Salager y col., 2000a, 2001). A pesar de las variaciones realizadas al sistema (aumento de la viscosidad y velocidad de agitación mecánica), no se evidenció un desplazamiento de la rama  $B^-/A^-$  hacia mayores porcentajes de agua, para viscosidades de la fase acuosa superiores a 0,5 Pa.s y a las diferentes velocidades de agitación. Es posible que el sistema en estudio para estas condiciones haya alcanzado su máximo desplazamiento y por lo tanto la reducción en la zona  $A^-$  permanece invariable (ver Fig. 12).

También se puede apreciar en la Fig. 12 un leve desplazamiento de la rama horizontal de la línea de inversión para las viscosidades más altas de la fase acuosa. Esto se debe a que cuando se cambia la viscosidad de una fase, se

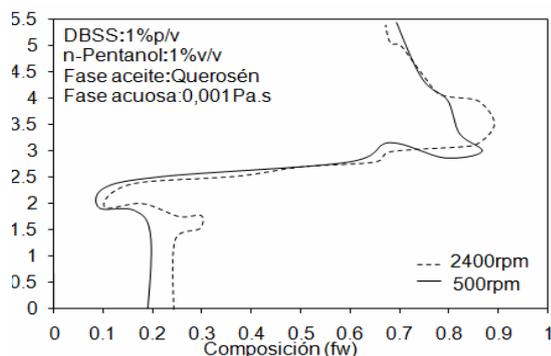


Fig. 11. Influencia de la velocidad de agitación en sistemas SOW con viscosidad de la fase acuosa 0,001 Pa.s.

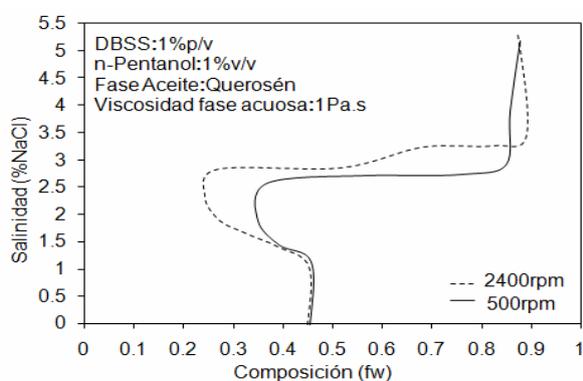


Fig. 12. Influencia de la velocidad de agitación en sistemas SOW con viscosidad de la fase acuosa 1 Pa.s.

cambia a menudo la formulación, ya sea modificando la naturaleza del aceite o añadiendo polielectrólitos. Como consecuencia se produce un desplazamiento de la rama horizontal de la línea de inversión (Márquez, 2001).

#### 4 Conclusiones

La adición de la carboximetil celulosa de sodio como espesante de la fase acuosa afecta la formulación y el comportamiento de fase, particularmente la posición y el ancho de la zona trifásica y la frontera de inversión estándar. La ampliación de la región trifásica es notoria hasta viscosidades de la fase acuosa de 0,5 Pa.s, a partir de la cual se observa un aumento no significativo en el ancho de la zona trifásica hasta la viscosidad de 1 Pa.s. El aumento de la viscosidad de la fase acuosa produce una reducción de la zona en donde se producen emulsiones O/W (línea de inversión catastrófica -frontera B/A) hasta valores de 0,5 Pa.s, manteniéndose inalterada para valores de viscosidades mayores, a las velocidades de agitación fijadas. Mientras que la frontera (A<sup>+</sup>/C<sup>+</sup>) no presenta variaciones significativas, la rama horizontal de la línea de inversión presenta un desplazamiento hacia valores de porcentaje de agua menores, para viscosidades de la fase acuosa altas.

#### Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico (CDCHT) de la Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, proyecto I-816-05A y al FONACIT – Venezuela, proyecto F-2005000175

#### Referencias

- Brooks BW y Richmond HN, 1994, Phase inversion in non-ionic surfactant-oil-water systems- III. The effect of the oil-phase viscosity on catastrophic inversion and the relationship between the drop sizes present before and after catastrophic inversion, *Chemical Engineering Science*, 49, pp. 1843-1853.
- Bourrel M, Salager JL, Schechter RS y Wade WH, 1980, Correlation for phase behavior of nonionic surfactants. *J. Colloid Interface Science*, 75, pp. 451-461.
- Carreau PJ, 1972, Rheological equations from molecular network theories, *Transactions of the Society of Rheology*, 16, pp. 99-127.
- Celis MT, 1993, Influencia de los cambios físicos en una emulsión. Informe Técnico FIRP 9308, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Garti N y Leser M, 2001, Emulsification properties of hydrocolloids, *Polym. Adv. Technol.*, 12, pp. 123-135.
- Griffin WC, 1949, Classification of surface active agents by HLB, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, Vol. 311, pp. 1.
- Márquez L, 2001, Formación de emulsiones por inversión de fases variando la formulación y la composición. Tesis Doctoral, Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Manchego L, 2006, Influencia de la viscosidad de la fase acuosa sobre la frontera de inversión de emulsiones, Tesis, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Nilsson R y Bergenstahl B, 2007, Adsorption of hydrophobically modified anionic starch at oppositely charged oil/water interfaces, *J. of Colloid and Interface Science*, 308, pp. 508-513.
- Rosen M, 2004, *Surfactants and interfacial phenomena*, 3ra Ed., Wiley-Interscience, pp 1-103.
- Rosilio R, Albrecht G, Baszkin A y Merle L, 2000, Surface properties of hydrophobically modified carboxymethylcellulose derivatives: Effect of salt and proteins, *colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 19(2), pp. 163-172.
- Sajjadi S, 2007, Formation of fine emulsions by emulsification at high viscosity or low interfacial tension: A comparative study, *Colloids Surfaces A*, 199, pp. 73-78.
- Salager JL, 1999, Microemulsions, in *Handbook of detergents - Part A: Properties*, G. Broze Ed., Chapter 8, Marcel Dekker, New York.
- Salager JL, 2000a, Emulsions properties and related know-how to attain them, Dekker, New York, pp.74-122.
- Salager JL, Forgiarini A, Márquez L, Peña A, Pizzino A, Rodríguez M y Rondón-González M, 2004, Using emulsion inversion in industrial processes, *Advances Colloid Inter-*

- face Science, 108-109, pp 259-272.
- Salager JL, Vasquez E, Morgan J, Schechter RS y. Wade WH, 1979, Optimum formulation of surfactant-water-oil systems for minimum interfacial tension and phase behavior, Soc. Petroleum Eng. J., Vol. 19, pp. 107.
- Salager JL, 1988, Phase transformation and emulsion inversion on basis of catastrophic theory, Dekker, New York, Vol.3, Cap.2. pp. 80-128.
- Salager JL, Márquez L, Peña A, Rondón M, Silva F. y Tyrode E, 2000b, Current phenomenological know-how and modeling of emulsion inversion, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 39, pp. 2665-2676.
- Salager SE, Tyrode E, Celis MT y Salager JL, 2001, Influence of the stirrer initial position on emulsion morphology, making use of the local water-to-oil ratio concept for formulation engineering purpose, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research, 40 (22), pp. 4808-4814.
- Saw LK, Brooks BW, Carpenter KJ y Keight DV, 2003, Different dispersion regions during the phase inversion of an ionic polymer-water system, J. Colloid Interface Science, 257, pp.163-172.
- Shah DO, Schechter RS, 1977, Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding, Academic Press, San Diego.
- Silva F, Peña A, Pérez M y Salager JL, 1998, Dynamic inversion hysteresis of emulsions containing anionic surfactants, Colloids and Surf. A., 132, pp. 221-227.
- Peña A y Salager JL, 2001, Effect of stirring energy upon dynamic inversion hysteresis of emulsions, Colloids and Surfaces A., 181, pp.319-323.
- Pérez-Sánchez M, 1994, Influencia de la viscosidad del agua y del aceite sobre el comportamiento de fase y el lugar geométrico de inversión, Informe Técnico FIRP 9406. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Rondón M, 1997, Influencia de la viscosidad de las fases acuosa y oleica sobre la histéresis en la inversión dinámica de una emulsión, Ch. E. Tesis. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Santangelo D, 2004, Inversión de una emulsión de una morfología anormal a una normal en función de la viscosidad de la fase aceite y del protocolo experimental, Informe Técnico FIRP 0404. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Winsor PA, 1954, Solvent properties of amphiphilic compounds, Butterworth, London.
- Yamasaki M, Kume K, Yoshikawa I y Otsuki M, 2006, A novel method of endoscopic submucosal dissection with blunt abrasion by submucosal injection of sodium carboxymethylcellulose: An animal preliminary study, Gastrointestinal Endoscopy, 64(6), pp.958-965.
- Yang Z, Xu Y, Zhao DL y Xu M, 2000, Preparation of waterborne dispersions of epoxy resin by phase inversion emulsification technique. 1. Experimental study on phase inversion process, Colloid Polymer Science, 278, pp. 1164-1171.