

# Estudio factorial sobre la interacción del grupo OH<sup>-</sup> en medio acuoso y el grupo EO de un surfactante no iónico, durante la etapa de clarificación de la emulsión.

## Factorial study on interactions of OH<sup>-</sup> group in aqueous medium and EO group of nonionic surfactant during emulsion clarification stage

Noboa, Glenda<sup>1\*</sup>; Márquez, Laura<sup>1,3</sup>; López, Juan-Carlos<sup>2</sup>; Shah, Dinesh<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos (FIRP), Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.

<sup>2</sup>Laboratorio de Química Experimental Aplicada (QUEXA), Escuela Básica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.

<sup>3</sup>Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, México.

<sup>4</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Florida, EEUU

[\\*glenda@ula.ve](mailto:*glenda@ula.ve)

### Resumen

*En este trabajo se empleó un diseño de experimento factorial, 2<sup>3</sup>, para estudiar simultáneamente el efecto de tres factores (concentraciones de surfactante y ácido clorhídrico (HCl) y presencia de partículas nanométrica de sílice) sobre la velocidad de clarificación de emulsiones parafina/agua (o/w), durante los primeros 15 minutos luego de su formación, empleando Dodecil Sulfato de Sodio(DSS) como surfactante. La velocidad de clarificación se estudió con ayuda de un Turbiscan Classic MA 2000®, analizador óptico de luz retrodifusa y transmitida, y se correlacionó con el tamaño de gota  $d_v0,5$  de las emulsiones, medido a través de un Malvern Mastersizer 2000®, analizador de tamaño de partículas. El análisis estadístico de los resultados reveló que la concentración de surfactante es el factor más influyente sobre la velocidad de clarificación. No obstante, analizando los fenómenos concernientes a la velocidad de clarificación en el nivel microscópico-molecular, por medio de la Ley de Stokes, el tamaño de gota resultó ser el factor determinante sobre la misma, que a su vez depende de la concentración del surfactante.*

**Palabras claves:** interacción surfactante no iónico-oxhidrilo, emulsión, estabilidad, análisis factorial, Alcohol Láurico Etoxilado (ALE).

### Abstract

*In this paper, we study the effect of three factors, concentrations of surfactant and sodium hydroxide (NaOH) and presence of silica particles, on clarification rate of o/w emulsions during the first 20 minutes, after their formation, by mean of a factorial experimental design 2<sup>3</sup>. Emulsions were prepared with aqueous solutions and liquid paraffin at two surfactant concentrations, 25 and 100 mM; then other additives were added. Results show that clarification rate of emulsion at 25 mM changes with NaOH concentration, but not with similar electrolytes such as NaCl and HCl. This suggests that OH<sup>-</sup> groups (from aqueous system) and EO groups (from surfactant) interact in some degree. To understand and validate these interactions, a variety of experiments were carried out, under different conditions,. Finally, to explain emulsion clarification rate behavior, we propose two models: a surfactant molecular model and a clarification mechanism at microscopic-molecular level based on the hydroxyl ion-nonionic surfactant interaction.*

**Keywords:** interacción surfactante no iónico-oxhidrilo, emulsión, estabilidad, análisis factorial, Alcohol Láurico Etoxilado (ALE)

## 1 Introducción

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables que pueden ser estabilizados cinéticamente, en cierto grado. Todas las aplicaciones que estos sistemas tienen, o los problemas que pueden causar, dependen sensiblemente del control que se tenga de su estabilidad cinética; la cual se ha estudiado de manera indirecta a través de cambios en el tiempo, del tamaño promedio o distribución de tamaño de gotas y del volumen de fase interna o externa clarificado, entre otros.

El comportamiento y propiedades de una emulsión vienen determinados por una variedad de factores, entre ellos: temperatura, presión, composición química (formulación, naturaleza de las especies químicas, presencia de aditivos), “protocolo o modo de preparación” (aspectos fluomecánicos relacionados con la agitación, secuencias de adición, formas de entregar la energía, tiempos etc.) y presencia de partículas (Binks 2004). Estos factores inducen, inhiben o cohiben una variedad de fenómenos que generan cambios en el comportamiento del sistema emulsionado. Estos fenómenos son los que finalmente actúan de manera directa sobre la estabilidad de una emulsión (Salager y col., 2000).

Por otra parte, se sabe que en la vida de una emulsión se distinguen, al menos, cuatro etapas: a) clarificación de las fases o “sedimentación”, b) drenaje de la película interfacial y acercamiento de las gotas, c) crecimiento de las gotas y coalescencia y d) separación de la emulsión en sus fases componentes. El estudio de cualquiera de ellas permite pronosticar y tener control sobre el sistema emulsionado.

En un intento por predecir el comportamiento de las emulsiones, tomando en consideración algunos de los múltiples factores que las afectan, se han establecido a lo largo de la historia algunas correlaciones empíricas, tales como HLB de Griffin (Huibers PD, Shah DO, 1997), PIT de Shinoda (Shinoda 1985), R de Winsor, SAD, entre otras (Salager y col. 1979). Esta última variable incorpora el efecto que sobre la estabilidad cinética tiene la presencia de sales en el sistema, pero sólo lo hace en términos de fuerza iónica sin considerar la naturaleza de la misma. En este sentido, resulta importante considerar los trabajos pioneros de Hofmeister que derivaron en una serie que lleva su nombre y en la que clasifica numerosos iones por su efecto sobre los sistemas con proteínas, ya sea “salting out”

(disminución de la solubilidad de las proteínas) ó “salting in” (aumento de la solubilidad). Aunque estos estudios se fundamentaron originalmente sobre proteínas hoy en día han sido extendidos a otros sistemas distintos tales como surfactantes (Baldwin 1996).

El estudio del efecto de sales sobre la estabilidad cinética de emulsiones ha sido desarrollado por otros investigadores (Pandya y col., 2006), quienes encontraron diferencias en el punto de turbidez (PIT) de un sistema con surfactante no iónico, causado por la presencia de distintos electrolitos. Por su parte, Karlstrom (1985) sugiere que los efectos “salting in” o “salting out” se deben fundamentalmente al equilibrio conformacional de la molécula de surfactante ante la presencia de sales por interacciones débiles del tipo Van der Waals. No obstante, otros autores también consideran importante efectos de naturaleza electrostática junto a las fuerzas de dispersión (Kunz y col., 2004, Bauduin y col., 2004, Zhao y col., 2011, Hey y col., 2005, Ulloa y col., 2012).

En este trabajo de investigación se estudia la estabilidad de emulsiones o/w en la primera etapa de vida de tales sistemas, monitoreando la altura de clarificación de la fase externa (fase acuosa) durante los primeros 20 minutos. Para ello, se evalúa el efecto de los factores: concentración de surfactante, concentración de NaOH, presencia de partículas de sílice de 15 nm, y el de sus interacciones, mediante un programa experimental fundamentado en un diseño factorial 2<sup>3</sup>. Los resultados sugieren una interacción entre los iones oxidrilos, OH<sup>-</sup> y el surfactante. Se diseñan y llevan a cabo una variedad de experimentos para conocer el porqué de dicha interacción, lo cual derivó en la propuesta de un modelo en el nivel molecular que explica esta interacción y de un mecanismo en el nivel microscópico-molecular que explica un comportamiento inusual encontrado en la velocidad de clarificación de las emulsiones en presencia de NaOH.

## 2 Procedimiento Experimental

### 2.1 Materiales:

Se empleó un surfactante no iónico, Alcohol Láurico Etoxilado con nueve óxidos de etileno (ALE EON 9), marca DETEX proporcionado por Clariant. Parafina líquida de EACN 14, densidad 0.8382g/cm<sup>3</sup> a 25°C y viscosidad 21.20 cP adquirida de la empresa Científica

Andina (Mérida-Venezuela). Agua destilada. Hidróxido de Sodio, en perlas, al 98% de pureza fabricado por MERCK. Polvo de sílice con tamaño promedio de partículas de 15 nm.

El tamaño de gota de las emulsiones se midió con un analizador de tamaño de partícula tipo Malvern, (Mastersizer 2000®), el cual posee un rango de medición entre 0.04 y 2000  $\mu\text{m}$ ; para esta investigación se usa el parámetro  $dv_{0.5}$ , diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen de las gotas. Las velocidades de clarificación se obtuvieron mediante los datos reportados por un analizador óptico de luz retrodifusa y transmitida, Turbiscan Classic MA 2000®. Para preparar las emulsiones se usó un agitador de hélice Eurostar Power Control Visc (IKA, Alemania). Las medidas de conductividad se efectuaron en un Conductivity Meter modelo CDM 210, con una apreciación de 0.01  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , de la casa MeterLab®. Las fotografías de las gotas de la emulsión fueron tomadas con un microscopio óptico marca Axiophot®. La tensión interfacial se obtuvo a través de un tensiómetro de Gota Giratoria TGG 110-M4 (CITEC-FIRP, Mérida-Venezuela).

Todas las emulsiones se formaron a WOR 1, con un volumen total de 6ml, agregando en un tubo de ensayo de 10ml de capacidad, de manera consecutiva: solución madre de surfactante, agua, suspensión de partículas de sílice, y parafina. Luego, se forma la emulsión por agitación del sistema a 14000 rpm, durante cinco minutos; finalmente, se adiciona NaOH y agita nuevamente durante un minuto a la misma velocidad.

La emulsión formada en el tubo de ensayo se vierte inmediatamente en tubos especiales del turbiscan y se programa el equipo para tomar la medida de altura de la fase acuosa separada en el tiempo, durante 20 minutos, lo cual da cuenta de la estabilidad de la emulsión en su primera etapa de vida.

## 2.2 Métodos

El programa experimental fundamental de esta investigación se basa en un diseño estadístico factorial 23 (Montgomery 2001) con el fin de evaluar simultáneamente el efecto de tres factores (concentración de surfactante, presencia de partículas de sílice y concentración de NaOH) y sus interacciones sobre la velocidad de clarificación de la fase continua, fase acuosa, de una emulsión o/w; esto es, la velocidad con que el líquido intergotas se drena.

Todos los factores se variaron a dos niveles: la concentración de surfactante a 25mM y 100mM, la de NaOH a 4 y 40 mM, y la de sílice a 0 y 0.01% p/v.

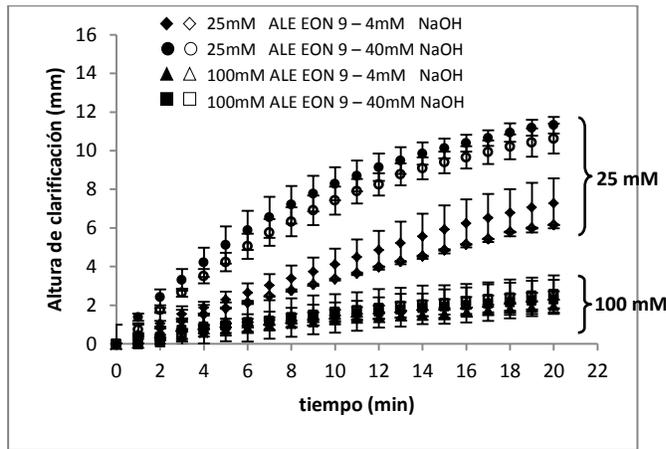
Este tipo de diseño permite evaluar, no sólo el efecto de los tres factores sino también el de sus posibles interacciones, simultáneamente. Para cumplir con el principio estadístico crítico de la independencia de las observaciones se aleatoriza el orden en que se ejecutan las distintas corridas experimentales a modo de eliminar errores de naturaleza sistemática, dejando sólo el “ruido”, natural; esto se hace mediante una rutina del software Microsoft® Excel. Y los resultados de altura clarificada en milímetros (mm), para un tiempo de 20 minutos, se organizan tal como se muestran la tabla 1; a estos datos se les aplica el algoritmo de Yates para estimar los efectos de los distintos factores y el de las interacciones entre ellos y posteriormente se les aplica un análisis de varianza (ANOVA) mediante el cual se determina cuál de los efectos tiene significancia estadística.

## 3 Discusión y Resultados

La figura 1 muestra la altura de clarificación de los sistemas emulsionados, durante los primeros 20 minutos luego de su formación. Se puede apreciar que los sistemas con concentración de surfactante de 100mM presentan menor altura de clarificación en el tiempo, (velocidad de clarificación), son más estables que aquellos a 25mM. Se observa que a 100mM de surfactante los sistemas se comportan prácticamente igual a las dos concentraciones de NaOH; sin embargo, a 25mM de surfactante el sistema presenta dos comportamientos claramente diferenciados según la concentración de NaOH, siendo la altura de clarificación a 4mM significativamente menor que a 40mM a lo largo de los 20 minutos de observación.

Los resultados del análisis factorial aplicado a la altura de clarificación a los 20 minutos se resumen en la tabla 1; en ella se observa que los efectos con mayor valor, los más importantes, son los de la concentración de surfactante (X2), concentración de NaOH (X3) y un efecto de interacción, o cruzado, concentración de surfactante-concentración de NaOH (X2X3). El valor absoluto del efecto es una medida de la importancia del mismo, mientras que su signo indica la dirección en la cual afecta la respuesta del sistema; así, un aumento de la concentración de surfactante (efecto con valor negativo) disminuye la altura de clarificación; mientras que el aumento en la

concentración de NaOH (efecto con valor positivo), induce el comportamiento contrario, aumenta la clarificación.



**Fig 1.** Estabilidad, altura de la fase acuosa clarificada en función del tiempo, de acuerdo al diseño experimental mostrado en la tabla 2. Los caracteres vacíos y rellenos indican 0 % p/v y 0,01% p/v de sílice, respectivamente.

El análisis de varianza valida que los únicos efectos importantes, entre los estudiados, con evidencia estadística altamente significativa son los mencionados anteriormente; el efecto de la presencia de partículas ni los otros efectos de interacción fueron estadísticamente significativos.

**Tabla 1.** Matriz de Diseño experimental, mostrando los resultados del Algoritmo de Yates y el efecto de los factores X1: presencia de partículas, %p/v; X2: concentración de surfactante, mM y X3: concentración de NaOH, mM, sobre la velocidad de clarificación del sistema parafina/ALE EON9/agua.

N° Corrida	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Altura Promedio (mm)	Yates	Efectos	ANOVA (F <sub>1,8</sub> ≥ 5.3)
1	0	25	4	6.2	prom	5.6	59.19
2	0.01	25	4	6.7	X <sub>1</sub>	0.0	0.02
3	0	100	4	2.5	X <sub>2</sub>	-6.5	324.17
4	0.01	100	4	2.0	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-0.4	1.15
5	0	25	40	11.2	X <sub>3</sub>	2.5	47.51
6	0.01	25	40	11.3	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	0.0	0.01
7	0	100	40	2.6	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-2.3	41.17
8	0.01	100	40	2.3	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0.2	0.31

F<sub>1,8</sub> ≥ 5.3 → efecto significativo

Uno de los factores dependientes más influyentes sobre la velocidad de clarificación es el tamaño de gotas de la

emulsión (Robins 2000); el cual depende, entre otros factores, de la concentración de surfactante (Baret y col., 2009). En tal sentido, se llevó a cabo un análisis factorial 23 sobre el diámetro de gota de las emulsiones estudiadas, considerando los mismos factores ya evaluados en el experimento anterior (ver Tabla 2). Aquí se observa que el único efecto importante sobre el tamaño de gota es el inducido por la concentración de surfactante; los otros dos efectos que modificaron la altura de clarificación, los debidos a la concentración de NaOH y a la interacción concentración de surfactante-concentración de NaOH, mostraron no tener importancia sobre el tamaño de gota de la emulsión. Además, es notorio que a mayor concentración de surfactante, 100mM, el tamaño de gotas es mucho menor, lo cual hace que este sistema en particular sea menos sensible a los efectos de los otros factores analizados.

**Tabla 2.** Algoritmo de Yates en la estimación de los efectos de diferentes factores sobre el tamaño de gota de una emulsión con ALE EON 9.

N° Corrida	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Tamaño prom. de Gotas (µm)	Yates	Efectos
1	0	25	4	49.9	prom	36.0
2	0.01	25	4	51.0	X <sub>1</sub>	0.5
3	0	100	4	22.0	X <sub>2</sub>	-28.5
4	0.01	100	4	22.1	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0.1
5	0	25	40	50.2	X <sub>3</sub>	-0.6
6	0.01	25	40	49.9	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-0.1
7	0	100	40	20.8	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-0.2
8	0.01	100	40	21.8	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0.6

Por lo antes expuesto, la atención se enfoca en comprender por qué el sistema a 25mM presenta dos comportamientos en la clarificación, y en cómo actúa la concentración de NaOH sobre estos sistemas. Se sabe que el comportamiento de los sistemas surfactante/agua/aceite es susceptible a la presencia de iones (Leontidis 2002) debido a una variedad de fenómenos, entre ellos los relacionados con: 1) la modificación de la fuerza iónica del medio, lo cual podría afectar las interacciones de atracción-repulsión intergotas, induciendo fenómenos tales como el de la doble capa eléctrica, propios de sistemas con surfactantes iónicos; 2) la modificación de las interacciones surfactante-solvente de acuerdo a los postulados de Hofmeister; esto es, tanto aniones como cationes del electrolito podrían ejercer un

efecto “salting in” o “salting out” de la molécula de surfactante; y 3) la interacción directa entre alguno de los iones del electrolito y la molécula de surfactante, que a su vez inducirían otros fenómenos.

**Tabla 3.** Conductividad de las distintas soluciones de electrolito con ALE EON 9

Concentración del electrolito		Conductividad de la solución, mS/cm	
		Sin surfactante	Con ALE EON 9, 25mM
NaOH	4 mM	1.0	0.5
NaOH	40 mM	11.6	9.7
NaCl	4 mM	0.6	0.7
NaCl	40 mM	5.9	5.9
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 mM	1.1	1.2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40 mM	9.4	9.4
HCl	20 mM	11.5	11.3

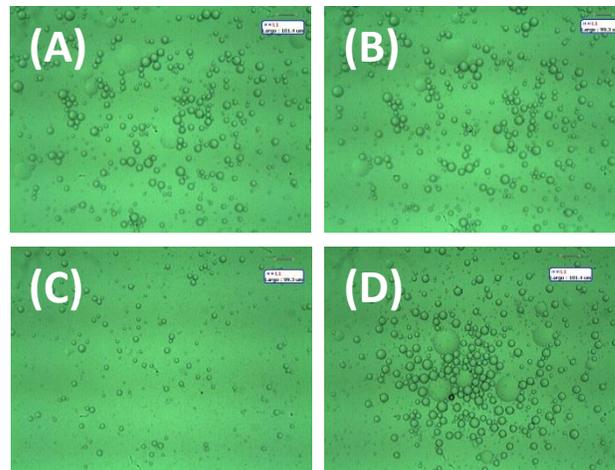
Para estudiar estas influencias se realizaron los experimentos empleando electrolitos de fuerza iónica similar al NaOH, tales como NaCl y HCl en el que se reemplaza el anión OH<sup>-</sup> por Cl<sup>-</sup> o el catión Na<sup>+</sup> por H<sup>+</sup>. Además, se consideró otra sal como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para contrastar con un sistema de fuerza iónica diferente y con diversas posiciones iónicas en la serie de Hofmeister.

A diferencia del caso del NaOH, ninguna de las emulsiones presentó un cambio significativo en presencia de los electrolitos sustitutos. Esto sugiere que las variaciones observadas en la clarificación, debidas al cambio en la concentración de NaOH, no responden a la fuerza iónica inducida por otros electrolitos equivalentes, como era de esperarse para surfactantes no iónicos; ni tampoco, a un cambio en la “estructura” del solvente alrededor de las moléculas de surfactante, sugerido por la teoría de Hofmeister.

Por otra parte, estudios conductimétricos de soluciones de los distintos electrolitos estudiados (NaOH, NaCl, HCl y NaSO<sub>4</sub>) en presencia o no del surfactante ALE a 25mM, revelaron que la única solución salina que sufre un cambio en su conductividad al adicionarle el surfactante, es la solución de NaOH, ver tabla 3. Mientras que la conductividad de soluciones de los otros electrolitos prácticamente se mantiene invariante. La disminución de la conductividad de la solución de NaOH al adicionarle el surfactante etoxilado, sugiere el planteamiento de la hipótesis de que se presente una interacción entre los iones OH<sup>-</sup> con el surfactante, posiblemente del tipo puente de hidrógeno.

Se realizan observaciones al microscopio para tener más información sobre la posible interacción entre los iones

OH<sup>-</sup> con el surfactante. Así, en la figura 2 se observan 4 micrografías de una muestra de una emulsión O/W de ALE a 25mM a la cual se le agregaron distintas soluciones. El caso (A) es una muestra de emulsión original; el caso (B) es el estado de “equilibrio” de la muestra de emulsión, luego de adicionarle una gota de agua; en ella se ve que el sistema prácticamente no se altera; el caso (C) es el estado de “equilibrio” de la muestra de emulsión, luego de añadir una gota de solución de NaOH a 4mM, se puede apreciar que las gotas se dispersan mucho más respecto al sistema original (A); y, finalmente, el caso (D) es el estado de “equilibrio” de la muestra de emulsión, luego de añadir una gota de solución de NaOH a 40mM, las gotas de emulsión floculan a un nivel mayor que en el caso (A). Estas imágenes muestran un comportamiento claramente diferenciado del nivel de floculación de las gotas, siendo visiblemente menor para el caso en el que se añade NaOH a 4mM, donde las gotas de emulsión se dispersan y mucho mayor para el caso en el que se añade NaOH a 40mM. Esto pareciera tener vinculación con un comportamiento relacionado a la existencia de la doble capa eléctrica, lo cual apoya la hipótesis planteada, pero no deja de ser un hecho curioso dado que el surfactante es de naturaleza no iónica.



**Fig 2.** Gota de Emulsión a 25mM ALE EON9 con diferentes concentraciones de NaOH: (A) original; (B) luego de añadir agua; (C) 4mM NaOH y (D) 40mM de NaOH. 2.5X.

Para cerrar la explicación sobre el comportamiento de la clarificación en los sistemas con ALE a 25 mM, se plantea primero un modelo en el nivel molecular de la estructura del surfactante y segundo un mecanismo en el nivel microscópico que da cuenta del comportamiento en la clarificación. Así, primero, se propone que el anión OH<sup>-</sup> interactúa con algunos oxígenos de los grupos óxidos de etileno mediante una interacción tipo puente de hidrógeno,

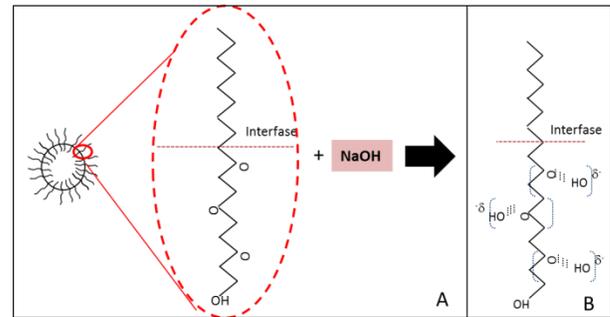
confiriéndole así, un comportamiento tipo iónico al surfactante, tal como se plantea en la figura 3. La carga eléctrica que adquiere la molécula de ALE, hace que se comporte como un surfactante aniónico, desencadenando una serie de fenómenos electrocinéticos y electrostáticos, que son los que justifican las diferencias observadas en la altura de clarificación de los sistemas a 25mM de ALE.

Con la idea de validar el modelo planteado se mide la tensión interfacial del sistema ALE a 25mM en agua, y en soluciones de hidróxido de sodio a 4 y 40mM, obteniendo los resultados de la tabla 4. Como se puede observar, la tensión a 4mM es mayor que a 0mM de NaOH, lo cual sugiere que la interface solución-parafina está menos concentrada en surfactante; esto es, las “moléculas” de surfactante están más separadas entre sí, lo que tiene concordancia con la hipótesis planteada, las moléculas de surfactante adquieren una naturaleza “iónica” o carga eléctrica, lo que les hace repelerse y separarse unas de las otras. Por otra parte, a 40mM la tensión es la más baja, lo cual sugiere que la interface está más poblada en moléculas de surfactante que a 0 y a 4mM, la tensión interfacial de sistemas *sow* disminuye progresivamente con la concentración de electrolitos hasta alcanzar el óptimo (Salager y col. 1979), lo cual explica por qué la tensión a 40mM NaOH es menor que en los otros casos, posiblemente por la combinación del efecto salting out (Leontidis 2002) y el efecto de apantallamiento o compresión de la doble capa eléctrica (Salager 1998).

Vale mencionar que un planteamiento similar sobre la interacción de un grupo funcional OH, pero de alcoholes, con los oxígenos de un surfactante polietoxilado, fue propuesto por Pandya et al (Pandya 2006) para explicar el cambio en el PIT de surfactantes no iónicos debido a la presencia de alcoholes y otros aditivos.

Segundo, la explicación del mecanismo fenomenológico en el nivel microscópico que da cuenta de las diferencias en la velocidad de clarificación en los sistemas a 25mM se bosqueja en la figura 4; en ella se representan cuatro situaciones relacionadas con las observaciones al

microscopio y la propuesta del comportamiento del potencial energético que describe las energías de interacción intergotas que vienen determinadas, entre otras, por fuerza de gravedad, la de repulsión y atracción electrostáticas que establece el estado de dispersión de las gotas.



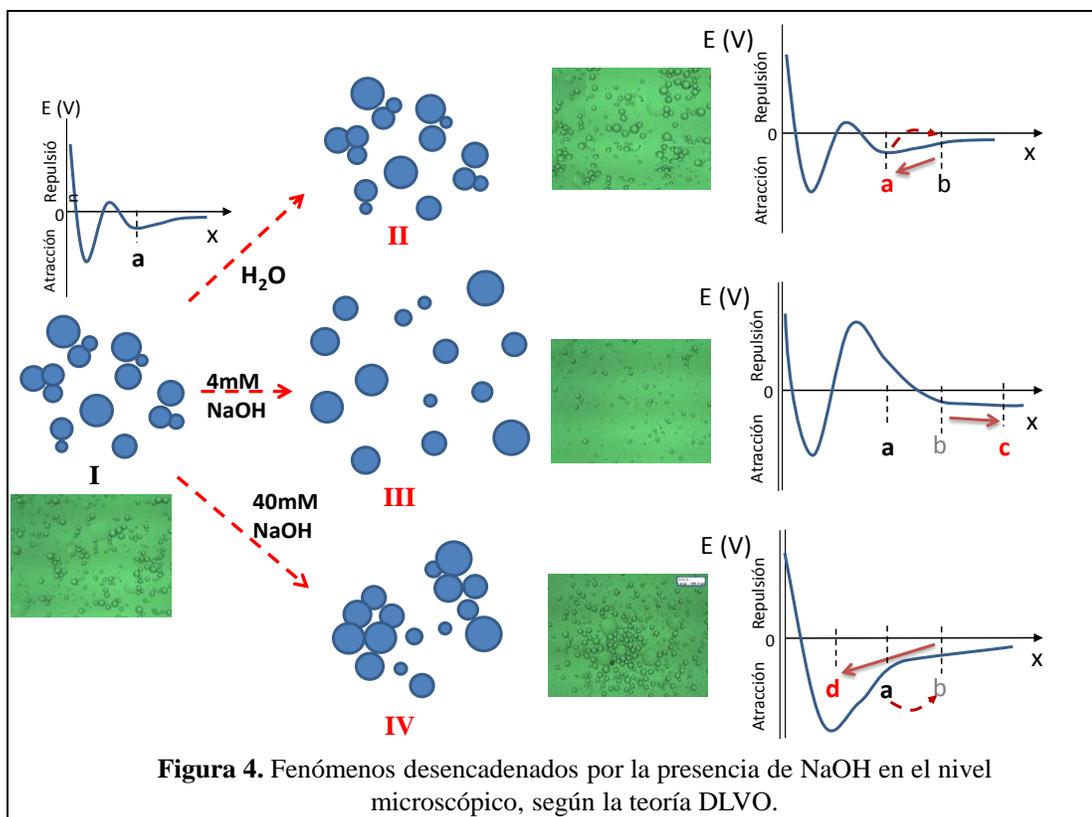
**Fig 3.** Mecanismo propuesto a nivel molecular: **A.** Molécula de surfactante en la interfase. **B.** Molécula de surfactante luego de su interacción con NaOH donde se presentan enlaces tipo puente de hidrógeno.

**Tabla 4.** Medidas de tensión interfacial de los sistemas con ALE EON9 a 25mM y NaOH a las concentraciones bajo estudio

Sistema	Tensión (dyn/cm)
ALE EON9, 25 mM	1.088
ALE EON9, 25 mM –NaOH, 4mM	1.151
ALE EON9, 25 mM –NaOH, 40mM	0.778

En la primera, situación (I), se presenta la muestra de emulsión original, en la condición “a”. En la segunda situación (II) se presenta una muestra de emulsión que originalmente estaba en la condición “a” y luego de

habérsele añadido una gota de agua, pasa a la condición “b”, y regresa nuevamente a su condición original, “a”. En ella se presume que el estado energético general no se ve alterado por la adición de la gota de agua; como era de esperar, las fuerzas gravitacionales sobre las gotas no encuentran mayor resistencia induciendo su floculación, lo cual se corresponde con un mínimo energético secundario según la teoría DLVO (Fornés 1985).



**Figura 4.** Fenómenos desencadenados por la presencia de NaOH en el nivel microscópico, según la teoría DLVO.

En la tercera situación (III) se presenta una muestra de emulsión que originalmente estaba en la condición “a” y luego de habersele añadido una gota de NaOH a 4 mM, pasa a la condición “b” y en forma natural las gotas tienden a separarse aún más (condición “c”). Asumiendo que las moléculas de surfactante adquieren un comportamiento iónico el estado energético sufriría una transformación como se muestra en la figura; el mismo induce, bajo las condiciones de separación prevalecientes entre las gotas, más separación. El supuesto carácter iónico que adquiere el surfactante y la baja concentración de iones de NaOH en solución, manifiestan un efecto de doble capa eléctrica que induce la repulsión de las gotas. En la cuarta situación (IV) se presenta una muestra de emulsión que originalmente estaba en la condición “a” y luego de habersele añadido una gota de NaOH a 40 mM pasa a la condición b, y se desplaza de manera natural a la condición d, estado coagulado. Se presume que el estado energético sufre una transformación como se muestra en la figura; el mismo induce, bajo las condiciones de separación prevaleciente entre las gotas un acercamiento natural que les hace ir a una condición de coagulación. En estas condiciones, la concentración de iones en solución es mayor, lo cual disminuye el espesor de la doble capa eléctrica, se reduce la barrera energética permitiendo un mayor acercamiento de

las gotas hasta su coagulación en un mínimo energético primario, según DLVO.

Con este trabajo, se pone de manifiesto que a pesar de que se observa una relación entre la respuesta estudiada (altura de clarificación) y los factores que la afectan (concentración de surfactante, concentración de NaOH y su interacción), ésta relación no es directa; sino que, generalmente, dichos factores determinan una variedad de propiedades y desencadenan una serie de fenómenos en el nivel microscópico-molecular, de distinta naturaleza, como los electrocinéticos y electrostáticos, que son los que finalmente actúan sobre la respuesta del sistemas, en este caso, la clarificación.

#### 4 Conclusión

El diseño experimental aplicado al sistema agua-parafina-ALE EON9, determinó que la concentración de surfactante, la concentración de NaOH y la interacción entre ambos, producen efectos estadísticamente importantes sobre la velocidad de clarificación.

La concentración de surfactante resultó ejercer el mayor efecto sobre la velocidad de clarificación, lo cual se relaciona con su acción determinante sobre el tamaño de gota.

El efecto de interacción concentración de NaOH-concentración de surfactante, da cuenta del porqué, a baja concentración de ambos, el sistema presenta menor velocidad de clarificación que cuando la concentración de NaOH es alta y la del surfactante se mantiene baja.

Los efectos de NaOH y la interacción NaOH-surfactante exigen de mucho más ingenio para ser explicados mediante fenómenos observables como fuerza iónica, tamaño de gota, floculación, dispersión de gotas y conocimiento de la estructura molecular del surfactante. Estos efectos permitieron dilucidar y proponer el mecanismo en el nivel microscópico-molecular, que da cuenta del comportamiento de la velocidad de clarificación a 25 mM de ALE.

## 5 Referencias

- Binks BP, 2004, Particles as Surfactants — Similarities and Differences. *Cur. Opin. Colloid Interface Sci.*, Vol. 7, No. 21.
- Salager JL, Márquez L, Peña A, Rondón M, Silva F, Tyrode E, 2000, Current Phenomenological Know-How and Modeling of Emulsion Inversion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, No. 8, pp. 2665-2676.
- Huibers PD, Shah DO, 1997, Evidence for synergism in nonionic surfactant mixtures: enhancement of solubilization in water-in-oil microemulsions, *Langmuir*, Vol. 13, No. 21, pp. 5762-5765.
- Shinoda K, Kunieda H, 1985, In P Becher, ed. *Encyclopedia of Emulsion Technology*, M. Dekker New York, Vol. 1, Chapter 5.
- Salager JL, Morgan J, Schechter R, Wade W, Vásquez, E, 1979, Optimum Formulation of Surfactant-Oil-Water Systems for Minimum Tension and Phase Behavior, *Soc. Pet. Eng. J.*, Vol. 19, pp. 107-115.
- Baldwin RL, 1996, How Hofmeister Ion Interactions Affect Protein Stability. *Biophysical Journal*, Vol. 71, pp. 2056-2063.
- Pandya K, Lad K, Bahadur P, 2006, Effect of Additives on the Clouding Behavior of an Ethylene Oxide-Propylene Oxide Block Copolymer in Aqueous Solution, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, Vol. 30, No. 1, pp. 1-18.
- Karlström G, 1985, A New Model for Upper and Lower Critical Solution Temperatures in poly(ethylene oxide) Solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 89, No.23, pp. 4962-4964.
- Kunz W, Lo Nostro P, Ninham BW, 2004, The present state of affairs with Hofmeister effects, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Vol. 9, pp. 1-18.
- Bauduin P, Wattebled L, Touraud D, Kunz W, 2004, Hofmeister Ion Effects on the Phase Diagrams of Water-Propylene Glycol Propyl Ethers, *Phys. Chem.*, Vol. 218, pp 631-641.
- Zhao X, Xie X, Yan Y, 2011, Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly (propylene glycol) and salt ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, KCl, and KAc): experiment and correlation, *Thermochemica Acta*, Vol. 516, pp. 46-51.
- Hey M, Jackson DP, Yan H, 2005, The salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of electrolytes and poly(ethylene glycol), *Polymer*, Vol. 46, pp. 2567-2572.
- Ulloa G, Coutens C, Sánchez M, Sineiro J, Rodríguez A, Deive FJ, Núñez MJ, 2012, Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102, *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 47, pp. 62-67.
- Montgomery D, 2001, *Design and analysis of experiments*. 5th ed. New York. John Wiley Sons.
- Robins M, 2000, Emulsions-creaming phenomena. *Colloid and Interface Science*, Vol. 5, pp. 265-272.
- Baret J, Baret JC, Kleinschmidt F, El Harrak A, Griffiths AD, 2009, Kinetic Aspects of Emulsion Stabilization by Surfactants: A Microfluidic Analysis. *Langmuir*, Vol. 25, No. 11, pp. 6088-6093.
- Leontidis E, 2002, Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 7, pp. 81-91.
- Salager JL, 1998, Doble capa eléctrica interfacial. Cuaderno Firp S610-A. Mérida, ULA. Laboratorio FIRP.
- Fornés JA, 1985, Secondary minimum analysis in the DLVO-theor, *Colloid & Polymer Science*, Vol. 263, pp. 1004-1007.

**Recibido:** 15 de septiembre de 2018

**Aceptado:** 20 de marzo de 2019

**Noboa, Glenda:** M.Sc en Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

**López, Juan Carlos:** Ph.D en Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, Correo electrónico: quexajc@gmail.com

**Márquez, Laura:** Ph.D en Ciencias Aplicadas, ULA. Ph.D en Física, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, México, Correo electrónico: lauramarsantis@gmail.com

**Shah, Dinesh:** Ph.D. Primer profesor en ser distinguido con la condecoración Charles Stock. Profesor titular,

*Emérito; Departamento de Ingeniería Química,  
Universidad de Florida, Correo electrónico:  
[shah@che.ufl.edu](mailto:shah@che.ufl.edu)*

