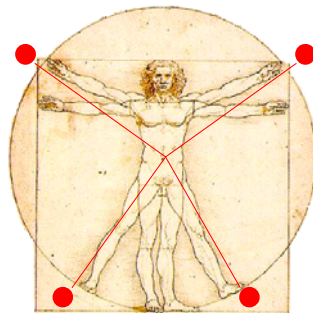


# TECNOLOGÍ@ y DESARROLLO

*Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente*

VOLUMEN III. AÑO 2005

SEPARATA



FORMACIÓN DE MICROEMULSIONES INVERSAS DE ACRILAMIDA

Marta Muñoz Hernández  
José Ramón Ochoa Gómez  
Concepción Fernández Sánchez



UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO  
Escuela Politécnica Superior  
Villanueva de la Cañada (Madrid)

© Del texto: Marta Muñoz Hernández; José Ramón Ochoa Gómez; Concepción Fernández Sánchez  
Junio, 2005

[http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN05\\_002.pdf](http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN05_002.pdf)

© De la edición: *Revista Tecnol@ y desarrollo*

Escuela Politécnica Superior.

Universidad Alfonso X el Sabio.

28691, Villanueva de la Cañada (Madrid).

ISSN: 1696-8085

Editor: Julio Merino García [tecnologia@uax.es](mailto:tecnologia@uax.es)

No está permitida la reproducción total o parcial de este artículo, ni su almacenamiento o transmisión ya sea electrónico, químico, mecánico, por fotocopia u otros métodos, sin permiso previo por escrito de la revista.

*Tecnol@ y desarrollo. ISSN 1696-8085. Vol.III. 2005.*

# FORMACIÓN DE MICROEMULSIONES INVERSAS DE ACRILAMIDA

**Marta Muñoz Hernández<sup>(a)</sup>**  
**Jose Ramón Ochoa Gómez<sup>(b)</sup>**  
**Concepción Fernández Sánchez<sup>(c)</sup>**

(a) Doctora en Ciencias Químicas

(b) Doctor en Ciencias Químicas

Departamento de Tecnología Industrial, Escuela Politécnica Superior, Universidad Alfonso X el Sabio.  
Avda. De la Universidad nº1, Villanueva de la Cañada, 28691 Madrid. España. Tlf.:918109157, email:

[marmuhe@uax.es](mailto:marmuhe@uax.es), [ochoag@uax.es](mailto:ochoag@uax.es)

(c) Doctora en Ciencias Químicas

Departamento de Química Orgánica, Universidad Alcalá de Henares

## RESUMEN:

En este artículo se ha estudiado la influencia de la naturaleza del sistema tensioactivo, de la concentración de monómero (acrilamida) y de la naturaleza de la fase oleosa en la obtención de microemulsiones inversas de acrilamida. Las formulaciones obtenidas son la base para la obtención de floculantes no iónicos por polimerización en microemulsión inversa.

**PALABRAS CLAVE:** acrilamida, poliacrilamida, floculante, microemulsión inversa

## ABSTRACT:

*The influence of surfactant system nature, monomer (acrylamide) concentration and oil phase nature on formation of inverse microemulsions of acrylamide has been studied. The formulations obtained are the basis for manufacturing non ionic flocculants by inverse microemulsion polymerisation.*

**KEY-WORDS:** : acrylamide, polyacrylamide, flocculant, inverse microemulsion

---

#### GLOSARIO DE ABREVIATURAS

---

[AM] <sub>FA</sub>	Concentración de acrilamida en la fase acuosa
Ar	Arlacel-83
At	Atlas-G-1086
FA	Fase acuosa
FO	Fase oleosa
H-D-25	Hexadecano/Decano 25% en peso del primero
H-D-50	Hexadecano/Decano 50% en peso del primero
HLB	Balance Hidrófilo Lipófilo
I-M	Isopar-M
S-120	Softanol-120
S-30	Softanol-30
S-50	Softanol-50
S-90	Softanol-90
ST	Sistema Tensioactivo

---

### 1. Introducción

Los métodos convencionales de separación sólido-líquido, tales como filtración, sedimentación, centrifugación y flotación, no se pueden usar directamente sobre suspensiones estables de sólidos en líquidos con baja concentración de sólidos. Con objeto de favorecer la separación sólido-líquido se realiza, con el uso de unas sustancias denominadas coagulantes y floculantes, una etapa previa de coagulación-floculación que desestabiliza estas suspensiones y permite la separación sólido-líquido mucho más eficazmente (NEYRET S., 1995, 86).

Se denomina floculación al proceso de desestabilización de una dispersión coloidal hidrófoba mediante la unión de partículas coloidales utilizando polímeros, generalmente sintéticos, de elevado peso molecular ( $>10^6$  g/mol) denominados floculantes. Se dividen en no iónicos (sin carga eléctrica), aniónicos (con carga negativa) y catiónicos (con carga positiva). Los polímeros no iónicos comercialmente disponibles están basados en acrilamida, los aniónicos son copolímeros de acrilamida y un monómero aniónico (sales de ácido acrílico o 2-acrilamida-2-metil-propanosulfonato sódico (AMPS)), y los polímeros catiónicos son copolímeros de acrilamida y un monómero catiónico (básicamente cloruro de acriloxietiltrimetilamonio (Q9)).

Actualmente, los principales procesos de fabricación de polielectrólitos son la polimerización en masa que da lugar a productos sólidos y la polimerización en emulsión inversa que da lugar a productos líquidos. Sin embargo, ambos procesos presentan limitaciones que afectan tanto al propio proceso como a las propiedades de los productos y a su facilidad de uso:

- Difícil obtención de productos estables de elevado peso molecular y elevada carga en el caso de los iónicos.
- Difícil obtención de productos líquidos manejables industrialmente con un elevado contenido en materia activa y altos pesos moleculares a diferentes cargas. Los productos líquidos presentan notables ventajas frente a los equivalentes en estado sólido, como son su mayor facilidad de manejo, sistemas de dosificación más sencillos y controlables, aplicación final más uniforme, etc. Pero presentan el problema de encarecer los costos de transporte si la concentración de materia activa en el producto final no es lo suficientemente elevada.
- Productos líquidos inestables termodinámicamente, en los que se producen separaciones de fases, degradaciones, etc. después de pocas semanas de su fabricación.

Para solventar tales problemas, en los últimos años se han desarrollado floculantes aniónicos y catiónicos en microemulsión inversa con un contenido en materia activa superior al 30% en peso (OCHOA J.R. et al., 2003, 14-29; OCHOA J.R., SASÍA P.M. et al., 2003; OCHOA J.R., MUÑOZ M. et al., 2003).

### **1.1. Mecanismos de floculación**

El desarrollo de floculantes de interés comercial exige comprender los mecanismos de floculación (SMELLIE R.H. Jr., LA MER V.K.; 1958; HEALY T.W., LA MER VK; Jr., 1964; GREGORY J., 1985). La iniciación de los flóculos se debe a un mecanismo de adsorción, aparentemente irreversible, de los coloides a lo largo de la cadena de la macromolécula. Este mecanismo, caracterizado por la adsorción de una cadena de polímero en la superficie de una partícula y posteriormente en la superficie de otras partículas agregándolas, se denomina mecanismo de floculación por creación de puentes, y se ilustra en la figura 1.

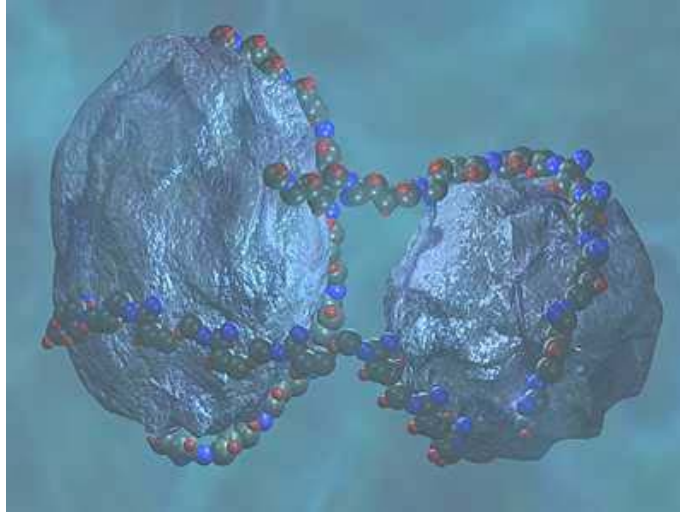


Figura 1. Representación del fenómeno de floculación por formación de puentes.

Cuando se emplean copolímeros iónicos (polielectrólitos) otro mecanismo de interés es el de neutralización de carga, que tiene mucha importancia en procesos en los que el polielectrólito tiene carga opuesta a las partículas, favoreciendo la floculación gracias a fuerzas atractivas de corto alcance. En el caso de que la dispersión coloidal tenga igual carga que el polielectrólito se puede producir la floculación, pese a las fuerzas repulsivas de carácter eléctrico, si el copolímero tiene un peso molecular alto y se añade en una dosis mínima. Esto se debe a que se favorece el mecanismo de floculación por formación de puentes poliméricos.

La carga eléctrica facilita la expansión del polímero en disolución debido a la repulsión electrostática entre puntos cargados de la cadena. Por otra parte la fuerza iónica de la disolución actúa sobre la expansión de la cadena, pudiendo contrarrestar la repulsión electrostática de la cadena y dificultando su expansión. Este efecto se denomina efecto salino.

Otros mecanismos de mucho menor interés son los de “parche” electrostático, de formación de complejos de polímero y de floculación a partir de polímero libre.

Desde un punto de vista fenomenológico, figura 2, el mecanismo de floculación se puede dividir en 6 etapas:

1. Dispersión del polímero en el medio.
2. Difusión del polímero hacia la interfase sólido-líquido.

3. Adsorción del polímero en la superficie.
4. Reorganización de las cadenas de polímero.
5. Crecimiento de los flóculos por colisiones y adsorciones de unos flóculos con otros.
6. Ruptura de los flóculos.

El crecimiento de los flóculos se debe a colisiones y adsorciones de los flóculos unos en otros. Pero, por otra parte, cuanto más crecen, más fácil es que se rompan debido a fuerzas de cizalla.

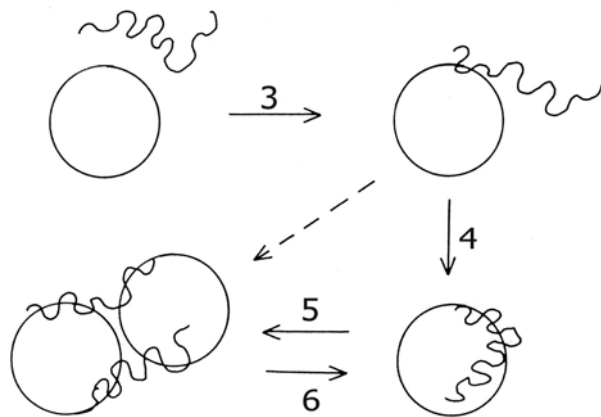


Figura 2. Esquema general del proceso de floculación. El significado de los números se da en el texto

El tamaño y cantidad de flóculos depende de las velocidades relativas de los dos subprocesos del desarrollo de flóculos: iniciación y crecimiento de los flóculos. Si la iniciación es más rápida que el crecimiento, habrá muchos flóculos de pequeño tamaño, y si es al contrario, habrá una menor cantidad de flóculos de mayor tamaño. Si el fenómeno de reorganización de las cadenas de polímero para obtener una conformación más comprimida es lento, el mayor volumen de microflóculos favorece las colisiones produciéndose mayor número de puentes entre partículas que dan lugar al crecimiento de los flóculos. Si, por el contrario, la reorganización es rápida, los microflóculos no crecen tanto por verse desfavorecida la colisión entre ellos y, para una misma velocidad de creación de los flóculos, se producirá una mayor cantidad de éstos y de menor tamaño.

Por otra parte, la resistencia de los flóculos es de vital importancia para lograr una separación sólido/líquido eficiente. Normalmente, se consideran dos tipos de flóculos: resistentes y débiles. Los flóculos débiles se suelen obtener con polímeros de bajo peso molecular y tienen una baja resistencia a la tensión por cizalla, disminuyendo la retención de sólidos según aumenta ésta. Por el contrario, un flóculo resistente (obtenido mediante un mecanismo en el que se unen varias partículas mediante puentes) mantiene una buena retención de sólidos incluso con altos niveles de cizalla, y su formación exige el uso de floculantes de alto peso molecular. Pero por encima de un determinado umbral de cizalla, el flóculo pierde propiedades y se convierte en débil. Los flóculos resistentes están compuestos por diferentes partículas unidas por cadenas de polímero. Por todo ello, para un determinado nivel de cizalla, el flóculo crece hasta un cierto límite a partir del cual sufre roturas por cizalla.

### **1.2. Influencia de las propiedades de los polímeros**

Conocidos los mecanismos de floculación es posible establecer una relación entre los mismos y las propiedades que deben reunir los polímeros floculantes. Parámetros como peso molecular, longitud de cadena, densidad de carga iónica, cuando es preciso usar un floculante iónico, y su distribución a lo largo de la cadena, tienen efecto notable sobre la calidad floculante de un polímero. Cadenas lineales y elevados pesos moleculares aumentan el poder floculante mediante la unión de partículas por puentes poliméricos, lo que permite obtener un flóculo más resistente y de mayor calidad. Debe evitarse un grado de reticulación excesivo en la cadena polimérica, puesto que aumenta su rigidez, dificultando su adaptación a la superficie de las partículas coloidales, y en consecuencia disminuyendo la capacidad de floculación. Las ramificaciones y su longitud también influyen en la capacidad floculante de un polímero. El tipo y densidad de carga iónica del polímero a emplear son dos variables que dependen del producto o residuo a tratar. Pero la distribución de la carga eléctrica sí puede tener un efecto interesante. Si la distribución es homogénea y se produce floculación por unión de partículas mediante puentes, gran parte de la carga eléctrica estará en los puentes entre partículas y no podrá neutralizar la carga eléctrica de las partículas en suspensión. Ya se ha comentado que el fenómeno de neutralización de carga no prevalece, pero las condiciones siempre son mejores si la neutralización de carga favorece la floculación.

### **1.3. Requisitos deseables de los floculantes**

Sobre la base de lo anteriormente expuesto, los requisitos de un floculante comúnmente aceptados como deseables son:



1. Alto peso molecular, distribución estrecha de peso molecular y cadena lineal.
2. Alta concentración de materia activa (> 30% en peso), para minimizar los costes de transporte.
3. Productos líquidos, termodinámicamente estables y con viscosidades manejables industrialmente, que puedan dosificarse sin necesidad de disolución u homogeneización previas como es el caso, respectivamente, de los productos comúnmente comercializados bien en estado sólido, bien en emulsión inversa.

#### **1.4. Objetivos de este trabajo**

Las fases necesarias para diseñar floclantes en micromeulsión inversa con un alto contenido de materia activa son:

- a) Selección de formulaciones apropiadas mediante el estudio de las variables que influyen en la formación de una microemulsión inversa de monómeros minimizando la concentración del sistema tensioactivo que la estabiliza.
- b) Estudio de las variables que influyen en la síntesis de floclantes por polimerización en microemulsión inversa partiendo de las formulaciones seleccionadas en la fase a).

El objeto de este trabajo se centra en la fase a), y en concreto en el estudio de las variables que influyen en la obtención de microemulsiones inversas de acrilamida, como paso previo para la selección de formulaciones apropiadas que, tras su polimerización en microemulsión inversa, den lugar a floclantes no iónicos en microemulsión inversa con un contenido de materia activa superior a 30% en peso.

## **2. Fundamento Teórico**

### ***2.1. Microemulsión***

Una microemulsión se define como una dispersión isotrópica, microestructurada y termodinámicamente estable de dos líquidos inmiscibles, estabilizados por una película interfacial de moléculas superficialmente activas (HOAR, T.P., 1943, 102). Mediante

esta definición se excluyen a las emulsiones; a las disoluciones moleculares formadas con un alcohol, (u otro compuesto anfifílico simple), agua y un hidrocarburo, ya que éstas no poseen microestructura; y a los cristales líquidos, los cuales a pesar de estar formados con agua aceite y tensioactivos, y poseer microestructura, presentan anisotropía. La formación de una emulsión conlleva un aumento del área interfacial entre dos fases inmiscibles y está acompañado por un aumento de la energía libre. Por tanto, para la formación de una emulsión es necesario disminuir la tensión interfacial mediante la adsorción en la interfase de moléculas tensioactivas. Cuando la tensión interfacial decrece hasta casi cero, el sistema se emulsiona espontáneamente creando una microemulsión. El tamaño de las micelas es homogéneo y muy pequeño, 40 nm aproximadamente (MUÑOZ M., 2002, 15-16).

Una emulsión se obtiene dispersando entre sí dos líquidos inmiscibles mediante la aportación de energía mecánica y la presencia de tensioactivos para estabilizarla. Sin embargo, su estabilidad es cinética, no termodinámica; es decir, con el transcurso del tiempo se produce la separación de las fases que la componen. Por el contrario, una microemulsión es termodinámicamente estable y de formación espontánea, no separándose en dos fases en el transcurso del tiempo. Los sistemas en emulsión se han utilizado ampliamente en la industria como medio de polimerización. Permiten obtener a la vez polímeros de alto peso molecular con altas velocidades de reacción debido fundamentalmente a la compartimentación del sistema. No obstante, el polímero presenta elevada polidispersidad mermando así su interés comercial, ya que disminuye su efectividad como floculante. La polimerización en microemulsión inversa permite obtener un polímero de menor polidispersidad como consecuencia de la homogeneidad del tamaño micelar, potenciando las propiedades floculantes del polímero. Asimismo, los polielectrólitos en microemulsión presentan menor viscosidad que sus análogos en emulsión, facilitando su manejo, almacenamiento, transporte y dosificación. Sin embargo, la cantidad de tensioactivo requerida para la estabilización del sistema es bastante superior en el caso de las microemulsiones (CANDAUF., 1992, 215) lo que es un inconveniente económico para las principales aplicaciones de este tipo de polimerizaciones, en las se busca obtener productos de alto contenido en sólidos y baja cantidad de tensioactivo (CANDAUF., 1998).

Estas y otras diferencias aparecen reflejadas en la tabla 1.

A grandes rasgos las microemulsiones se dividen en:

- Microemulsiones directas: son microemulsiones de aceite en agua con

estructura globular constituida por gotas de aceite dispersas en la fase acuosa. Las partes polares del tensioactivo están orientadas hacia el exterior de la micela, mientras que las cadenas hidrófobas están orientadas hacia el interior. El medio continuo es el acuoso.

- Microemulsiones inversas: son microemulsiones de agua en aceite de estructura globular constituida por gotas de fase acuosa dispersas en la fase aceite. El ordenamiento de las zonas polares y no polares es inverso al mencionado anteriormente.

Tabla 1. Cuadro comparativo de las características diferenciales entre microemulsión y emulsión.

MICROEMULSIÓN	EMULSIÓN
Estabilidad termodinámica	Estabilidad cinética
Tamaño micelar menor que 100 nm	Tamaño micelar superior de 300 nm
Disoluciones ópticamente transparentes o translúcidas	Disoluciones lechosas y opacas
Emulsión espontáneo	Emulsión con elevado aporte de energía mecánica
Orden de adición de los componentes indiferente	Orden de adición de los componentes clave

Una microemulsión inversa de uso como floculante consta de:

- Un fase oleosa, la fase continua, constituida generalmente por un hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos.
- Una fase acuosa, la fase dispersa, constituida por una disolución acuosa del monómero o los monómeros a polimerizar más los compuestos auxiliares necesarios (agentes complejantes, agentes amortiguadores del pH, etc.)
- Un sistema tensioactivo, usualmente constituido por una mezcla de dos tensioactivos de HLBs comprendidos entre 3 y 13, que permite la estabilización de la microemulsión.
- En ciertos casos, un tensioactivo de  $HLB > 13$  con objeto de provocar la inversión de la microemulsión cuando ésta entra en contacto con el sistema cuya separación sólido-líquido se desea facilitar.

## 2.2. *Tensioactivo*

Un tensioactivo es una molécula capaz de reducir las tensiones interfaciales entre el medio en el cual está disuelto y cualquier otro fluido en contacto. Presenta carácter anfifílico; es decir, contiene una parte hidrófila y otra hidrófoba como se muestra en la figura 3:

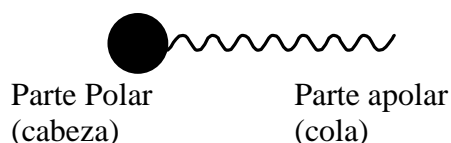


Figura 3. Representación esquemática de una molécula tensioactiva

Sin embargo, no todas las moléculas que presentan estos dos grupos en su estructura desarrollan comportamiento tensioactivo. Es necesario además que exista una relación mínima entre las características hidrófilas y lipófilas. Normalmente, esto se consigue cuando el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada es superior a ocho. Finalmente, se requiere que el tensioactivo sea capaz de formar micelas (DOMINGO X., 1995, 21-22).

A menudo, en las formulaciones de emulsiones y microemulsiones inversas se usan combinaciones de dos o más tensioactivos con objeto de minimizar la concentración total de tensioactivos necesaria para formar microemulsión en comparación con el uso de un solo tensioactivo.

Los tensioactivos tienen la propiedad de adsorberse en las interfases, pero esa adsorción no es instantánea, tiene lugar según una cinética que depende de la composición del líquido, especialmente de su fuerza iónica, y del tipo de tensioactivo. Aunque la presencia de tensioactivos en las interfases, incluso en concentraciones bajas, del orden de 1mM, reduce considerablemente la tensión superficial del medio, al superarse una determinada concentración, la tensión superficial se estabiliza. Es decir, se produce una discontinuidad. Este comportamiento se da también en muchas otras propiedades físico-químicas de la disolución (CAHN A., 1983; 332; SHAW D. J., 1980). Cuando se representa un gran número de esas propiedades físico-químicas, tales como densidad, solubilidad, presión osmótica, etc., en función de la concentración se observa la aparición de la discontinuidad alrededor de la concentración micelar crítica, cmc,

(PHILIPS J. N., 1955, 561). Ese fenómeno indica un cambio de estructura de dichas disoluciones. En ellas las moléculas de tensioactivo, hasta entonces en estado monómero, se asocian para formar agregados multimoleculares de distinta naturaleza: entidades de dimensiones finitas, micelas, vesículas, o estructuras cuasi-infinitas, como diversos tipos de cristales líquidos.

Dependiendo de la orientación del tensioactivo en la micela se obtienen dos tipos de microemulsiones:

- Microemulsiones de aceite en agua (o/w), o directas, en las que la parte polar del tensioactivo se orienta hacia el exterior de la micela, mientras que la parte no polar se orienta hacia el interior. El medio continuo es el acuoso.
- Microemulsiones de agua en aceite (w/o), o inversas, en las que el medio continuo es el no polar, y el tensioactivo sufre un ordenamiento inverso al anteriormente citado

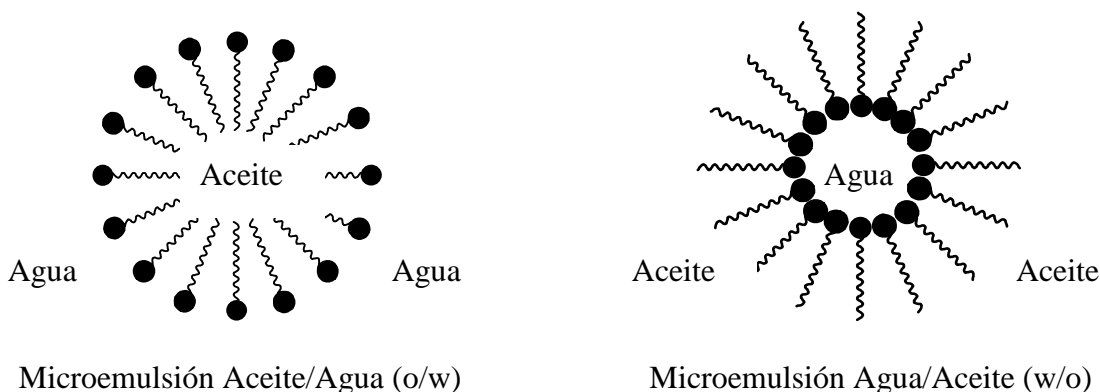


Figura 4. Orientación del tensioactivo en la micela en función del tipo de microemulsión.

De acuerdo con la naturaleza de su parte polar, los tensioactivos se pueden clasificar en iónicos y no iónicos. Los iónicos a su vez pueden dividirse en catiónicos, aniónicos y zwitteriónicos.

Desde el punto de vista de la formación de microemulsiones, una característica importante de un tensioactivo es su parámetro de empaquetamiento ya que la curvatura

de la interfase aceite-agua de una microemulsión es de la escala de tamaño del tensioactivo.

El parámetro de empaquetamiento (ISRAELACHVILI J., 1994) es un concepto que define la geometría molecular de un tensioactivo en función de las tres propiedades siguientes (figura 5):

- Longitud de la cadena hidrófoba,  $l_c$ .
- Volumen del grupo hidrófobo,  $V$ .
- Área de la cabeza hidrófila,  $a_o$ .

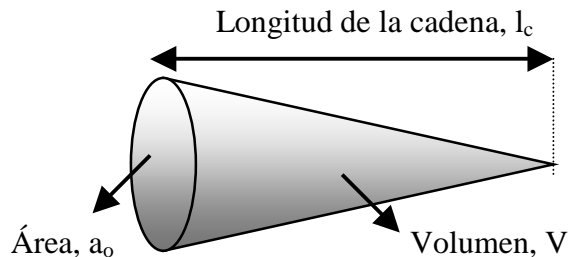


Figura 5. Propiedades que definen el parámetro de empaquetamiento de un tensioactivo.

El valor de  $a_o$  está regido por fuerzas hidrófilas repulsivas entre las cabezas de grupo y fuerzas hidrófobas atractivas entre la interfase hidrocarburo-agua. Los valores de  $V$  y  $l_c$  vienen determinados por la interacción estérica entre las cadenas y por la penetración del aceite en la parte hidrófoba del tensioactivo. El tipo de agregado que se forma espontáneamente en disolución depende del valor adimensional del parámetro de empaquetamiento (ENGBERTS J., 1996, 779) según la ecuación (1):

$$\frac{V}{a_o \cdot l_c} \quad (1)$$

Si la relación es menor que 1/3 se forman micelas esféricas, siendo el valor límite para estructuras cilíndricas y bicapas coplanares 1/2 y 1, respectivamente. Si el parámetro de empaquetamiento es mayor que 2 se forman estructuras inversas, cilíndricas para un

valor menor que 3 y esféricas para un valor mayor. Cada una de estas estructuras corresponde al tamaño mínimo de agregado en el cual el tensioactivo alcanza un mínimo de energía libre.

El concepto de parámetro de empaquetamiento está íntimamente ligado al concepto de HLB. Al aumentar la longitud de la cadena polietoxilada de un tensioactivo no iónico aumenta el HLB y también aumenta  $a_o$ , con lo que decrece la relación de la ecuación (1). El parámetro de empaquetamiento también está relacionado con el volumen de la cola hidrófoba. En general, se puede establecer que:

- Tensioactivos con cadenas lineales de hidrocarburos alifáticos y de longitudes moderadas forman preferentemente microemulsiones o/w.
- Tensioactivos con colas hidrófobas voluminosas forman microemulsiones bicontinuas.
- Tensioactivos con colas hidrófobas ramificadas forman microemulsiones w/o (ISRAELACHVILI J., 1976, 1525).

A menudo se usan combinaciones de dos o más tensioactivos para las formulaciones, y la geometría del sistema será la geometría media de las especies involucradas.

### 2.3 HLB

El parámetro más característico de un tensioactivo es su HLB, que está relacionado con su capacidad emulsionante. Los tensioactivos solubles en agua favorecen la formación de emulsiones o/w, mientras que los solubles en aceite favorecen las emulsiones w/o (BANCROFT W.D., 1912) Según Griffin, el HLB es el balance del tamaño y fuerza entre la parte hidrófila y la parte lipófila de una molécula tensioactiva (GRIFFIN W.C., 1949, 311) y se basa en la composición de los grupos moleculares del tensioactivo.

Continuando con el concepto introducido por Griffin, Davies propone determinar el HLB de un tensioactivo según la ecuación (2) basándose en la asignación de un número de grupo a los grupos químicos que componen el tensioactivo (DAVIES J.T., 1959)

$$HLB = 7 + \sum \text{número de grupo hidrófilo} + \sum \text{número de grupo lipófilo} \quad (2)$$

Existen distintos procedimientos para medir el HLB descritos en la bibliografía (BECHER P., 1984, 81), entre ellos figuran la determinación del HLB por RMN y espectroscopía de masas, calorimetría, parámetros de solubilidad...

### 3. Parte experimental

#### 3.1. Materiales

En este trabajo se han utilizado acrilamida en disolución acuosa comercial con una concentración del 50% en peso ( $\rho = 1,038 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ ) suministrada por Acideka S.A. y acrilamida sólida comercial suministrada por Aldrich Chemical Company con una pureza del 99%. Al trabajar con una o con otra no se han observado diferencias en su comportamiento, aunque la más utilizada ha sido acrilamida sólida por su mayor estabilidad.

Como componentes de la fase oleosa se han utilizado varios tipos de aceites y diferentes mezclas de tensioactivos. Como aceites se han usado Isopar-M, ( $\rho = 0,783 \text{ g.mL}^{-1}$ ,  $\eta = 2,46 \text{ cP}$ , Esso Chemie) una mezcla de hidrocarburos saturados ramificados cuyo punto de ebullición se encuentra en el intervalo de  $207\text{-}257^\circ\text{C}$ ; Rolling-M-245, constituido por una mezcla de n-decano/n-tetradecano en una proporción en peso de 40/60 ( $\rho = 0,762 \text{ g.mL}^{-1}$ ,  $\eta = 2,19 \text{ cP}$ , Shell); Decano ( $> 99\%$ , Panreac); Hexadecano ( $> 99\%$ , Acros Organics); Decalina ( $> 99\%$ , Scharlau); Heptano ( $> 95\%$ , Scharlau); y mezclas de hexadecano-decano al 50% en peso (H-D-50) y al 25% en peso (H-D-25) de hexadecano.

Como tensioactivos, de calidad comercial sin purificación adicional, se han utilizado los siguientes:

- Ar, sesquioleato de sorbitán con  $\text{HLB} = 3,7$  (ICI, figura 6).
- At, hexaoleato de sorbitol polietoxilado con 40 residuos de óxido de etileno y de  $\text{HLB} = 10,2$  (ICI, figura 7).

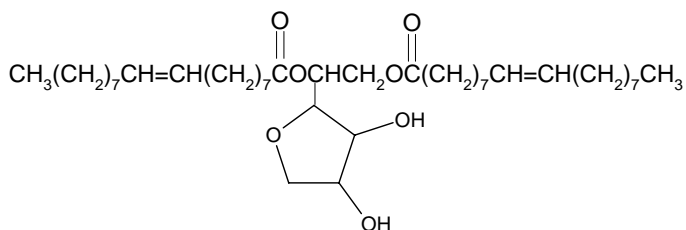




Figura 6. Arlancel 83

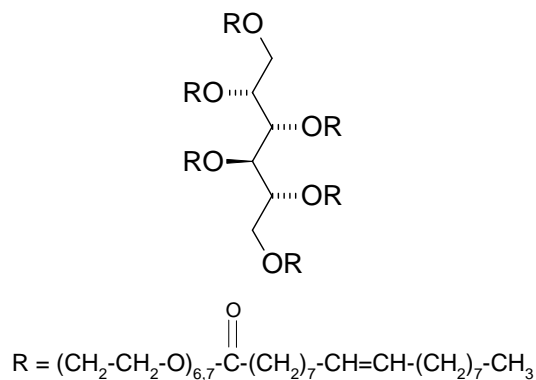
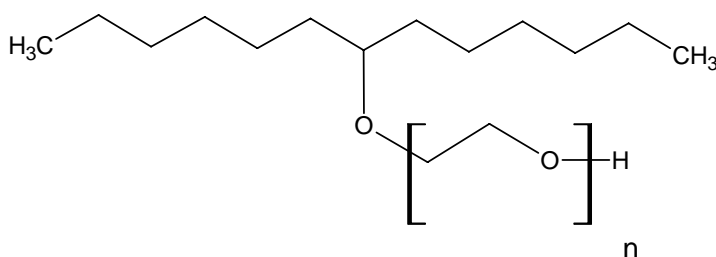


Figura 7. Atlas-G-1086

- Softanoles (INSPEC BELGIUM), alcoholes grasos etoxilados de diferentes HLBs (figura 8).

La tabla 2 recoge las principales características estructurales de las mezclas de tensioactivos utilizadas. El número de átomos de carbono se refiere al de las cadenas hidrocarbonadas. En las mezclas binarias de tensioactivos con distintas longitudes de cadena se especifica el número de átomos de carbono de cada una de ellas separadas por barras. El número de cadenas hidrocarbonadas de cada tensioactivo cuando no coinciden también se separa mediante barras. En la última columna se especifica si la mezcla tensioactiva tiene un doble enlace en la cadena hidrófoba.



- n = 3, el tensioactivo se denomina Softanol-30 y su HLB = 7,9.
- n = 5, el tensioactivo se denomina Softanol-50 y su HLB = 10,5.
- n = 9, el tensioactivo se denomina Softanol-90 y su HLB = 13,3.
- n = 12, el tensioactivo se denomina Softanol-120 y su HLB = 14,5.

Figura 8. Estructura química de los Softanoles

Tabla 2. Características estructurales de las mezclas de tensioactivos utilizadas. DE: doble enlace en la cadena hidrocarbonada

Tensioactivo1/Tensioactivo2	Nº átomos de carbono	Nº cadenas hidrocarbonadas	DE
Softanol-30/Softanol-50	13	1	No
Softanol-30/Softanol-90	13	1	No
Softanol-30/Softanol-120	13	1	No
Atlas-G-1086/Arlacel-83	18	6 /1,5	Si
Softanol-50/Arlacel-83	13/18	1/1,5	No/Si
Softanol-30/Atlas-G-1086	13/18	1/6	No/Si

### 3.1 Diagramas de fases pseudoternarios

Permiten establecer la frontera entre emulsión y microemulsión, así como la composición y la localización relativa de los tipos de microemulsión: directa, bicontinua e inversa. En la figura 9 aparecen diferenciadas las principales estructuras que puede adoptar una microemulsión. Las estructuras globulares, directas e inversas, aparecen en los extremos inferiores del diagrama y la estructura bicontinua se sitúa en la zona intermedia comprendida entre estas dos. Las formulaciones con alto contenido en materia activa requieren trabajar en la zona de estructura bicontinua.

El esquema de la figura 10 corresponde al dispositivo utilizado para la obtención de los diagramas de fase. Consta de una placa calefactora con agitación magnética M. C – 8. Bunsen (1), un baño de agua, tipo cristizador de 500 mL de SCHOTT DURAN (2) a una temperatura de 25 °C. En el baño de agua se introduce un vial de vidrio soda con tapón precintable rosca PP28 de 25 mL de capacidad (6), que contiene la fase acuosa con un imán (3) y un conductímetro Crisol, modelo MICRO C. M. 2200 (4) para medir la conductividad de la microemulsión obtenida tras la adición de la fase oleosa, y un termopar de Bunsen (5) para fijar la temperatura deseada.

Para determinar la frontera entre emulsión y microemulsión, el HLB óptimo de la microemulsión formada, y elegir una formulación adecuada para la polimerización, se obtuvieron los diagramas de fase pseudoternarios: disolución acuosa de monómero al 50% en peso / sistema tensioactivo / aceite, a 25°C y presión atmosférica.

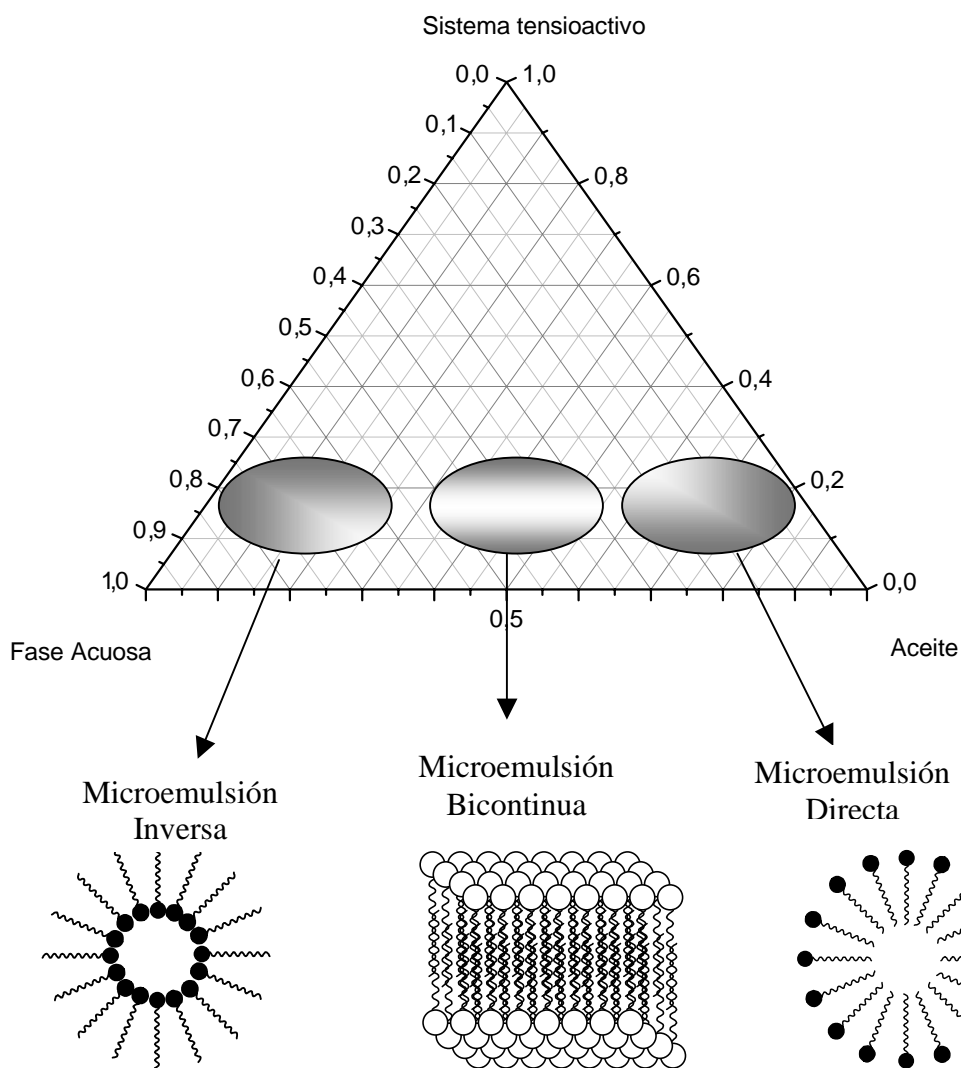


Figura 9. Representación de los tipos de microemulsión que pueden existir y las zonas en las que aparecen en un diagrama de fases pseudoternario.

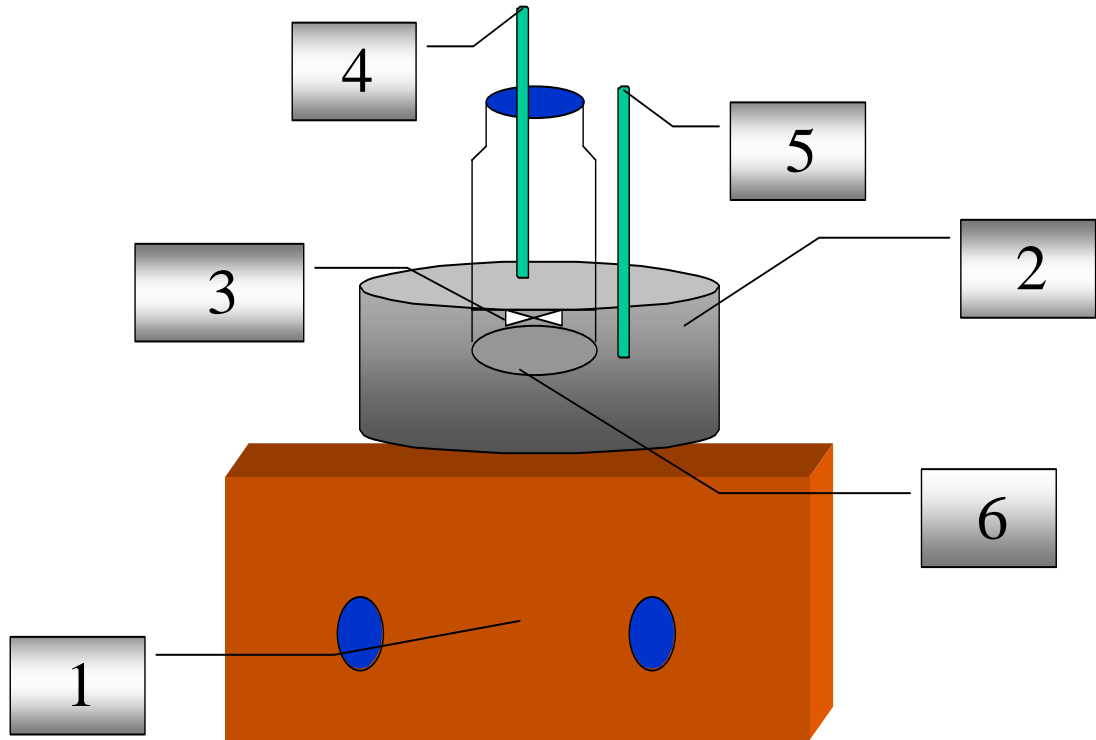


Figura 10. Dispositivo experimental para obtener los diagramas de fases pseudoternarios. (1) Placa calefactora; (2) Baño de agua; (3) barra magnética agitadora; (4) Sonda para medir la conductividad; (5) Termopar; (6) vial de vidrio

Los diagramas de fase se obtuvieron mediante el siguiente procedimiento:

Se atempera a 25°C una pequeña muestra, 4-7 mL, de la disolución acuosa de acrilamida al 50% en peso, colocada en un vial de vidrio de 25 mL de capacidad, inmerso en un baño de agua.

Se adiciona la fase oleosa, gota a gota, sobre la fase acuosa con agitación magnética constante. La fase oleosa consta de una mezcla de aceite y sistema tensioactivo en una relación en peso determinada. Las adiciones se realizan por pesada. Al adicionar la fase oleosa sobre la disolución de monómero la muestra se torna turbia, continuándose la adición de fase oleosa hasta que desaparece la turbidez (transformación de macroemulsión en microemulsión). Para mantener el mismo criterio en todas las

mediciones y determinar con mayor exactitud el punto en el que se produce la transición, una vez que la muestra ha perdido la turbidez se invierte el proceso adicionando gota a gota fase acuosa hasta que vuelva a aparecer turbidez. En ese momento se inicia otra vez la adición de fase oleosa hasta que la muestra vuelva a ser transparente. Conviene asegurarse de que se alcanza este punto con la adición de unas gotas más de fase oleosa ya que esto solo supone una variación en el porcentaje final de fase acuosa del 1%. Si aparece turbidez en la muestra en los instantes posteriores se rectifica con un poco más de fase oleosa. Se determinan los porcentajes en peso exactos de cada uno de los tres componentes de la microemulsión de monómero formada (fase acuosa, aceite y sistema tensioactivo) y se procede a representar este punto en el diagrama de fases.

Se mide de la conductividad (cond.) para asegurar que se trata de una microemulsión inversa. El “*porcentaje de microemulsión inversa*” (MI) se calcula mediante la ecuación (3):

$$MI = \left[ 1 - \frac{\text{Cond. microemulsión}}{\text{Cond.F.A.}} \right] \cdot 100 \quad (3)$$

En este estudio se ha considerado que existe microemulsión inversa cuando  $MI \geq 90\%$

### ***Resultados y discusión***

Siguiendo el procedimiento experimental citado en el apartado 3, se obtuvieron los diagramas de fase pseudoternarios para cada sistema a 25°C y presión atmosférica, con objeto de estudiar la influencia de las siguientes variables:

- Naturaleza del sistema tensioactivo.
- Porcentaje de monómero en la fase acuosa.
- Naturaleza del aceite.

#### **4.1 Naturaleza del sistema tensioactivo (S.T)**

La influencia de la naturaleza del ST se estudió usando una fase acuosa formada por una disolución de acrilamida en agua al 50% en peso e Isopar-M como aceite, y utilizando diversos ST cuyas características se dan en la tabla 2. En la figura 11 se representa el porcentaje mínimo de ST para obtener microemulsión inversa, obtenido a partir de los correspondientes diagramas de fases, frente al HLB, para cada ST estudiado y para varias relaciones de fase acuosa a fase oleosa (FA:FO).

Como puede apreciarse en la figura 11, cuando se utilizan ST formados exclusivamente por tensioactivos no iónicos tipo alcohol graso etoxilado, en los que el n° de átomos de carbono es 13 (S-30, S-50, S-90 y S-120) la cantidad mínima de ST es 15% para los sistemas S-30/S-90 y S-30/S-120 y 20% para el sistema S-30/S-50, y para los tres sistemas aumenta al disminuir la relación FA:FO, lo que parece indicar que la acrilamida tiene carácter cotensioactivo. El HLB óptimo (mínima concentración de tensioactivo) está en torno a 8,6 para los tres ST citados. Dado que dichos sistemas difieren en el HLB del tensioactivo más polar y no en su naturaleza química, todo parece indicar que el HLB óptimo es fundamentalmente función de la naturaleza química del tensioactivo mientras que la concentración mínima de ST depende de su parámetro de empaquetamiento.

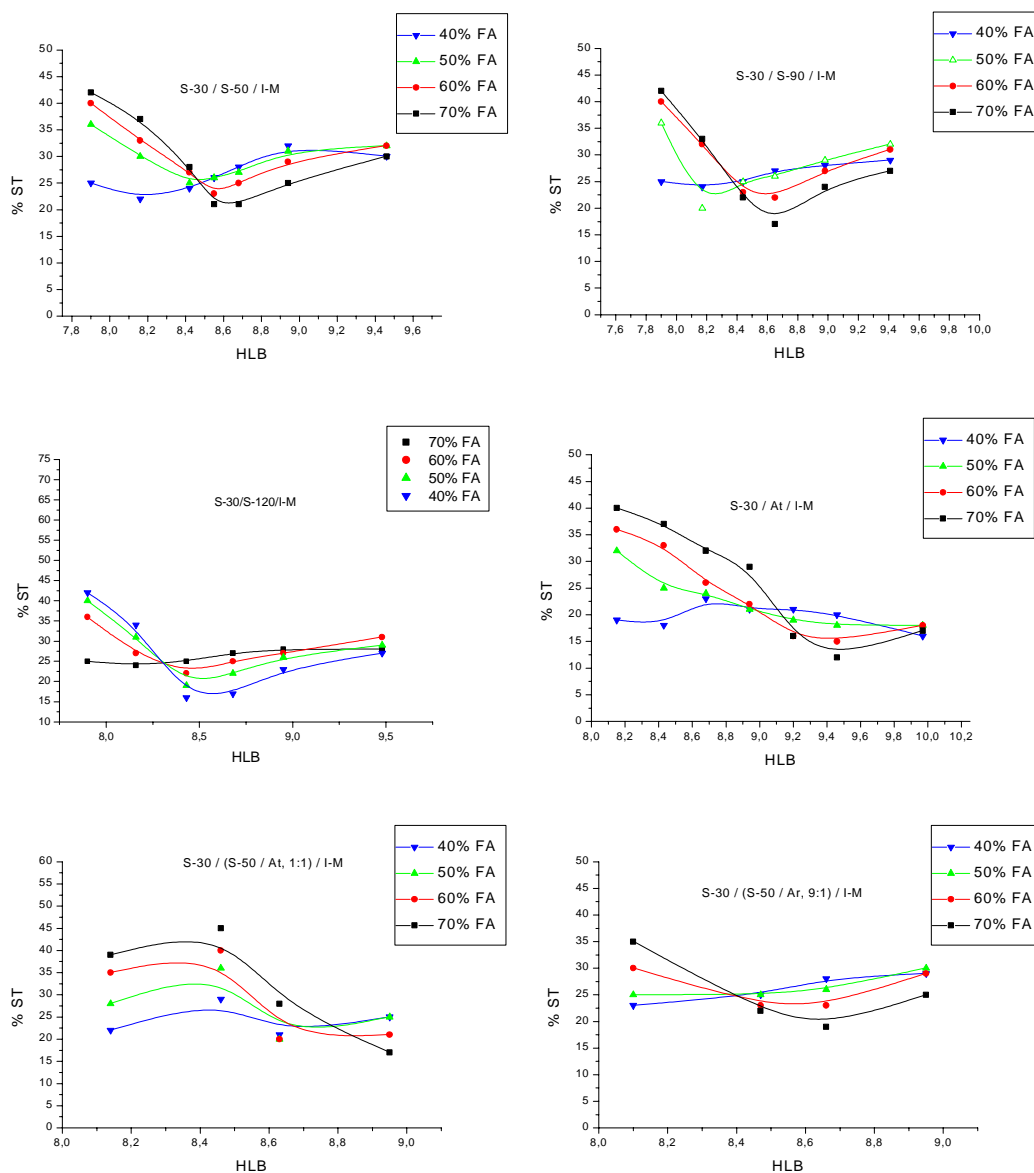


Figura 11: Representación del porcentaje mínimo de ST para obtener microemulsión inversa frente al HLB, para varias relaciones de fase acuosa a fase oleosa (FA:FO). X% FA significa relación en peso FA:FO =  $X / (100-X) \cdot 100$ , siendo X la masa de la fase acuosa y (1-X) la masa de la fase oleosa

Cuando se sustituye el tensioactivo S-50 por una mezcla de S-50 y At (hexaoleato de sorbitol polioxietilenado HLB = 10,5; representaciones inferiores de la figura 11) puede apreciarse como, por una parte, el HLB óptimo se desplaza hacia valores superiores, desde 8,6 a 8,9 cuando S-50 se sustituye en un 50% por At hasta 9,5 cuando se sustituye al 100%, lo que confirma que el HLB óptimo depende de la naturaleza del ST, muy probablemente a través de su parámetro de empaquetamiento, y, por otra, que a medida que aumenta la proporción de At disminuye el porcentaje mínimo de ST necesario para formar microemulsión. Dado que At tiene 6 cadenas hidrocarbonadas por molécula de una longitud de 18 átomos de carbono cada uno parece evidente que *al aumentar el volumen de la estructura hidrófoba y por tanto el parámetro de empaquetamiento del ST disminuye la concentración de ST necesaria para formar una microemulsión inversa.*

#### **4.2. Porcentaje de monómero en la fase acuosa**

La influencia del porcentaje de monómero en la fase acuosa se estudió variando la concentración de monómero. Se utilizó una disolución de acrilamida en agua del 43% en peso. En la figura 12 se representa el porcentaje mínimo de ST para obtener microemulsión inversa, obtenido a partir de los correspondientes diagramas de fases, frente al HLB, para cada ST estudiado y para varias relaciones FA:FO

En la tabla 3 se representa el porcentaje mínimo de ST necesario para formar microemulsión inversa para diferentes ST utilizando fases acuosas con distinta concentración de acrilamida. La fase oleosa está constituida por Isopar-M.

Tabla 3: Porcentaje mínimo de ST para formar microemulsión en función de la concentración de acrilamida en la fase acuosa. FO: Isopar-M

<b>Sistema Tensioactivo</b>	<b>[AM]<sub>FA</sub> 50%</b>	<b>[AM]<sub>FA</sub> 43%</b>
<b>S-30 / S-50</b>	20	21
<b>S-30 / S-90</b>	16	20
<b>S-30 / S-120</b>	15	16
<b>S-30 / At-G-1086</b>	13	15

Al aumentar la concentración de acrilamida en la fase acuosa disminuye la concentración de ST necesaria para formar microemulsión inversa lo que confirma el *carácter cotensioactivo de la acrilamida.*



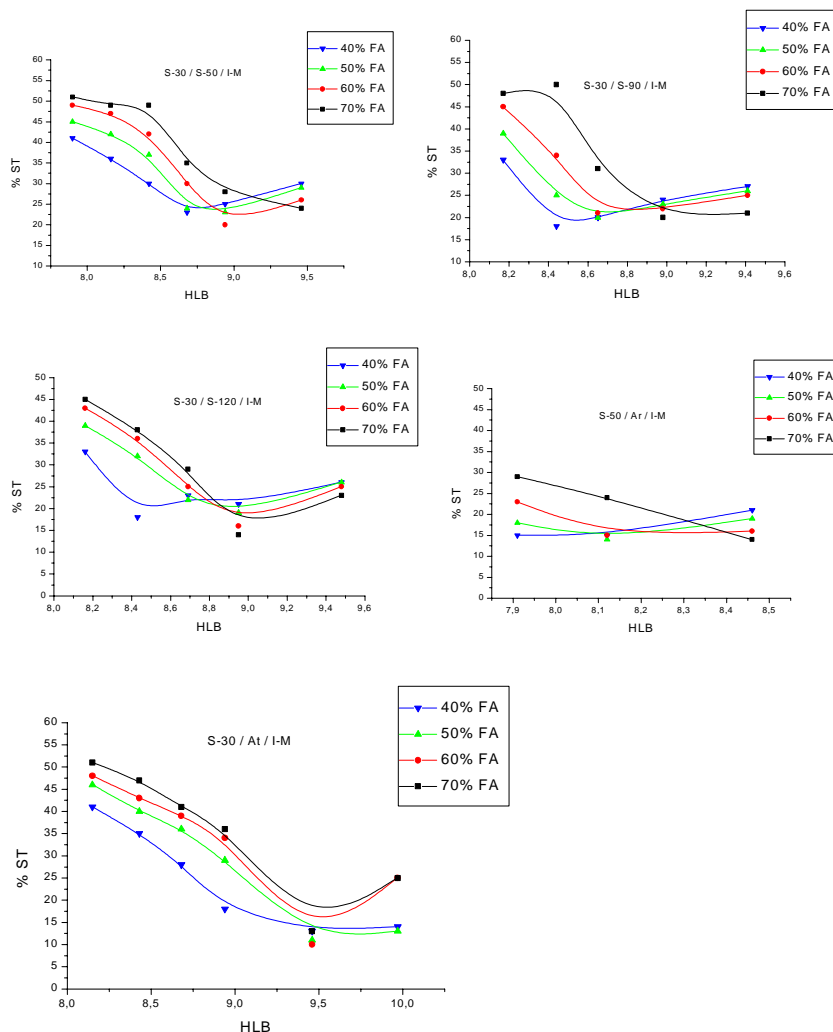


Figura 12: Representación del porcentaje de ST necesario para formar microemulsión inversa frente al HLB, para una concentración de acrilamida en la fase acuosa de 43% en peso, y para varias relaciones de fase acuosa a fase oleosa (FA:FO). X% FA significa relación en peso FA:FO =  $X/(100-X) \cdot 100$ , siendo X la masa de la fase acuosa y (1-X) la masa de la fase oleosa.

### 4.3. Naturaleza del aceite

La influencia de la naturaleza del aceite se estudió utilizando diversos tipos de aceites con dos ST:

- a) S-30/S-50; HLB = 8,68
- b) At/Ar; HLB = 8,64

Los porcentajes de ST necesarios para formar microemulsión inversa en función de la naturaleza de la fase oleosa, para una relación en peso FA:FO de 60:40, obtenidos a partir de los correspondientes diagramas de fase pseudoternarios, se dan en las tablas 4 y 5 para los ST S-30/S-50 (HLB = 8,68) y Ar/At (HLB = 8,64), respectivamente. Para cada aceite se especifica su estructura y número medio de átomos de carbono.

Tabla 4: Porcentaje mínimo de ST para formar microemulsión para el sistema S-30/ S-50, HLB = 8,68. FA/FO = 60/40. H-D-50: mezcla de n-hexadecano y n-decano al 50% en peso. H-D-25: mezcla de n-hexadecano y n-decano al 25% en peso del primero.

<b>Aceite</b>	<b>Estructura</b>	<b>Nº átomos carbono</b>	<b>%ST</b>
<b>Isopar M</b>	Ramificada	12 (aprox)	25
<b>Rolling M-245</b>	Lineal	12,4 (aprox)	16
<b>Decalina</b>	Cíclica	10	> 40
<b>n-Decano</b>	Lineal	10	> 40
<b>n-Heptano</b>	Lineal	7	> 40
<b>n-Hexadecano</b>	Lineal	16	>40
<b>H-D-50</b>	Lineal	13	17
<b>H-D-25</b>	Lineal	11,5	10

El ST S-30/S-50 tiene un número medio de átomos de carbono en la parte hidrófoba de 13 y una sola cadena hidrocarbonada. De la tabla 4, se deduce:

- a) Cuanto más próximos son el nº de átomos de carbono del aceite y de la fracción hidrófoba del ST, menor es la cantidad de tensioactivo necesaria para obtener microemulsiones inversas.
- b) Los aceites de cadena lineal disminuyen la concentración de ST necesaria para formar microemulsión inversa.

c) La cantidad de ST necesaria para obtener microemulsiones inversas es menor al usar mezclas de aceites constituidas por uno de menor nº de átomos de carbono que el tensioactivo y otro con mayor nº de átomos de carbono que éste.

Tabla 5: Porcentaje mínimo de ST para formar microemulsión para el sistema Ar/At, HLB = 8,64. H-D-50: mezcla de n-hexadecano y n-decano al 50% en peso. H-D-25: mezcla de n-hexadecano y n-decano al 25% en peso del primero.

<b>Aceite</b>	<b>Estructura</b>	<b>Nº átomos carbono</b>	<b>%ST</b>
<b>Isopar M</b>	Ramificada	12 (aprox)	9
<b>Rolling M-245</b>	Lineal	12,4 (aprox)	5
<b>n-Hexadecano</b>	Lineal	16	10
<b>H-D-50</b>	Lineal	13	8
<b>H-D-25</b>	Lineal	11,5	8

Los resultados con el ST Ar/At confirman básicamente las anteriores conclusiones con el sistema S-30/S-50. Sin embargo, en este caso se forman microemulsiones inversas con bajos porcentajes de tensioactivo en todos los casos estudiados, porcentajes que en algunos casos son drásticamente inferiores a los necesarios para el sistema S-30/S-50. En consecuencia, es evidente que la formación de una microemulsión inversa de acrilamida está fundamentalmente regida por las características del ST, las cuales priman sobre las de la fase oleosa. Las características que debe reunir el ST ya han sido estudiadas por estos mismos autores (OCHOA J.R. et al, 2003, 14-29).

### **Conclusiones**

En este artículo se han estudiado las variables que permiten obtener microemulsiones inversas de acrilamida, como fase previa para la obtención de floculantes no iónicos por polimerización en microemulsión inversa. El estudio realizado ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

1. El HLB óptimo está comprendido entre 8,6 y 9,2 y depende de la naturaleza química del ST.

28. Marta Muñoz Hernández, José Ramón Ochoa Gómez y Concepción Fernández Sánchez

---

2. La cantidad de tensioactivo necesaria para obtener microemulsiones inversas es menor al usar mezclas de hidrocarburos que ambos hidrocarburos por separado, siempre que el nº de átomo de carbono medio de la mezcla se aproxime al de la(s) cadena(s) hidrocarbonada(s) del ST.
3. La cantidad de tensioactivo necesaria para obtener microemulsiones inversas es menor si como fase oleosa se utilizan hidrocarburos de estructura lineal.
4. La estructura del tensioactivo es clave. Al aumentar el volumen de la cadena hidrófoba del tensioactivo, disminuye la cantidad necesaria de éste, para obtener microemulsiones inversas estables. La naturaleza del tensioactivo y su estructura priman frente a las del hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos que constituyen la fase oleosa.
5. La acrilamida tiene carácter cotensioactivo pues al aumentar su concentración en la fase acuosa disminuye la cantidad de tensioactivo necesaria para obtener microemulsiones inversas.

### ***Bibliografía***

- BANCROFT W. D.; J. (1912) *Phys. Chem.*, 16, 177, 345, 475, 739.
- BECHER P., J. (1984) *Dispersion Science and Technology*, 5, 81.
- CAHN A., LYNN J. L., (1983) *Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology*, 3ª edición Wiley Interscience, New York, 22, 332.
- CANAU F., ANQUETIL J.Y., (1998) "*Micelles, Microemulsion and Monolayers*", Dinesh O. Shah, Marcel Dekker, Inc, New York.
- CANAU F. (1992) "*Polymerization in Organized Media*", Paleos C. M. Ed., Gordon and Breach, Philadelphia, 215.
- DAVIES J.T., (1959) "*Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity*", Butterworths, London. , Vol I, 426.
- DOMINGO X., A (1995) *Guide to the Surfactants World*, Proa, Barcelona, 21-22.
- ENGBERTS J., KEVELAM J., (1996) *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1, 779.
- FINCH C.A., (1989) *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, 1989, Vol.4, 225.
- GREGORY J. (1985) *Flocculation Sedimentation & Consolidation*, Brij M. Moudgil, P. Somasundaran Ed. Proc. Of Eng. Fond. Conf. 125
- GRIFFIN W. C (1949).; *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311.

- HEALY T.W., LA MER V.K., J. (1964) *Colloid Interf. Sci.*, 19, 322,  
HOAR T.P., SCHULMAN J.H. (1943) *Nature*, Vol. 152, 102.  
ISRAELACHVILI J.(1994) *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 91, 1.  
ISRAELACHVILI J., MITCHELL J., NINHAM B.,(1976) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 72, 1525.  
MUÑOZ M. (2002), *Desarrollo de Nuevos Floculantes por Polimerización en Microemulsión Inversa*, Tesis doctoral. Universidad de Alcalá de Henares, Alcalá de Henares, 15-16.  
NEYRET S., OUALI L., CANDAU F., PEFFERKORN E. (1995), *Journal of Colloid and Interface Science*, 176, 86.  
OCHOA J.R., MUÑOZ M., SASÍA P.M., GÓMEZ N., RÍO F., DÍAZ E., VALLE B., ESCUDERO F.J. y RODRÍGUEZ C.(2003) *Revista Iberoamericana de Polímeros*, [www.ehu.es/reviberpol](http://www.ehu.es/reviberpol), 4(4), 14-29 .  
OCHOA J.R., SASÍA P.M., DÍAZ E., GÓMEZ N., VALLE B., RÍO F., y ESCUDERO J., (2003) PCT WO03/062289 A1,  
OCHOA J.R., MUÑOZ M., SASÍA P.M., VALLE B., GÓMEZ N., RÍO F., DÍAZ E., ESCUDERO J., (2003) PCT WO 03/048218 A1.  
PHILIPS J.N.,(1955) *Trans. Faraday Soc.*, 51, 561  
SHAW D.J.(1980) *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 3ª edición. Butterworths, Londres.  
SMELLIE R.H. Jr, LA MER V.K. J.(1958) *Colloid Sci.*, 23, 589