

**OBTENCIÓN DE FLOCULANTES NO IÓNICOS Y ANIÓNICOS (DENSIDAD
DE CARGA 40%) POR POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN
INVERSA. INFLUENCIA DEL SISTEMA TENSIOACTIVO**

**José R. Ochoa Gómez¹, Marta Muñoz Hernández¹, Pedro M. Sasía Santos²,
Nicomedes Gómez², Francisca Río³, Elena Díaz de Apodaca³, Beatriz Valle³,
Francisco Javier Escudero³ y M^a Concepción Fernández Sánchez⁴**

- 1) Universidad Alfonso X El Sabio, Departamento de Tecnología Industrial (ochoag@uax.es; marmuhe@uax.es)
2) ACIdEKA S.A. (pmsasia@acideka.com)
3) LEIA C.D.T. (beatrizv.leia@sea.es)
4) Universidad de Alcalá de Henares, Departamento de Química Orgánica

RESUMEN

La estabilidad de los floculantes poliméricos en microemulsión inversa se basa en el uso de una mezcla de tensioactivos cuya selección se ha justificado con la teoría de la relación de energía cohesiva (CER) y del parámetro de empaquetamiento del tensioactivo. Sin embargo, los datos experimentales existentes están basados en un solo sistema tensioactivo basado en oleatos de sorbitol y sesquioleato de sorbitán. En este artículo se ha profundizado en la influencia del sistema tensioactivo mediante el empleo de una serie de tensioactivos de diferente naturaleza química y estructural. Los resultados experimentales demuestran que estas teorías no son suficientes para justificar dicha estabilidad. Por otra parte, se han deducido una serie de reglas generales que debe reunir un sistema tensioactivo para stabilizar los floculantes polímeros aniónicos, basados en acrilamida y acrilato de sodio, en microemulsión inversa: una longitud de cadena hidrófoba en torno a 18 átomos de carbono, y al menos un doble enlace en la cadena hidrófoba del sistema tensioactivo. El volumen de la fracción hidrófoba de los componentes del sistema tensioactivo, relacionado con su número de cadenas hidrófobas, ocupa un lugar secundario comparado con la longitud de la cadena hidrocarbonada, al contrario que lo hasta ahora expuesto en la bibliografía.

ABSTRACT

Stability of polymeric flocculants in inverse microemulsion has been related to the selection of surfactant mixtures selected on the basis of both CER (cohesive energy ratio) and packing parameter's theories. However, current experimental data have been obtained by using only one surfactant system based on sorbitol oleates and sorbitan sesquioleate. In this paper, the influence of the surfactant system has been deeper studied. Several surfactant mixtures of different chemical and structural characteristics have been studied. Experimental results show that the abovementioned theories are not sufficient to explain said stability. A series of general rules that a surfactant system has to meet for obtaining stable inverse microemulsions of anionic polymeric flocculants, based on acrylamide and sodium acrylate, have been deduced: a hydrophobic surfactant chain length of at least 18 carbon atoms and at least one double

bond on each hydrophobic chain. Hydrophobic chain volume, related to the number of hydrophobic chains of each component of the surfactant system, has a secondary influence in comparison with the hydrocarbon chain length.

INTRODUCCIÓN

Los floculantes se emplean en la resolución de muchos problemas tecnológicos relacionados con la aceleración y aumento de eficacia de procesos de separación de sistemas sólido-líquido. Los actualmente existentes en el mercado son productos sintéticos de naturaleza polímera, conocidos genéricamente como polielectrólitos, que presentan, entre otras, dos propiedades fundamentales: elevado peso molecular, y una determinada densidad de carga iónica que depende de sus aplicaciones.

Estos procesos de separación adquieren gran importancia en actividades tan esenciales como la depuración de aguas, la deshidratación de fangos, como agentes de retención y desgote en la mesa de trabajo en la fabricación de papel, o en minería, como compuestos auxiliares en procesos de separación de sólidos (1).

Por las características especiales exigibles a los polielectrólitos, en su fabricación sólo se pueden usar un número reducido de monómeros comercialmente accesibles. De entre todos ellos, la acrilamida y algunos comonómeros catiónicos o aniónicos basados en acrilamida constituyen la base para sintetizar actualmente más del 95% de los polielectrólitos existentes en el mercado.

Los floculantes actualmente comercializados presentan una serie de problemas asociados a su proceso productivo (2):

- Niveles demasiado altos de monómeros residuales en los productos finales.
- Difícil obtención de productos estables de elevado peso molecular y elevada densidad de carga iónica.
- Difícil obtención de productos líquidos manejables con un elevado contenido en materia activa y altos pesos moleculares a diferentes densidades de carga iónica.
- Productos líquidos inestables termodinámicamente, en los que se producen separaciones fases, degradaciones, etc. a las pocas semanas de su fabricación.

Para evitar estos inconvenientes, en los últimos años el interés se ha centrado en el desarrollo de floculantes por polimerización en microemulsión inversa (3). Estos sistemas se basan en la formación, previa a la polimerización, de sistemas en microemulsión agua en aceite que incluyen micromicelas que contienen en la fase acuosa las unidades monoméricas a reaccionar. Usualmente, la polimerización se inicia mediante iniciadores que generan radicales, obteniéndose así polímeros de alto peso molecular en microemulsión inversa, con las cadenas colapsadas en micelas de un diámetro inferior a 100 nm.

La utilización de esta técnica da lugar a una serie de ventajas que la convierten en uno de los campos con más potencial en el desarrollo industrial de los productos anteriormente indicados (4). Entre las mismas, cabe destacar:

- El producto final es, a diferencia de las emulsiones existentes en el mercado, termodinámicamente estable y ópticamente transparente. No hay separación de fases.
- Permite obtener altas concentraciones de polímero ($> 30\%$ en peso) con una viscosidad que no dificulta su manejabilidad.
- Permite obtener polidispersidades más bajas, al producirse la polimerización en micromicelas de tamaño muy uniforme, que, en el caso más favorable, albergan, teóricamente, una sola cadena de polímero cada una.

La estabilidad termodinámica de un floculante en microemulsión inversa depende de la naturaleza del sistema tensioactivo que se haya utilizado para formar dicha microemulsión. La selección del tensioactivo o sistema tensioactivo (formado por dos o más tensioactivos) adecuado para estabilizar una microemulsión inversa se ha relacionado con la teoría del CER (5) y la del parámetro de empaquetamiento (6), que conducen a la utilización de sistemas tensioactivos con cadenas hidrófobas voluminosas y con un HLB determinado. Sin embargo, los datos experimentales existentes están basados en floculantes basados en polímeros de acrilamida y copolímeros de acrilamida de naturaleza aniónica y catiónica, obtenidos por polimerización en microemulsión inversa estabilizada con un solo sistema tensioactivo basado en oleatos (hexaoleato, monooleato) de sorbitol y sesquioleato de sorbitán (7-9). Es decir, los sistemas tensioactivos estudiados en la bibliografía son de la misma naturaleza química y estructural.

En consecuencia, el objetivo de este trabajo ha sido profundizar en el estudio de la influencia de la naturaleza química y estructural de los tensioactivos en la estabilidad de microemulsiones inversas de floculantes no iónicos, basados en acrilamida, y aniónicos basados en copolímeros de acrilamida y acrilato de sodio, con objeto de determinar si las citadas teorías del CER y del parámetro de empaquetamiento pueden utilizarse por sí solas para preseleccionar el sistema tensioactivo adecuado para estabilizar termodinámicamente dichas microemulsiones.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Teoría de la relación de energía cohesiva (CER: Cohesive Energy Ratio) y parámetro de solubilidad. El concepto de microemulsión (10) fue introducido por Hoar y Schulman junto con el primer mecanismo para su formación (11). Desde entonces, se han desarrollado sucesivos modelos matemáticos para tratar de explicar la estabilidad termodinámica de las microemulsiones. Cabe destacar el modelo propuesto por Candau y colaboradores (12), en el que la aplicación de criterios basados en los conceptos de balance hidrófilo-lipófilo, HLB, y la relación de energía cohesiva, CER, conduce a un método para la selección de los diferentes componentes de la microemulsión. Este modelo, propuesto para la estabilidad de las emulsiones tradicionales (13), puede extenderse al caso de las microemulsiones (14-16).

El concepto de CER está basado en una perfecta conjugación química de los parámetros de solubilidad del aceite y la parte lipófila del tensioactivo por un lado, y del agua y la parte hidrófila del tensioactivo por otro lado (17-20). Una vez satisfechas estas condiciones, el HLB óptimo del tensioactivo,

HLBo, requerido para obtener una microemulsión inversa estable en un aceite dado se calcula mediante la ecuación:

$$HLBo = \frac{20}{K} \frac{1}{1 + \left[\delta_d^2 + 0,25\delta_p^2 + 0,25\delta_h^2 \right]_L} \quad (1)$$

en la que K es una constante relacionada con la estructura de la microemulsión y δ_d , δ_p , δ_h , son los parámetros de solubilidad parcial en los que los subíndices d, p y h se refieren a las contribuciones debidas a las fuerzas de dispersión, polares y enlaces de hidrógeno, respectivamente. Los subíndices L y o se refieren, respectivamente, al aceite y a la parte lipófila del tensioactivo. La ecuación (1) sólo es válida para tensioactivos no iónicos basados en óxido de etileno.

Teoría del parámetro de empaquetamiento. En la elección del sistema tensioactivo adecuado para la formación de una microemulsión óptima hay que tener en cuenta, además del balance hidrófilo-lipófilo, la geometría molecular del tensioactivo, ya que la curvatura de la interfase aceite-agua de una microemulsión es de la escala de tamaño del tensioactivo.

El parámetro de empaquetamiento (21) es un concepto que define la geometría molecular de un tensioactivo en función de las tres propiedades geométricas siguientes (Figura 1):

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

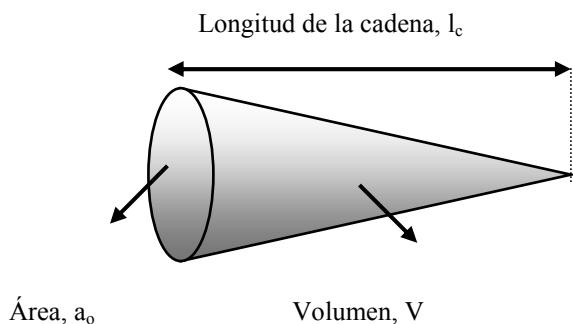


Figura 1.

El valor de a_o está regido por fuerzas hidrófilas repulsivas entre las cabezas de grupo polar del tensioactivo y fuerzas hidrófobas atractivas entre la interfase hidrocarburo-agua. El valor de V y l_c viene determinado 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 solución depende del valor adimensional del parámetro de empaquetamiento (22):

$$\frac{V}{a_0 \cdot l_c} \quad (2)$$

Si la relación es menor que 1/3 se forman micelas esféricas, siendo el valor límite para estructuras cilíndricas y bicapas coplanares de 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 el mínimo de energía libre.

El concepto de parámetro de empaquetamiento está íntimamente ligado al concepto de HLB (23). Al aumentar la longitud de la cadena polietoxilada de un tensioactivo no iónico, aumenta el HLB y también aumenta a_0 , con lo que decrece la relación (2). 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 (24).

Diagrama pseudoternario de fases. El diagrama pseudoternario de fases muestra la composición y la localización relativa de las fases de una microemulsión: estructura de microemulsión directa, estructura de microemulsión bicontinua y estructura de microemulsión invertida (25).

El tipo de microestructura formada se controla con la naturaleza del tensioactivo, su concentración, la temperatura y la estructura molecular del aceite. Estos parámetros pueden ser modificados por la adición de co-tensioactivos (26), generalmente alcoholes de bajo peso molecular (butanol o hexanol). El control de la temperatura y la arquitectura del tensioactivo permiten la formación de microemulsiones con un mínimo de tres componentes: aceite, agua y tensioactivo. Tanto el intervalo de temperatura como la concentración de tensioactivo necesaria para la formación de la microemulsión se pueden ajustar cambiando el tipo de tensioactivo usado.

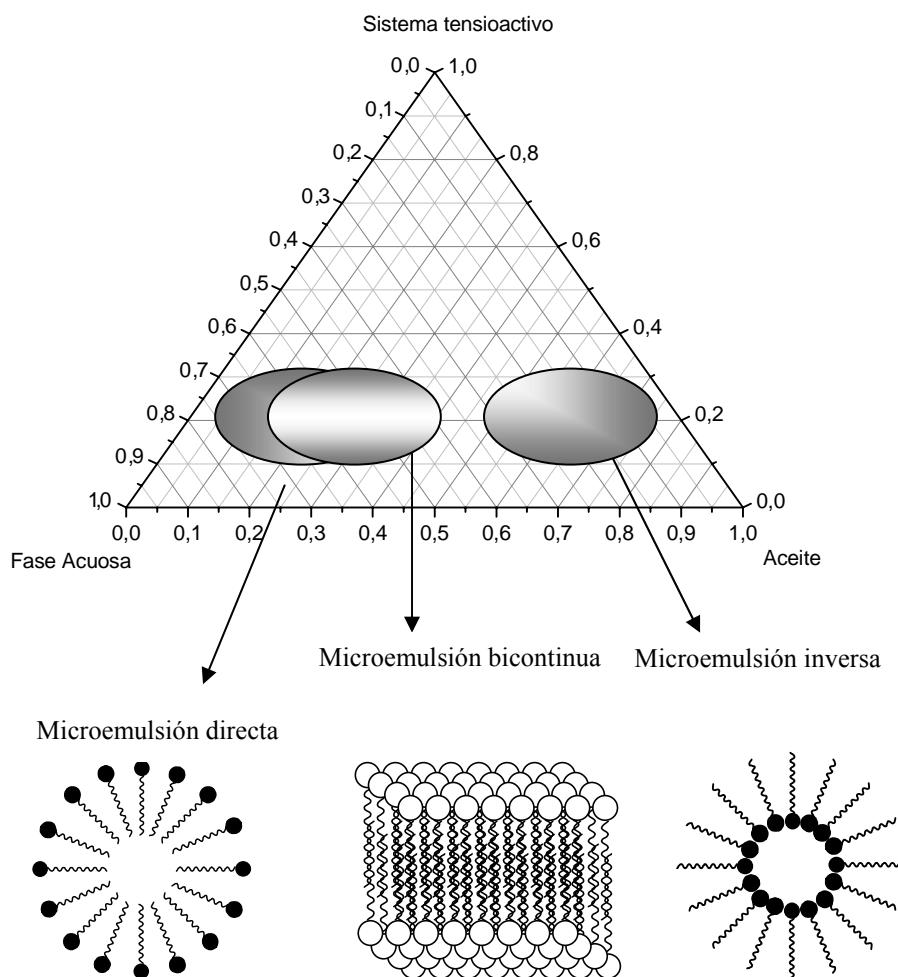


Figura 2.

La obtención de floculantes no iónicos y aniónicos en microemulsión inversa de interés industrial exige trabajar en la zona del diagrama de fases correspondiente a la formación de microemulsiones bicontinuas, con objeto de obtener productos con una elevada concentración de materia activa. En consecuencia, en este trabajo todas las polimerizaciones se realizaron exclusivamente con aquellos sistemas tensioactivos y aceites que permitían trabajar con formulaciones de microemulsiones inversas de monómeros que contenían, como mínimo, un 30% de materia activa.

PARTE EXPERIMENTAL

La acrilamida utilizada fue sólida de calidad técnica (Cytec, pureza > 98%). El acrilato de sodio se obtuvo *in situ* por neutralización de acrilamida con hidróxido de sodio a $T < 30$ °C. Como aceites se usaron Isopar-M (Esso Chemie, mezcla de hidrocarburos isoparafínicos, intervalo de ebullición: 207 - 257 °C), y Rolling-M-245 (Shell, mezcla de n-decano y n-tetradecano, en una proporción en peso de 40:60).

Los tensioactivos utilizados fueron todos no iónicos y de calidad técnica. En la Tabla 1 se da una relación de los mismos junto con la empresa fabricante.

Tabla 1. Tensioactivos comerciales utilizados en este trabajo.

Tensioactivo	Naturaleza Química	HLB	Empresa
			fabricante
Softanol-30	Alcohol secundario lineal saturado polietoxilado	7,9	INSPEC BELGIUM
Softanol-50	Alcohol secundario lineal saturado polietoxilado	10,5	INSPEC BELGIUM
Softanol-90	Alcohol secundario lineal saturado polietoxilado	13,3	INSPEC BELGIUM
Softanol-120	Alcohol secundario lineal saturado polietoxilado	14,5	INSPEC BELGIUM
Atlas-G-1086	Hexaoleato de Sorbitol polietoxilado	10,2	ICI
Arlacel-83	Sesquioleato de Sorbitán	3,7	ICI
Emulan-ELP-11	Alcohol ricinoleico polietoxilado	11,0	BASF
Brij-92	Alcohol oleico polietoxilado	4,9	ICI
Cithrol-4DL	Dilaurato de polietilenglicol 400	10,2	CRODA
Croduret-40	Aceite de ricino hidrogenado polietoxilado	13,0	CRODA
Etocas-40	Aceite de ricino polietoxilado	13,0	CRODA
Crillet-41	Monooleato de sorbitán polietoxilado	10,0	CRODA
Etocas-29	Aceite de ricino polietoxilado	11,6	CRODA
Volpo-N2	Alcohol oleico destilado polietoxilado	5,0	CRODA
Hexalaurato de sorbitol polietoxilado (7 MOE)	*	4,9	CRODA
Hexalaurato de sorbitol polietoxilado (39 MOE)	*	12	CRODA
Pentaoleato de xilitol polietoxilado (9 MOE)	*	4,9	CRODA
Pentaoleato de xilitol polietoxilado (47 MOE)	*	12	CRODA
Pentalaurato de xilitol polietoxilado (6 MOE)	*	4,9	CRODA
Pentalaurato de xilitol polietoxilado (33 MOE)	*	12	CRODA
Hexaoleato de sorbitol polietoxilado (11 MOE)	*	4,9	CRODA
Hexaoleato de sorbitol polietoxilado (56 MOE)	*	12	CRODA
Hexaestearato de sorbitol polietoxilado (11 MOE)	*	4,9	CRODA
Hexaestearato de sorbitol polietoxilado (56 MOE)	*	12	CRODA
Pentaestearato de xilitol polietoxilado (9 MOE)	*	4,9	CRODA
Pentaestearato de xilitol polietoxilado (47 MOE)	*	12	CRODA

(*) Tensioactivos no descritos en la bibliografía, sintetizados expresamente para este estudio por CRODA. MOE, moles de óxido de etileno.

El dispositivo experimental utilizado para la obtención de los diagramas de fase puede verse en la Figura 3.

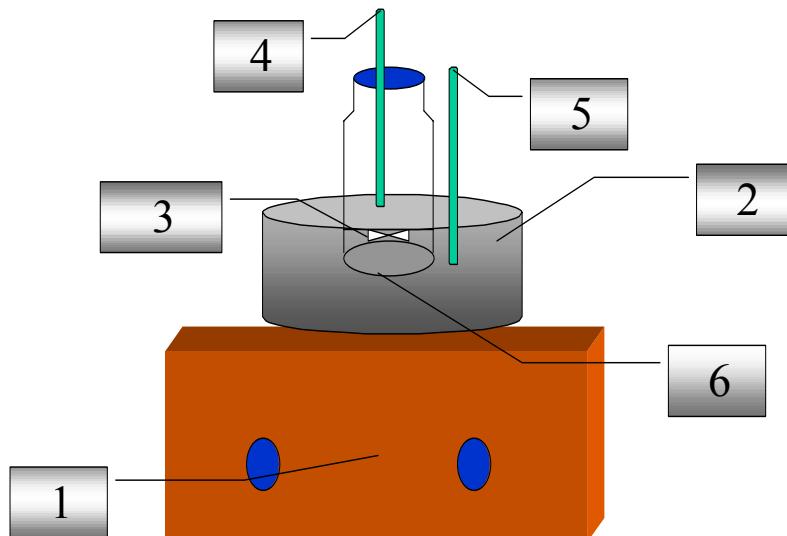


Figura 3. Dispositivo experimental utilizado para la obtención de los diagramas de fases. (1) Placa calefactora Bunsen con agitación magnética, (2) Baño de agua constituido por un cristalizador de 500 mL SCHOTT DURAN, termostatizado a 25 °C, (3) Imán agitador, (4) Conductímetro Crisol, MICRO C.M. 2200, (5) Termopar Bunsen, y (6) vial de vidrio soda con tapón precintable, rosca PP28, de 25 mL de capacidad.

Los diagramas de fase se obtuvieron mediante el siguiente procedimiento:

1. Se termostatiza una pequeña muestra (4 - 7 mL) de la disolución acuosa de monómeros al 50% en peso, colocada en el vial de vidrio de 25 mL de capacidad, inmerso en un baño de agua, a 25 °C,
2. Se adiciona la fase oleosa, gota a gota, sobre la fase acuosa con agitación magnética constante. La fase oleosa consta de una mezcla del aceite y del sistema tensioactivo (a su vez constituido por una mezcla de dos tensioactivos) 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 (transición de macroemulsión a 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 se torna transparente se invierte el proceso adicionando gota a gota fase acuosa hasta que vuelva a aparecer turbidez. En este momento, se inicia otra vez la adición de fase oleosa hasta que la muestra vuelva a ser transparente. Si aparece turbidez en la muestra en los instantes posteriores, se rectifica con un poco más de fase oleosa. A continuación, se determinan los porcentajes exactos de cada uno de los tres componentes de la microemulsión de monómero(s) formada (fase acuosa, aceite y sistema tensioactivo) y se procede a representar este punto en el diagrama de fases, y
3. Estudios experimentales preliminares pusieron de manifiesto que existen casos en los que no se produce la transición turbidez-transparencia y, sin embargo, tras polimerizar se obtenía una microemulsión inversa estable del floculante. Por tanto, en los casos en los que no se apreció la transición turbidez-transparencia, el punto del diagrama de fases correspondiente a la transición

macroemulsión-microemulsión se determinó mediante el índice de microemulsión inversa (IMI), calculado según la expresión:

$$IMI = \left[1 - \frac{K_{mi}}{K_{fa}} \right] \cdot 100 \quad (3)$$

K_{mi} y K_{fa} son, respectivamente, las conductividades de la macro/microemulsión y de la fase acuosa. En este estudio, el criterio para considerar existencia de microemulsión inversa ha sido $IMI \geq 90\%$.

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de vidrio encamisado, tipo tanque agitado, de 600 mL de capacidad. La mezcla de reacción, formada por la microemulsión inversa de monómeros, se atemperó en dicho reactor a la temperatura inicial de la reacción por medio de un Criostato Julabo Modelo F32 y se desgasificó durante 15 min con nitrógeno 99,5% (Praxair España S.L.). A continuación, para iniciar la polimerización, se adicionó una disolución acuosa de metabisulfito de sodio a un caudal constante mediante una unidad de dosificación Metrohm, Modelo Liquino 700. La exotermicidad de la polimerización era tal que no fue posible mantener constante la temperatura de polimerización. La temperatura de reacción se incrementaba hasta un máximo de 90 °C en cuestión de 0,5 - 1 min, y a continuación comenzaba a descender. Como criterio común se mantuvo la adición de iniciador hasta que la temperatura de la masa de reacción retornara a su valor inicial, momento en el que se daba por terminada la polimerización. La temperatura se midió con un termómetro digital Julabo modelo TD 300. menos que se indique lo contrario, en este artículo todos los porcentajes se expresarán en peso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Según la teoría del CER, el sistema tensioactivo adecuado para formar microemulsiones inversas de polímeros floculantes es aquel en el que existe una máxima igualdad entre los parámetros de solubilidad de la fracción hidrófoba de los tensioactivos y del aceite por una parte; y de la fracción hidrófila de los tensioactivos y de la fase acuosa por la otra.

Los parámetros de solubilidad no encontrados en la bibliografía se han calculado por medio de la Teoría de Contribución de Grupos (27). Según esta teoría una molécula se puede dividir en sus diferentes grupos contribuyentes. La contribución de cada grupo a la energía de vaporización y al volumen molar de la molécula es aditiva. En consecuencia, el parámetro de solubilidad de una molécula se puede calcular sumando las contribuciones de las energías de vaporización de los grupos constituyentes y dividiendo el resultado entre la suma de sus volúmenes molares. La raíz cuadrada del valor obtenido es el parámetro de solubilidad. Las contribuciones de los diferentes grupos a partir de los que se pueden construir cualquier molécula pueden encontrarse en (28, 29). Los parámetros de solubilidad de algunos de los productos utilizados en este trabajo pueden verse en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de solubilidad calculados según la teoría de contribución de grupos.

Sustancia	Parámetro de Solubilidad (J/cm ³) ^{1/2}
Acrilamida	31,60
Agua	47,90
Fase acuosa (AM/H ₂ O; 50%)	44,59
Isopar-M	15,93
Atlas-G-1086 parte hidrófila	20,48
Atlas-G-1086 parte hidrófoba	16,09
Arlacel-83 parte hidrófila	35,92
Arlacel-83 parte hidrófoba	16,09
Softanol-30 parte hidrófila	18,44
Softanol-30 parte hidrófoba	15,98
Softanol-50 parte hidrófila	18,32
Softanol-50 parte hidrófoba	15,98
Softanol-90 parte hidrófila	18,23
Softanol-90 parte hidrófoba	15,98

En la Tabla 3 se dan los parámetros de solubilidad utilizados por Holtzscherer y Candau (5) para aplicar la teoría del CER a microemulsiones de poliacrilamida. Puede apreciarse una buena concordancia entre los parámetros de solubilidad utilizados por dichos autores y los calculados por nosotros.

Tabla 3. Parámetros de solubilidad utilizados por Holtzscherer y Candau.

Sustancia	Parámetro de solubilidad (J/cm ³) ^{1/2}
Isopar-M	15,92
Atlas-G-1086 parte hidrófila	20,48
Atlas-G-1086 parte hidrófoba	16,09
Arlacel-83 parte hidrófila	35,91
Arlacel-83 parte hidrófoba	16,09
n-Dodecano	15,53
n-Decano	15,37
n-Heptano	14,92

Holtzscherer y Candau (5) realizaron polimerizaciones de acrilamida en microemulsión inversa en los aceites tabulados en la Tabla 3 usando como sistema tensioactivo una mezcla de Atlas G-1086 y Arlacel-83 y obtuvieron microemulsiones estables de poliacrilamida en todos menos en n-heptano. Concluyeron pues que, puesto que los parámetros de solubilidad de las fracciones hidrófobas e hidrófilas del resto de los componentes de la formulación eran iguales o muy próximos entre sí, la teoría del CER se podría utilizar para preseleccionar el sistema tensioactivo adecuado para estabilizar una microemulsión inversa de poliacrilamida.

Sin embargo, los autores de este trabajo realizaron polimerizaciones de acrilamida y copolimerizaciones de acrilamida y acrilato de sodio (relación entre monómeros AM:ANa 60:40, en peso. Concentración total de monómeros en fase acuosa 50% en peso) utilizando Isopar M como aceite y los sistemas tensioactivos Softanol30/Softanol 50 y Softanol 30/Softanol 90, a diferentes HLBs, temperaturas

iniciales de polimerización, concentración de iniciador y caudal de adición del la disolución acuosa del iniciador (metabisulfito de sodio), relaciones en peso de fase acuosa a fase oleosa y concentración total de sistema tensioactivo (del 15 al 25% en peso), y en ninguno de los casos se obtuvo una microemulsión estable tras polimerizar, a pesar de que antes de polimerizar se obtenían microemulsiones estables y transparentes. Y ello a pesar (véanse los datos de la Tabla 2) que los parámetros de solubilidad de las fracciones hidrófobas de dichos tensioactivos son prácticamente iguales al de Isopar M, y desde luego más próximos a dicho aceite que los del sistema tensioactivo Arlacel-83/Atlas G-1086 utilizado por Holtzscherer y Candau con respecto al n-decano y n-dodecano, en los que según los resultados de dichos investigadores también se obtienen microemulsiones inversas estables de poliacrilamida.

Por tanto, la teoría del CER no sirve como único criterio de selección de tensioactivos. Por otra parte, según la teoría del parámetro de empaquetamiento, los sistemas tensioactivos con cadenas hidrófobas voluminosas contribuyen a la estabilización de las microemulsiones. Sin embargo, a la luz de los resultados expuestos en las Figuras 4, 5 y 6 este criterio tampoco es suficiente. En efecto, en la Figura 4 se representa la concentración mínima de sistema tensioactivo (%ST) necesaria para formar una microemulsión inversa de monómero no iónico (acrilamida) en función del HLB del sistema tensioactivo, para diferentes porcentajes de fase acuosa (FA) respecto al peso total de microemulsión, y para dos sistemas tensioactivos: softanol 30/softanol 50 y softanol 30/Atlas G-1056. La sustitución de softanol 50 (una cadena hidrófoba de 13 átomos de carbono) por Atlas G-1086 (seis cadenas hidrófobas de 18 átomos de carbono) produce una reducción significativa de la concentración mínima de sistema tensioactivo necesaria para formar microemulsión inversa del monómero (del 20 al 13% en peso). Sin embargo, con ninguno de dichos sistemas tensioactivos se obtuvieron microemulsiones estables de polímero independientemente del HLB de los mismos.

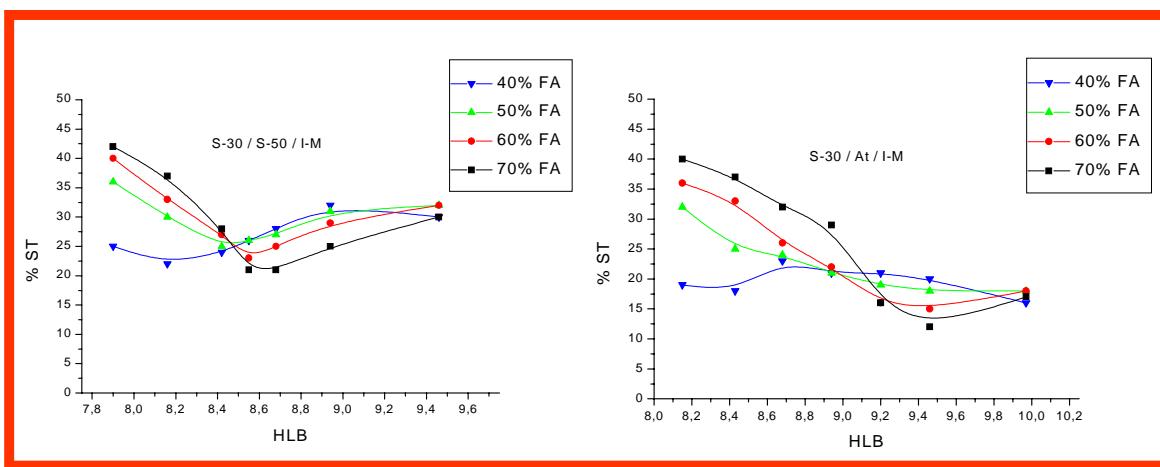


Figura 4. Variación de la concentración mínima de sistema tensioactivo (%ST) necesaria para formar microemulsión inversa de monómero acrilamida en función del HLB del sistema tensioactivo. Temperatura = 25 °C. FA: % de fase acuosa (monómeros + agua al 50% en peso) en la microemulsión. S-30: softanol 30. S-50: softanol 50. At: Atlas G-1086. I-M: Isopar M.

En las Figuras 5 y 6 se representan, respectivamente, la concentración mínima de sistema tensioactivo (%ST) necesaria para formar una microemulsión inversa de una mezcla de monómeros, formada por acrilamida y acrilato sódico en una relación en peso de 60:40 (densidad de carga aniónica

40%), en función del HLB del sistema tensioactivo, para diferentes porcentajes de fase acuosa (FA) respecto al peso total de microemulsión, y para dos sistemas tensioactivos: softanol 30/softanol 50 (Figura 5) y Brij 92/Emulan ELP (Figura 6). En el primer sistema tensioactivo no se obtuvieron microemulsiones estables de polímero independientemente del HLB del mismo. Sin embargo, en el segundo sistema tensioactivo sí se obtuvieron microemulsiones estables de polímero. Ninguno de ellos tiene una cadena hidrófoba voluminosa, diferenciándose principalmente en el número de átomos de carbono de sus cadenas hidrófobas (13 en el primero frente a 18 en el segundo) y en la presencia de una instauración en dichas cadenas en el caso del segundo sistema tensioactivo, sistema éste en el que, además, el porcentaje de sistema tensioactivo necesario para formar microemulsión inversa antes de polimerizar es menor que en el primero.

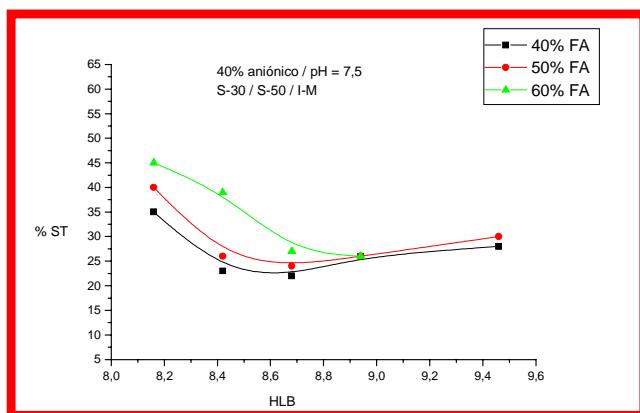


Figura 5. Variación de la concentración mínima de sistema tensioactivo (%ST) necesaria para formar microemulsión inversa de la mezcla de monómeros acrilamida/acrilato de sodio (relación en peso 60:40) en función del HLB del sistema tensioactivo Softanol 30 (S-30)/Softanol 50(S-50). Temperatura = 25°C. FA: % de fase acuosa (monómeros + agua al 50% en peso) en la microemulsión. I-M: Isopar M.

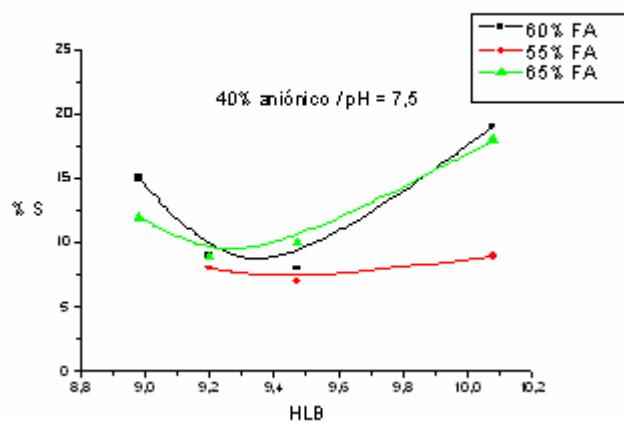


Figura 6. Variación de la concentración mínima de sistema tensioactivo (%ST) necesaria para formar microemulsión inversa de la mezcla de monómeros acrilamida/acrilato de sodio (relación en peso 60:40) en función del HLB del sistema tensioactivo Brij 92/Emulan ELP. Aceite: Isopar M. Temperatura = 25 °C. FA: % de fase acuosa (monómeros + agua al 50% en peso) en la microemulsión. I-M: Isopar M.

Por consiguiente, tanto en microemulsiones inversas de polímeros no iónicos base acrilamida como de copolímeros aniónicos base acrilamida y acrilato de sodio (densidad de carga aniónica 40%) la estabilidad de las mismas no está exclusivamente relacionada con la similitud entre los parámetros de solubilidad de las fracciones hidrófobas del sistema tensioactivo y del aceite, y con el volumen de dichas fracciones hidrófobas del sistema tensioactivo.

Con el fin de dilucidar las características que debe reunir un sistema tensioactivo para obtener microemulsiones estables de polímeros floculantes no iónicos y aniónicos con alta concentración de materia activa, se realizaron una serie de polimerizaciones con diferentes sistemas tensioactivos que se diferenciaban en sus características químicas y estructurales. En la Tabla 4 se listan dichos sistemas tensioactivos así como las características de sus tensioactivos componentes y los resultados obtenidos tras efectuar las polimerizaciones.

Todas las polimerizaciones se realizaron según se describió en el apartado experimental manteniendo constantes los siguientes parámetros:

- Porcentaje de fase acuosa en la microemulsión = 60 - 65%
- Concentración de monómeros en la fase acuosa = 50%
- Relación de monómeros en la fase acuosa: acrilamida/acrilato de sodio 60/40.
- Concentración de agente quelante (EDTANa_2) en la fase acuosa = 0,1%
- Porcentaje de sistema tensioactivo = 13-25%
- Caudal específico de adición de disolución acuosa de metabisulfito de sodio = 88,8 mL/h·kg de fase acuosa
- Concentración de metabisulfito sódico = 45 g/L
- pH de la fase acuosa = 7,5
- Intervalo de HLB explorado = 8,8 - 9,6
- Intervalo de temperatura inicial de polimerización explorado = 25 - 35 °C

Para definir si una microemulsión era estable o no después de polimerizar se realizaron un mínimo de 10 polimerizaciones con cada sistema variando HLB, temperatura inicial de polimerización, concentración de fase acuosa y concentración de sistema tensioactivo. El sistema se definió como no estable si todas las polimerizaciones daban lugar a un producto que se separaba en fases.

Si en la Tabla 4 se comparan los resultados obtenidos con tensioactivos de longitudes de cadena hidrófoba de 12 átomos de carbono (laurato, sistemas 16 y 17), de 13 átomos de carbono(softanol, sistemas 1-3) y de 18 átomos de carbono (oleato y estearato, sistemas 4, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15), se observa que los únicos sistemas que conducen a la obtención de microemulsiones estables son los formados por tensioactivos con 18 átomos de carbono en su cadena hidrófoba y en los que existe un doble enlace en las mismas. Parece pues que la obtención de microemulsiones estables de estos polímeros exige que “*El sistema tensioactivo debe tener una longitud de cadena hidrófoba elevada, en torno a 18 átomos de carbono, y un doble enlace en la cadena hidrófoba del tensioactivo*”.

De hecho, de los resultados obtenidos se deduce que es más importante *el número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba que su volumen*, pues sistemas como el 16 y 17 con seis y cinco cadenas

hidrófobas por molécula de tensioactivo, pero con 12 átomos de carbono en las mismas, no dieron lugar a microemulsiones estables, mientras que sistemas como el 7, 10 y 11 con una sola cadena hidrocarbonada de 18 átomos de carbono en cada molécula de tensioactivo sí permitieron obtener microemulsiones estables. Por lo tanto, los dos parámetros claves para la síntesis de microemulsiones estables de estos polímeros parecen ser la presencia de al menos un doble enlace en la cadena hidrocarbonada y una longitud mínima de 18 átomos de carbono en dichas cadenas.

Tabla 4.

Sistema	Tensioactivo 1	Tensioactivo 2	C ⁽¹⁾	NC ⁽²⁾	DE ⁽³⁾	Estable ⁽⁴⁾
1	Softanol-30	Softanol-50	13	1	NO	NO
2	Softanol-30	Softanol-90	13	1	NO	NO
3	Softanol-30	Softanol-120	13	1	NO	NO
4	Atlas-G-1086	Arlacel-83	18	6/1,5	SI	SI
5	Softanol-50	Arlacel-83	13/18	1/1,5	NO/SI	NO
6	Softanol-30	Atlas-G-1086	13/18	1/6	NO/SI	NO
7	Emulan-ELP-11	Brij-92	18	1	SI	SI
8	Brij-92	Citrol-4DL	18/12	1/2	SI/NO	NO
9	Brij-92	Croduret-4OLD	18	1	SI/NO	NO
10	Brij-92	Crillet-41	18	1	SI	SI
11	Volpo-N2	Emulan-ELP-11	18	1	SI	SI
12	Pentaoleato de xilitol MOE (9)	Pentaoleato de xilitol MOE 47	18	5	SI	SI
13	Hexaoleato de sorbitol MOE (11)	Hexaoleato de sorbitol MOE 56	18	6	SI	SI
14	Hexaestearato de sorbitol MOE (11)	Hexaestearato de sorbitol MOE 56	18	6	NO	NO
15	Pentaestearato de xilitol MOE (9)	Pentaestearato de xilitol MOE 47	18	5	NO	NO
16	Hexalaurato de sorbitol MOE (7)	Hexalaurato de sorbitol MOE 39	12	6	NO	NO
17	Pentalaurato de xilitol MOE (6)	Pentalaurato de xilitol MOE 33	12	5	NO	NO

(1) número de átomos de carbono de cada cadena hidrófoba.

(2) número de cadenas hidrocarbonadas hidrófobas por molécula de tensioactivo

(3) doble enlace. Indica la presencia o no de dobles enlaces en las cadenas hidrocarbonadas hidrófobas.

(4) indica si la microemulsión es estable o no tras la polimerización.

Mientras que la necesidad de una longitud larga de cadena hidrófoba en los componentes del sistema tensioactivo se justifica con facilidad debido a que el incremento consiguiente de la cobertura de la superficie de la interfase fase oleosa/fase acuosa se traduce en la minimización de sus interacciones y, por tanto, en un aumento de la estabilidad del sistema, no está tan claro cual es el papel de la presencia de un doble enlace en las cadenas hidrófobas de los sistemas tensioactivos. Una posibilidad sería que una fracción del tensioactivo polimerizara (por ejemplo, por injerto) con los monómeros objeto de este estudio introduciéndose en su cadena macromolecular. De esta forma el polímero adquiriría características de tensioactivo lo que contribuiría a aumentar la estabilidad de la microemulsión. Sin embargo, esta hipótesis no ha podido ser hasta ahora demostrada por los autores de este trabajo. Estudios adicionales con tensioactivos polimerizables podrían arrojar luz sobre este tema.

CONCLUSIONES

- Las condiciones necesarias para la formación de microemulsiones de monómero estables no tienen por qué serlo para la formación de la correspondiente microemulsión de polímero.
- Se ha demostrado de manera teórica y experimental que la teoría del CER, no justifica la formación de microemulsiones de polímero estables.
- Para obtener microemulsiones estables de copolímeros de acrilamida y acrilato de sodio el sistema tensioactivo debe tener una longitud de cadena hidrófoba en torno a 18 átomos de carbono. El volumen de la fracción hidrófoba del sistema tensioactivo ocupa un lugar secundario comparado con la longitud de la cadena hidrocarbonada hidrófoba.
- Aunque no está claramente justificado, los resultados obtenidos parecen indicar que es necesaria la presencia de al menos un doble enlace en la cadena hidrófoba del sistema tensioactivo para obtener microemulsiones estables después de polimerizar.
-

Agradecimientos. Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología la financiación de este trabajo (Proyecto QUI-97-0613). Asimismo, desean expresar su más sincero agradecimiento a la empresa Croda (Inglaterra) por la síntesis de tensioactivos no disponibles en el mercado.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) W.M. Thomas, D.W. Wang "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", New York, 1985, Wiley, Vol. 1.
- (2) C.A. Finch "Industrial Water Soluble Polymers", The Royal Society of Chemistry Information Services. Cambridge, 1996, Cap. 2.
- (3) F. Candau "Polymerization in organized media", Amsterdam, 1992, C.M. Paleos.
- (4) F. Candau "Comprehensive Polymer Science", Oxford, 1989, Pergamon., Vol. 4.
- (5) C. Holtzscherer y F. Candau, Colloids & Surfaces, **29**, 411 (1988).
- (6) J. Engberts y J. Kevelam, Current Opinion in Colloid & Interface Science, **1**, 779 (1996)
- (7) J. Durand, D. Nicolas, N. Kohler, F. Dawans y F. Candau, Patente de EE.UU. 4.681.912, 21-7-1987
- (8) P. Bucher y F. Candau, J. Colloid & Interface Science, **136**, 527 (1990).
- (9) F. Candau, Z. Zekhnini y J. Durand, Progress in Colloid & Polymer Science, **73**, 33 (1987).
- (10) T.P. Hoar y J. H. Schulman, Nature, **152**, 102 (1943).
- (11) J.H. Schulman, S. Stoeckenius y L.M. Prince, J. Phys. Chem., **63**, 1667 (1959).
- (12) J.M. Corpant y F. Candau, Colloid & Polymer Science, **271**, 1055 (1993).
- (13) A. Beerbower, M.W. Hill, McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, Ridgewood N.J., 1971, Allured Publishing Corp.
- (14) P. Buchert y F. Candau, J. Colloid & interface Science, **136**, 527 (1990).

- (15) M.T. Carver, E. Hirsch, J.C. Wittmann, R.M. Fitch y F. Candau, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4687 (1989).
- (16) F. Candau "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", New York, 1987, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger y G. Menges (editores), Wiley, Vol. 9, 718.
- (17) C. Holtzscherer y F. Candau, *J. Colloid & Interface Science*, **125**, 97 (1988).
- (18) J. Hildebrand y R. Scott "The Solubility of Non-Electrolytes", New York, 1949, 3^a edición, Reinhold Publishing Corp.
- (19) J. Hildebrand y R. Scott "Regular Solutions", Englewood, 1962, Prentice-Hall Inc.
- (20) C.M. Hansen, *J. Paint. Technol.*, **39**, 105 (1967).
- (21) J. Israelachvili, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **91**, 1 (1994)
- (22) J. Engberts y J. Kevelam, *Current Opinión in Colloid & Interface Science*, **1**, 779 (1996).
- (23) J. Israelachvili, J. Mitchell y B. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **72**, 1525 (1976).
- (24) P. Becher, *J. Dispersion Science & Technology*, **5**, 81 (1984).
- (25) H.T. Davis, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **91**, 9 (1994).
- (26) C.S. Chern y C.W. Liu, *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 329 (1999).
- (27) R. F. Fedors, *Polymer Engineering & Science*, **14**, 147 (1974).
- (28) J. Brandrup y E.H. Immergut (Editores) "Polymer Handbook", 1989, 3^a Edición, Wiley Interscience.
- (29) A.F.M. Barton "Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", 2^a edición, Boca Raton (Florida), 1991, CRC Press.