

# DETERMINACION DE UN PUNTO TRICRITICO EN MICROEMULSIONES DE CINCO COMPONENTES

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

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

Los fluidos multicomponentes son sistemas particularmente aptos para la determinación de puntos críticos. En este trabajo se obtiene un punto tricrítico para sistemas formados por cinco componentes -agua, hidrocarburo, surfactante iónico, alcohol y sal- que forman microemulsiones. Utilizando el método propuesto originalmente por Kahlweit se determina la composición y temperatura (a presión constante) de dicho punto crítico. Es interesante destacar que se ha observado opalescencia en sistemas de composición cercana a dicho por lo menos a 5° C

## I. INTRODUCCION

F. Zernike<sup>1</sup> ha utilizado la regla de las fases de Gibbs para calcular las variables termodinámicas necesarias en la obtención de puntos críticos de orden mayor que 2. En un punto crítico<sup>2</sup>, dos fases se vuelven simultáneamente idénticas. Esto introduce una restricción adicional y reduce el número de grados de libertad en uno. Por lo tanto para un punto crítico de orden  $n$  deben añadirse  $n-1$  restricciones adicionales y de acuerdo a la regla de Gibbs  $F = C+2-P-(n-1) = C+3-P-n$ . En consecuencia en un sistema de cinco componentes,  $P=3$  y  $n=3$  se tiene  $F=2$ . Esto indica que debería existir una línea de puntos tricríticos (a presión constante). Es interesante destacar que si bien, como se ha indicado, desde 1962 se han publicado una serie de trabajos acerca de la determinación de puntos tricríticos en diferentes sistemas, existen pocos estudios de este tipo en sistemas que forman microemulsiones<sup>3,4,5,6</sup>.

## II. METODO UTILIZADO

Se ha utilizado el método propuesto originalmente por J. Kahlweit<sup>3</sup>, para la determinación de puntos críticos. Básicamente este método consiste en fijar la presión, las relaciones agua/hidrocarburo y surfactante/cosurfactante variando la concentración salina de la muestra. Posteriormente se ajusta el valor de la relación agua/hidrocarburo mientras que la relación surfactante/cosurfactante se mantiene constante. De acuerdo a Kahlweit, para un sistema formado por A (agua), B (hidrocarburo), C (cosurfactante), D (surfactante) y E (sal) conviene redefinir las concentraciones del siguiente modo:

$\alpha = B/A+B+C$ , fracción en masa de hidrocarburo en la mezcla hidrocarburo/solución salina;

$\gamma = C+D/A+B+C+D+E$ , fracción en masa de la materia activa (surfactante + alcohol);

$\delta = D/C+D$ , fracción en masa del surfactante en la materia activa;

$\epsilon = E/A+E$ , concentración de la sal en la solución salina.

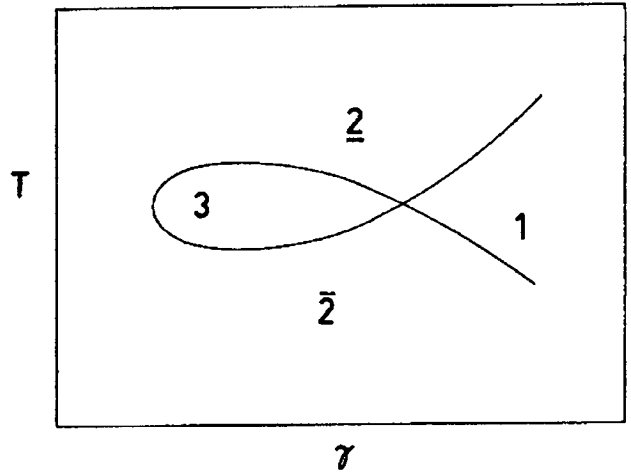


Fig. 1: Representación esquemática del rizo.

En el diagrama de temperatura (T) vs  $\gamma$  a la salinidad constante (Fig. 1) se indican los equilibrios de fases que se obtienen para distintos valores de estas variables. Para valores mayores de  $\gamma$  se obtiene la siguiente secuencia de fases:  $\underline{2} - 1 - \bar{2}$  (microemulsión inferior - una fase homogénea - microemulsión superior). Para valores menores se obtiene  $\underline{2} - 3 - \bar{2}$  (microemulsión inferior - microemulsión media - microemulsión superior), y para valores aún menores  $\underline{2} - \bar{2}$  (microemulsión inferior - microemulsión superior). En el rizo que limita la zona de tres fases se encuentran los puntos críticos finales (transición de tres a dos fases). Como el punto tricrítico se encuentra en la intersección de las líneas de puntos críticos finales, se considera que el punto que se obtiene por la contracción progresiva de la zona de tres fases se encuentra en las proximidades del punto

tricrítico. Esto se logra disminuyendo el valor de  $\epsilon$ .

La tensión interfacial en sistemas que forman microemulsiones alcanza valores ultrabajos, del orden de  $10^{-2} - 10^{-3}$  dinas.cm $^{-1}$ .

### III. PARTE EXPERIMENTAL

Los sistemas se formularon con los siguientes componentes: dodecibenceno sulfonato de trietanolamina (surfactante), alcohol amílico normal (cosurfactante), dodecano (hidrocarburo), agua y sal (KI). Se colocaron los componentes en tubos graduados, roscados y sellados con juntas de teflón. Se los estabilizó en un baño termostático ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Tal como se indicó previamente se procede por aproximaciones sucesivas.

Se eligió  $\alpha = 0.5$ , ya que por mediciones previas se determinó que la zona de tres fases se encuentra en el entorno de dicho punto. El valor exacto de  $\alpha$  fue ajustado luego de haberse determinado las otras variables.

A continuación se determinó un valor de  $\delta$  tal que para dicho valor el diagrama de temperatura (T) vs  $\gamma$  presentaba la menor zona de tres fases en equilibrio. Se redujo la zona disminuyendo la concentración salina (experimentalmente esta variable puede ajustarse con mayor precisión). Se realizaron diagramas de equilibrio de temperatura (T) vs,  $\gamma$  para D = 3%, 4%, 5% y 6% (en peso) y concentración salina constante,  $\epsilon = 1\%$  (en peso) (Figs. 2a, 2b, 2c, 2d). Con estos datos se graficaron los diagramas isotérmicos D vs,  $\gamma$  (Fig 3a, 3b).

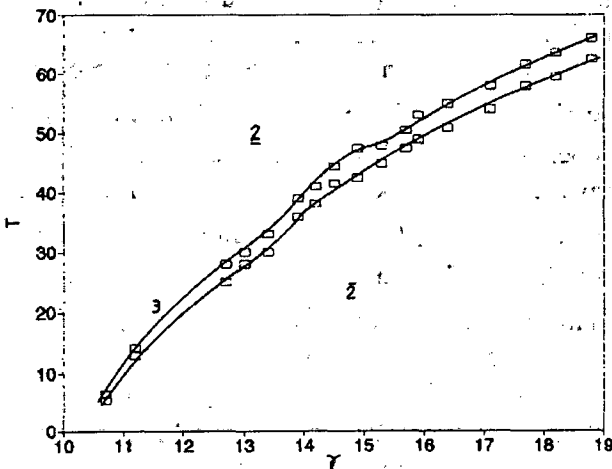


Fig. 2a

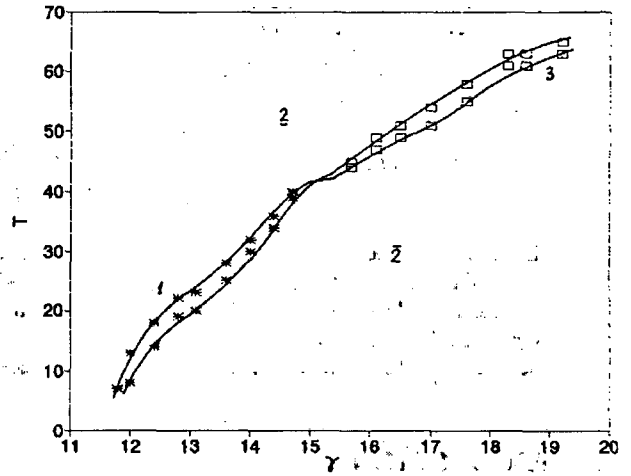


Fig. 2b

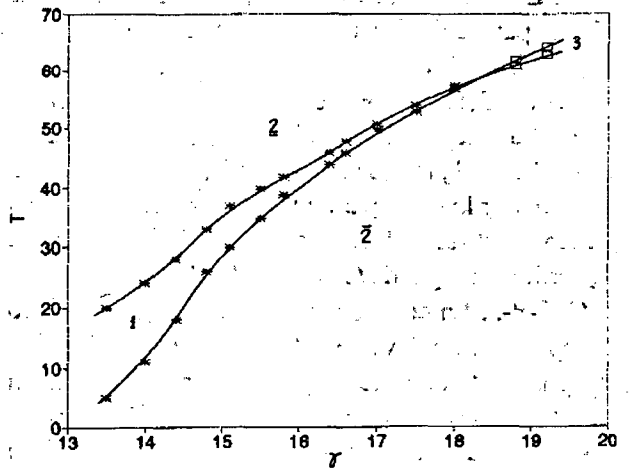


Fig. 2c

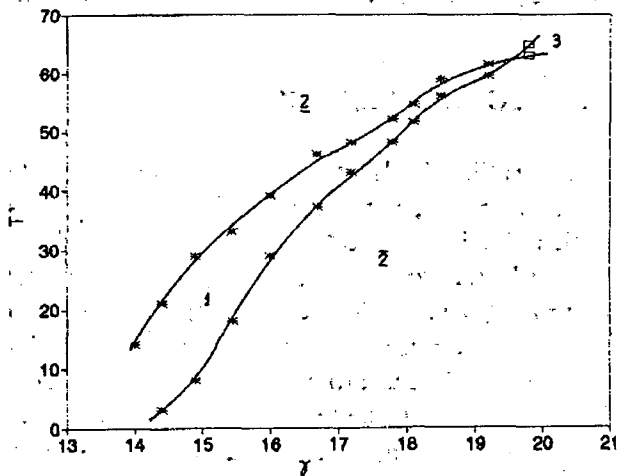


Fig. 2d

Fig. 2: Diagrama de equilibrio de temperatura (T) vs.  $\gamma$  ( $\epsilon=1\%$  peso;  $\alpha=0.5$  peso). 2: microemulsión superior, 2: microemulsión inferior, 3: microemulsión media, 1: fase única. a) D = 3% (peso), b) D = 4% (peso), c) D = 5% (peso), d) D = 6% (peso).

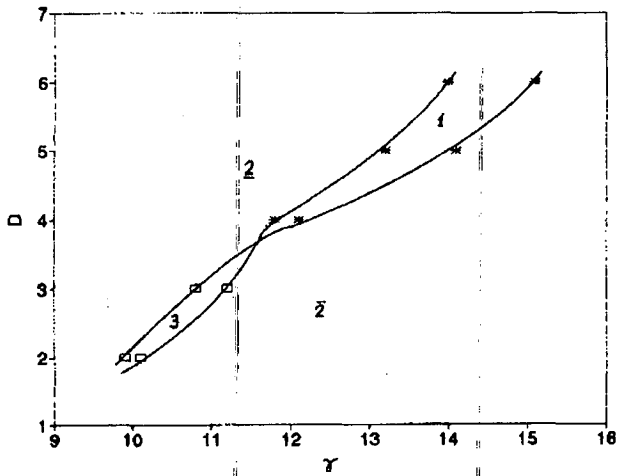


Fig. 3a

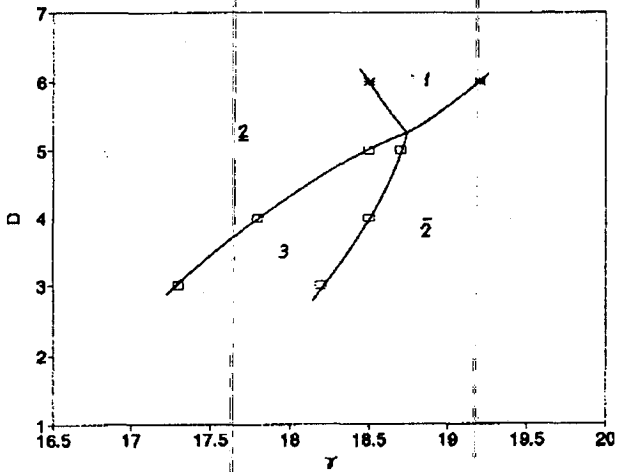


Fig. 3b

Fig. 3: Diagrama de equilibrio de concentración del surfactante (D) vs.  $\gamma$  ( $\epsilon=1\%$  peso;  $\alpha=0.5$  peso).  $\bar{2}$ : microemulsión superior,  $\underline{2}$ : microemulsión inferior, 3: microemulsión media, 1: fase única. a)  $T=10^\circ\text{C}$ , b)  $T=60^\circ\text{C}$ .

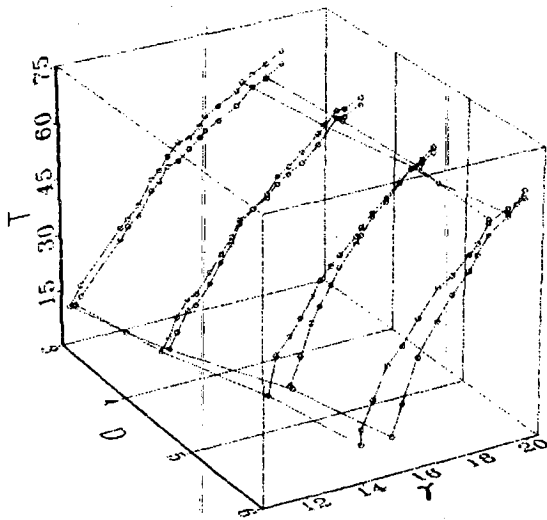


Fig. 4: Diagrama tridimensional T-D- $\gamma$ .

En la Fig. 4 se indicaron los equilibrios en un diagrama tridimensional siendo sus coordenadas T, D y  $\gamma$ . En esta representación se observa que los diagramas indicados en la Fig. 3 se obtienen por la intersección del volumen de tres fases y fases únicas con planos de temperatura constante ( $T = 10^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ ). El valor de la variable  $\delta$  coincide con las pendientes de las líneas que pasan por el origen de los gráficos isotérmicos. Se graficaron las zonas de tres fases y de una sola fase en un diagrama de T vs.  $\gamma$  para distintos valores de  $\delta$ . Se seleccionó el valor de  $\delta$  que correspondía a la menor superficie de tres fases encerrada en el rizo (puesto que es la más cercana a la línea tricrítica). En nuestro caso se obtuvo  $\delta = 0.28$ . Para este valor de  $\delta$  se representó T como función de  $\epsilon$  para valores decrecientes de  $\epsilon$  (Fig. 5a, 5b). Como pudo observarse a medida que se disminuía el valor de  $\epsilon$ , la zona de tres fases se comprimía.

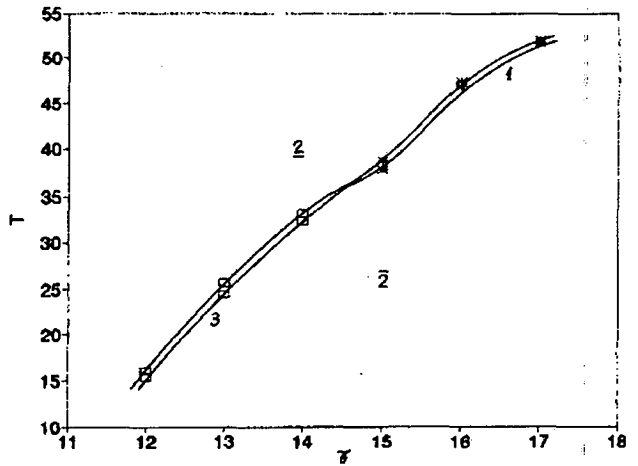


Fig. 5a

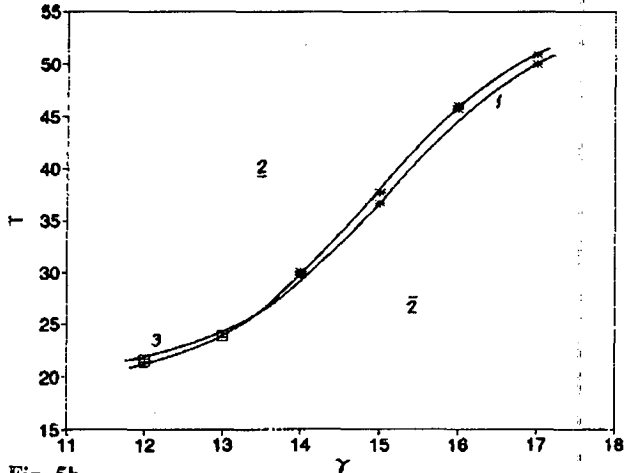


Fig. 5b

Fig. 5: Diagrama de temperatura (T) vs.  $\gamma$  ( $\delta=0.28$ );  $\bar{2}$ : microemulsión superior,  $\underline{2}$ : microemulsión inferior, 3: microemulsión media, 1: fase única. a)  $\epsilon=0.98\%$  (peso), b)  $\epsilon=0.96\%$  (peso).

Si se continuaba disminuyendo  $\varepsilon$ , la zona de tres fases desaparecía (Fig. 6). A partir de este gráfico se estimó que un punto tricrítico se encuentra en las cercanías de la siguiente composición:  $X_A \sim 43.51\%$ ;  $X_B \sim 43.07\%$ ;  $X_C \sim 9.35\%$ ;  $X_D \sim 0.42\%$  y  $T \sim 26^\circ\text{C}$ .

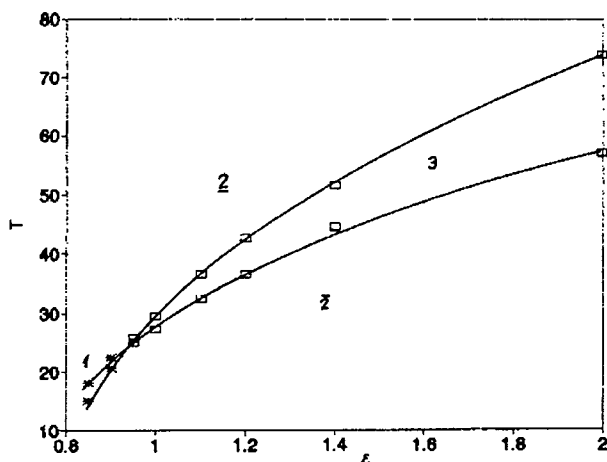


Fig. 6: Diagrama de equilibrio de temperatura ( $T$ ) vs.  $\varepsilon$  ( $\gamma=13\%$  peso;  $\alpha=0.495$  peso;  $\delta=0.28\%$  peso); 2: microemulsión superior, 2: microemulsión inferior, 3: microemulsión media, 1: fase única.

La tensión interfacial ( $\sigma$ ) se ha medido utilizando el método de la gota rotante descrito en una comunicación anterior<sup>11</sup>. Los resultados se muestran en la Fig. 7. Se ha elegido el camino de las medias ("óptimas") y el de las microemulsiones inferiores.

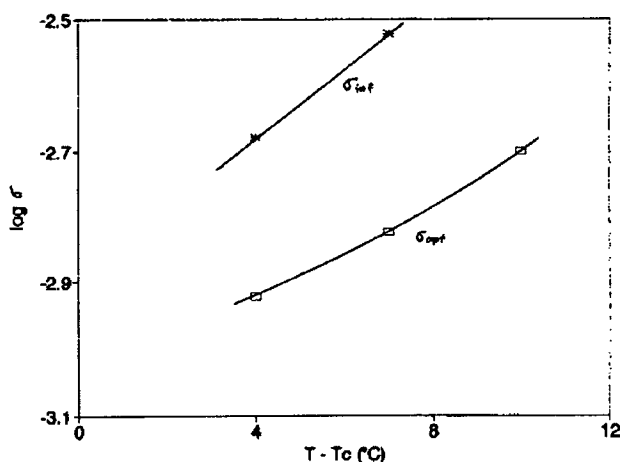


Fig. 7: Tensión interfacial ( $\log$ ) vs  $T - T_{\text{critica}}$ . ( $\delta=0.28$ ,  $\gamma=13\%$  peso;  $\alpha=0.495$  peso.

$\sigma_{\text{opt}}$ : Camino de microemulsiones medias "óptimas".

$\sigma_{\text{inf}}$ : Camino de microemulsiones inferiores.

## IV. DISCUSION

De acuerdo a lo indicado puede considerarse al método de Kahlweit autoconsistente e indicativo de una forma sistemática de obtener puntos tricríticos en sistemas líquidos. Como se ha explicado por simple inspección visual no es posible asegurar que las fases se vuelvan idénticas. Por otra parte, los volúmenes de las fases superiores e inferiores son muy pequeños y es muy difícil apreciar la desaparición del menisco. Sin embargo es interesante recalcar que las muestras se vuelven opalescentes a  $5^\circ\text{C}$  aproximadamente del punto estimado como tricrítico. Según la teoría de Widom-Griffiths<sup>8,9</sup> la tensión interfacial debe anularse siguiendo una ley proporcional a  $(T-T_c)^2$ , pues  $\sigma = t^2 f(s/t^{3/2})$  donde  $s = \mu - \mu_c$  ( $\mu$  = potencial químico),  $t = T - T_c$  con la condición,  $-1 < s/t^{3/2} < 1$ .

Ahora bien, aún para temperaturas relativamente alejadas del punto tricrítico,  $(T-T_c) \sim 10^\circ\text{C}$ , la tensión interfacial de las microemulsiones "óptimas" es muy pequeña. Debido a que la técnica utilizada no permite asegurar valores fiables menores que  $10^{-3}$  dinas/cm no es posible hacer una verificación cuidadosa de la ley de escala propuesta, a lo largo de este camino termodinámico. Esta dificultad es menos importante al seguir un camino termodinámico tal que  $s = 0$ . En ese caso se ve que  $\sigma$  es una función lineal de  $t$ .

## REFERENCIAS

1. J. Zernike, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **68**, 585 (1949).
2. Ch.M. Knobler and R.L. Scott, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 9 (Cap. 2); Academic Press New York; C. Domb J. L. Lebowitz, Eds (1984).
3. M. Kahlweit and R. Strey, J. Phys. Chem., **90** (21) (1986).
4. M. Kahlweit, R. Strey et al., Langmuir **5** (2), 305 (1989).
5. M. Kahlweit, R. Strey, et al., J. Chem. Phys. **95** (4), 2842 (1991).
6. M. Kahlweit and R. Strey, J. Phys. Chem., **92** (6) 1557 (1988).
7. D.H. Kurlat, B. Ginzberg et al., Anales AFA, Vol. 1, 305 (1989).
8. B. Widom, J. Phys. Chem., **77** (18), 2196 (1973).
9. R. Griffiths and B. Widom, Phys. Rev. A, **8**, 2173 (1973).
10. D. Langevin, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **138**, 259 (1986).
11. M. Kaufman and R.B. Griffiths, J. Chem. Phys. **76** (3) (1982).