



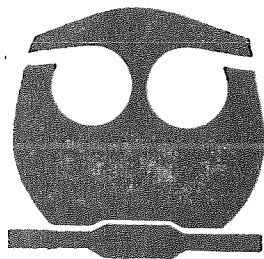
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA ADICIÓN DE
ALCOHOLES A MICROEMULSIONES.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
**MAESTRIA EN CIENCIAS QUÍMICAS
(F I S I C O Q U I M I C A)**
P R E S E N T A ·
MARIA EUGENIA VELÁZQUEZ SANCHEZ



MEXICO, D. F.,

NOVIEMBRE 29 DE 1997.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente:	Dr. Jesús Gracia Fadrique.
Primer vocal:	Dr. Rolando Castillo Caballero.
Secretario:	Dr. Luis Miguel Trejo Candelas.
Primer Suplente:	Dr. Rafael Moreno Esparza.
Segundo Suplente:	Dr. Mauricio Castro Acuña.

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Termofísica del Departamento de Física y Química Teórica, ubicado en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M.

Sustentante:


Q. María Eugenia Velázquez Sánchez.

Asesor:


Dr. Miguel A. Costas Basin.

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS.

Al CONACYT, proyecto de investigación E-3904, a la Fundación U.N.A.M. y a D.G.A.P.A, por el apoyo económico proporcionado para la realización de esta tesis.

Al jurado asignado, por su tiempo invertido en la revisión de este trabajo, así como por sus sugerencias y observaciones, que fueron muy enriquecedoras para mejorar este trabajo.

A Miguel, por todo su apoyo y su amistad.

A Antonio Gamboa, quien colaboró en parte del trabajo experimental realizado en esta tesis.

A Luis Miguel y Gustavo por las asesorías técnicas.

A Santiago Capella, por haberme permitido realizar parte del trabajo experimental de esta tesis en su laboratorio y a Carmen Labastida por su gran ayuda en la parte de cromatografía.

A todos mis profesores de la maestría, en especial al Dr. Auster Valderrama, por transmitirme el gusto por la fisicoquímica.

ESPACIO DE CUATES

Dien, simplemente quisiera compartir este momento con todas aquellas personas que han llenado mi vida de estos tres últimos años: mis padres, mis hermanos: Paty, Jorge, Miguel, Alejandro, Jorge y Roberto, con mis sobrinos: Ricardo, Alexis, Alejandra, David, Aceneth, André y Eduardito, con Eduardo, Irene, Lupita, Lijia y Luz. Con mis tíos y primos Con mis amigos: Maarten, Gina, Guillermo, Merit, Ivonne, Alma, Graciela, Senca, Dara, César, J. Pablo, Kira, Vanesaa, Yamilet, Ernesto, Gastón, Alejandro, Alberto; Silvia y Yuri. Con mis compañeros de maestría Kira, Lalo, Luz, Ada y Carlos. Con mis compañeros de laboratorio permanentes: Miguel, Silvia, Susana, Gustavo, Luis Miguel, Ernesto, Augusto y con los temporales también: Tony, Albert, Vlada y Heike. Con los vecinos del laboratorio: Rubén, Juan Carlos y Enrique. Con el "Club de mujeres en lucha": Silvia, Susana, Vanesaa, Yuri, Kira y Estrella. Con quienes he compartido trulengos y pachangas: Rafael, Gabriel y Mary Carmen. Con la familia Rico y la familia Verhoeven, especialmente con Wim y Joke. Con todas aquellas personas que me han brindado su hospitalidad en otras tierras Con Fernando y Javier.

ÍNDICE.

INTRODUCCIÓN.

1.ANTECEDENTES	1
1.1.Microestructura de las soluciones micelares.	1
1.2.Diagramas de fases de sistemas ternarios agua hidrocarburo anfífilo.	5
1.2.1.Grados de libertad.	5
1.3.Origen de la región de tres fases.	7
1.4.Diagramas de fases cuaternarios.	9
1.5.Un poco de historia previa a los diagramas de fases tipo pescado.	11
1.5.1.Diagramas de fases tipo pescado.	13
1.6.Volúmenes molares aparentes.	15
2.METODOLOGÍA.	17
2.1.Substancias: Propiedades físicas.	17
2.2.Técnicas experimentales.	17
2.2.1.Preparación de disoluciones.	17
2.2.2.Medición de diagramas de fases ternario y cuaternarios.	17
2.2.3.Medición de densidad y cálculo de volumen molar aparente.	18
2.2.4.Determinación de la concentración de cada componente en cada fase mediante cromatografía de gases.	20
2.2.5.Determinación de la concentración de agua en cada fase por el método de Karl-Fischer.	22
3.DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	24
3.1.Diagrama de fases del sistema ternario $C_4E_1+(H_2O+nC_8)$.	24
3.2.Diagramas de fases de sistemas cuaternarios $C_4E_1+(xH_2O+nC_8+yC_{11}H_{21}OH)$.	26
3.3.Densidades de los sistemas cuaternario y ternario a 25°C.	34
3.4.Concentración de cada componente en cada fase a 25°C.	37
3.5.Volúmenes molares aparentes del propanol en el sistema cuaternario $C_4E_1+(0.9H_2O+nC_8+0.1C_3H_7OH)$ a 25°C.	44
4.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO.	51
5.APÉNDICE A. Datos experimentales.	53

INTRODUCCIÓN.

El término microemulsión fue introducido por Hoar y Schulman¹ para describir sistemas transparentes o traslúcidos obtenidos al titular emulsiones ordinarias con un aspecto opaco hasta la claridad, con alcoholes de cadena mediana (pentanol y hexanol). Estos autores previeron diferencias fundamentales entre una microemulsión, una disolución micelar y una emulsión. Sin embargo tal diferencia existe según Bourrel² sólo entre microemulsiones y emulsiones. Las emulsiones son termodinámicamente inestables. El tamaño de las gotas de la fase dispersa son generalmente muy grandes, tal vez mayores a 0.1µm, es por eso que las emulsiones siempre tienen una apariencia lechosa. De hecho el tamaño de partícula no es un factor crítico. Las emulsiones se diferencian de las microemulsiones y de las disoluciones micelares por el hecho de que el tamaño promedio de las gotas crece continuamente con el tiempo, por lo que bajo una fuerza tal como la gravitacional acaban por separarse en dos fases. Las disoluciones micelares y las microemulsiones son por otro lado termodinámicamente estables, sus propiedades no dependen del tiempo, son independientes del orden de mezclado y regresan a su estado de equilibrio en caso de ser perturbadas. Sus estados son definidos al especificar la concentración de los componentes, la presión y la temperatura. La diferencia entre microemulsiones y disoluciones micelares es básicamente estructural, una microemulsión es una estructura supramolecular compuesta de regiones isotrópicas de aceite y agua separadas por una capa anisotrópica de anfifilo, mientras que una micela en su interior está compuesta enteramente por la porción lipofílica del anfifilo, cuando el medio es acuoso, y es probablemente una región no isotrópica. Sin embargo debido a que no existía ninguna técnica que hiciera distinción entre estos dos estados de la materia se les llamó indistintamente disoluciones micelares o microemulsiones a todas aquellas disoluciones termodinámicamente estables compuestas por aceite, agua, anfifilo e incluso otros aditivos.

Durante el desarrollo del presente trabajo se hablará de sistemas formados por dos y tres fases. En dos fases habrá microemulsiones de aceite en agua (o/w) en equilibrio con una fase rica en aceite, designadas actualmente como $\underline{2}$ y llamadas por Winsor sistema tipo I³. Otra posibilidad en la zona de dos fases son las microemulsiones de agua en aceite (w/o) en equilibrio con una fase rica en agua, comúnmente designadas en la literatura como $\bar{2}$ y según la nomenclatura de Winsor sistema tipo II. En los sistemas que presentan tres fases, se tiene una microemulsión rica en agua y en aceite, en equilibrio con una fase rica en agua y con otra fase rica en aceite, Winsor los llama sistemas tipo III, los grupos de Scriven⁴ y Kahlweit⁵, se refieren a ellos como 3 ó $\underline{2}$. En la siguiente sección se hablará más acerca del origen de estas tres fases.

Los compuestos que se utilizan para estabilizar una microemulsión son los anfifilos o tensoactivos. Un anfifilo es una molécula que se caracteriza por tener tanto un grupo hidrofóbico o cola, como un grupo hidrofílico o cabeza en

su estructura. La parte hidrofóbica de un anfifilo puede ser lineal o ramificada, mientras que la hidrofílica puede ser aniónica, catiónica, no iónica o zwitteriónica. Una característica importante de los tensoactivos es que se adsorben en la interfase agua-aceite donde las cadenas hidrocarbonadas se encuentran en contacto con la fase orgánica, dando como resultado un estado de menor energía.

Además de su uso en microemulsiones, los tensoactivos no iónicos son de creciente importancia en muchas otras aplicaciones industriales. Su uso doméstico está creciendo debido a la tendencia cada vez mayor de hacer detergentes líquidos. Los tensoactivos no iónicos son más biodegradables que sus contrapartes iónicas, y son más accesibles para aplicaciones en cosméticos, alimentos y productos de aseo personal. Hay una gran variedad para los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos de los tensoactivos no iónicos.

A comienzos de 1980, la disponibilidad de muchos miembros de la familia C_iE_j , (n-alkil poliglicol éteres $H(CH_2)_n(OCH_2CH_2)_jOH$), permitieron el estudio sistemático del efecto de cambiar tanto la parte hidrofóbica como la parte hidrofílica de un tensoactivo. Kahlweit, Strey y colaboradores han estudiado exhaustivamente el comportamiento de fases de compuestos C_iE_j monodispersos en sistemas binarios, ternarios, cuaternarios y quinarios.^{5,6,7} De forma paralela muchos otros grupos se enfocaron a la medición de propiedades físicas⁸, microestructura⁹ y descripciones teóricas¹⁰ de tales mezclas. En particular la termoquímica experimental ha probado ser una herramienta eficiente para el estudio de las soluciones con tensoactivos¹¹, por ejemplo, se sabe que en mezclas binarias y ternarias de sistemas acuosos hay grandes cambios en las propiedades molares parciales, los cuales pueden ser atribuidos a cambios en la estructura líquida, algo similar a la micelización. De modo que en este trabajo se espera que la variación del volumen molar aparente de un cotensoactivo, un alcohol lineal, refleje el cambio en microestructura de la microemulsión y nos permita tanto distinguir el cambio de estructura al pasar de por las regiones 3-2-1, así como analizar el efecto de este cotensoactivo sobre la microemulsión $C_4E_1+(H_2O+nC_8)$. La determinación de diagramas de fases modificando tanto el porcentaje del alcohol lineal como la temperatura, es necesario para establecer una ruta de estudio del volumen molar aparente del alcohol en las diferentes regiones, por ello se presenta un estudio previo de diagramas de fases "tipo pescado" modificando las variables mencionadas.

Explícitamente los objetivos de este trabajo son: a) estudiar el efecto que tiene adicionar un alcohol lineal, de cadena hidrocarbonada variable y a composiciones también variables, sobre el diagrama de fases tipo pescado del sistema ternario $C_4E_1+(H_2O+nC_8)$, b) realizar un estudio de la densidad y el volumen molar aparente del alcohol, en al menos un sistema cuaternario anfifilo-agua-aceite-alcohol y c) a partir de las propiedades mencionadas dar una propuesta del papel del alcohol en la microemulsión, así como de la estructura del medio en que se éste se encuentra a través de las regiones de coexistencia de tres, dos y una fases.

En el capítulo uno se da una breve introducción al tema, el capítulo dos

se refiere a la parte experimental realizada para determinar las propiedades estudiadas en este trabajo. En el capítulo tres se presentan los resultados obtenidos para los diferentes diagramas de fases "tipo pescado" de los sistemas cuaternarios $C_4E_1+(xH_2O+nC_8+yC_iH_{2i+1}OH)$ al modificar la temperatura y la concentración de alcohol. En este mismo capítulo se discuten los resultados obtenidos para las propiedades necesarias en el cálculo del volumen molar aparente del C_3H_7OH en la mezcla cuaternaria. Finalmente en el Apéndice A se encuentran las tablas con los datos experimentales y las gráficas con los ajustes hechos para algunas de las propiedades determinadas.

¹ T.P. Hoar, J. H. Schulman. *Nature*. 152 (1943) p.102.

² Bourrel, M.; Schechter, R. S. Microemulsions and Related Systems; Dekker: Nueva York, 1988.

³ P.A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 376.

⁴ E. Scriven, M.Knickerbocker, et. al. *Journal of Physical Chemistry*, 83, No. 15 (1979), p. 1984-1990.

⁵ M. Kahlweit, R. Strey, et. al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 654-668.

⁶ B.M. Knickerbocker, C.V.Pesheck, et. al. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 393-400.

⁷ M. Kahlweith y R. Strey. *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5239-5244.

⁸ Desnoyers, J.E., R. De Lisi y G. Perron. "Thermochemistry of Aqueous Micellar Systems", *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 433-444.

⁹ W. Jahn y R. Strey. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2994-2301.

¹⁰ B. Widom. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996) 242-251.

¹¹ Newman, Stephen. Chemical Engineering Thermodynamics. Ed. Ann Arbor Science. 1983, Inglaterra, p. 461.

1. ANTECEDENTES.

1.1. Microestructura de las disoluciones micelares.

Las microemulsiones son disoluciones en equilibrio que contienen al menos aceite, agua u otros materiales polares y un tensoactivo. La definición propuesta por Schulman deja de lado el problema de la microestructura, esto es si el tensoactivo está ensamblado en una capa orientada o película que separa los dominios ricos en aceite y agua en la disolución. Los experimentos muestran que los patrones generales del comportamiento de fases heterogéneas observadas en mezclas de aceite, agua y anfifilos no iónicos no cambian conforme la fuerza del anfifilo se incrementa, es decir, de sistemas en los que se tienen disoluciones formadas por un simple alcohol (disoluciones que no están microestructuradas) a las que contienen tensoactivos (las cuales forman fases microestructuradas)¹².

En la figura 1.1.a.² y 1.1.b.¹³ se ilustran las estructuras propuestas para los diferentes tipos de microemulsiones.

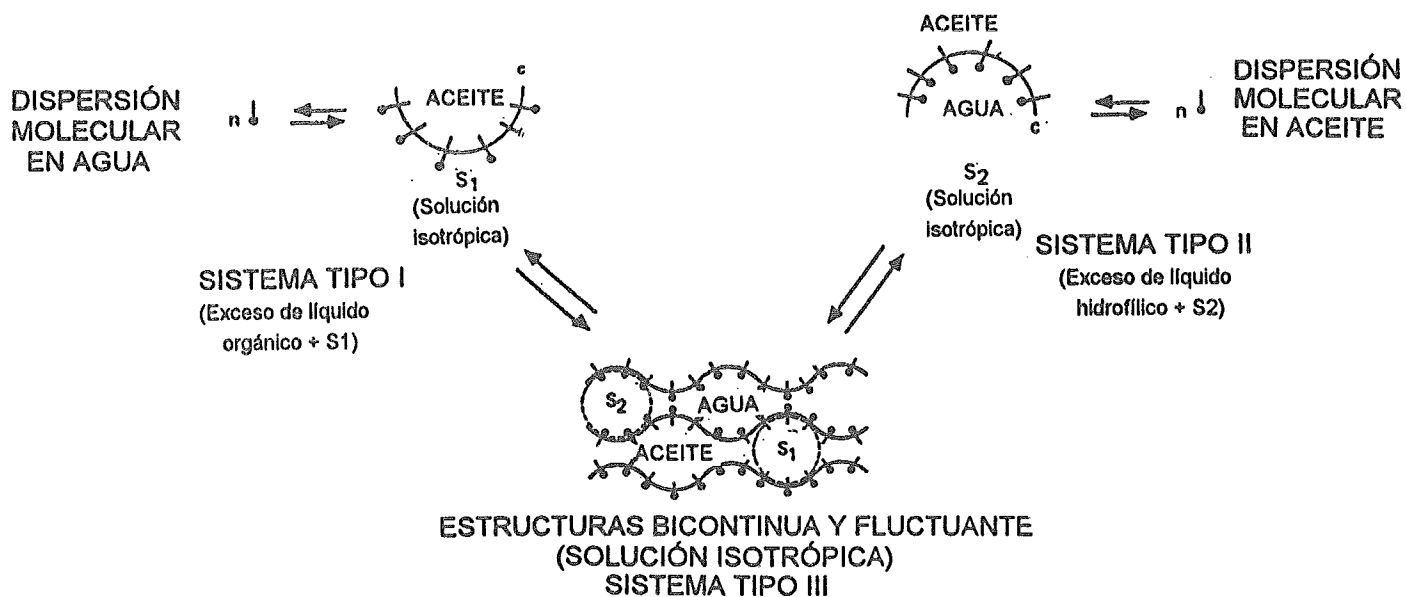


Figura 1. 1.a.² Equilibrio intermicelar y cambios de fase asociados para ciertas disoluciones de anfifilos.

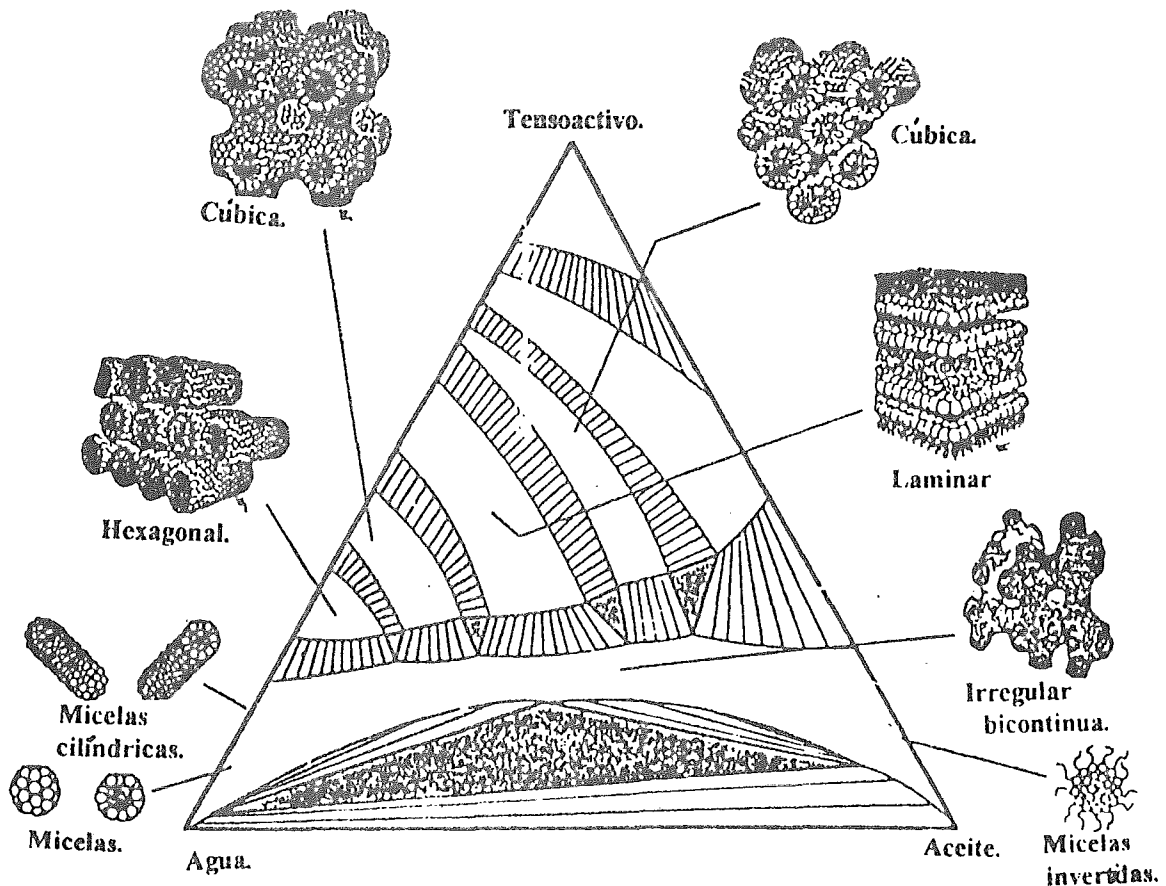
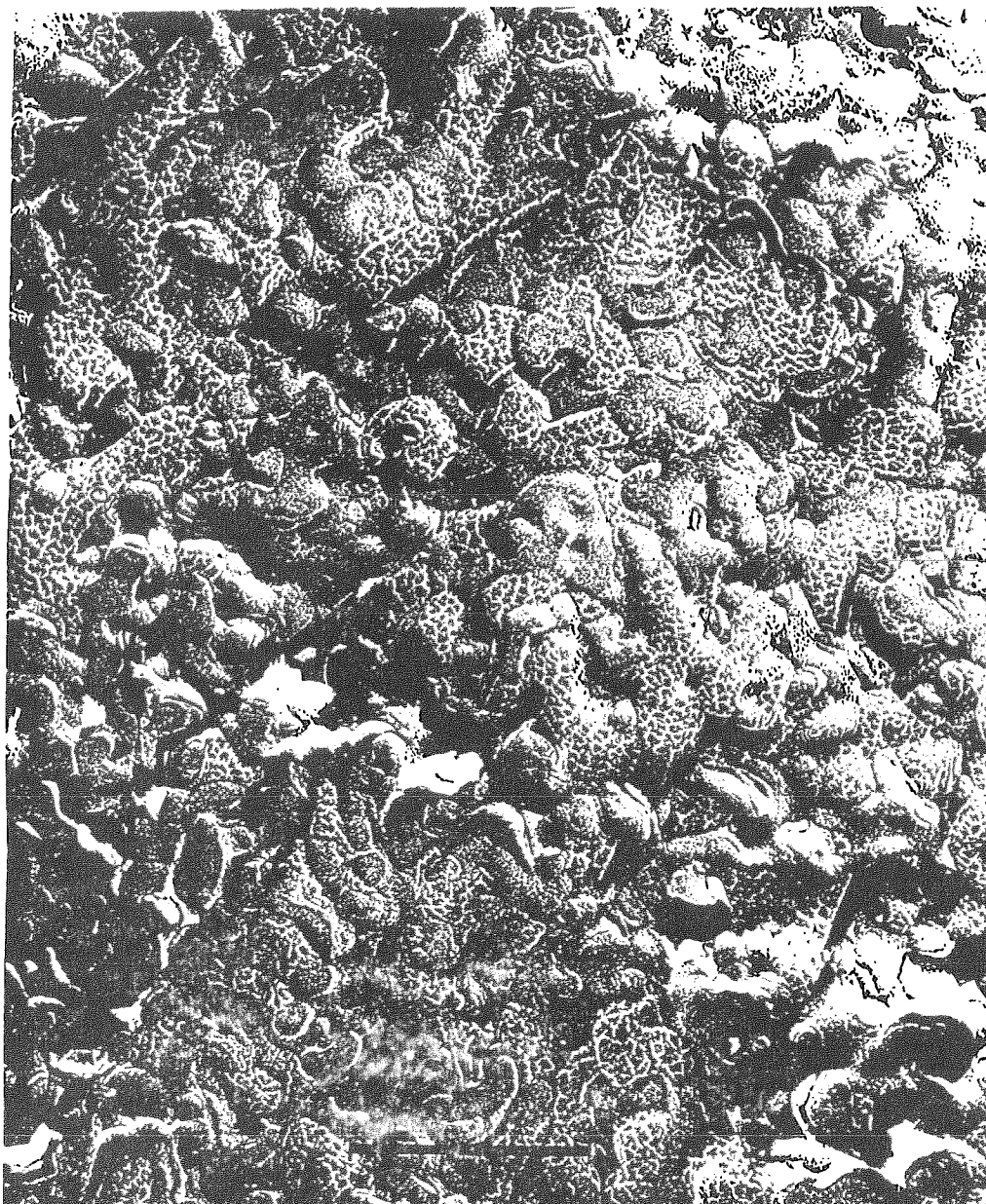


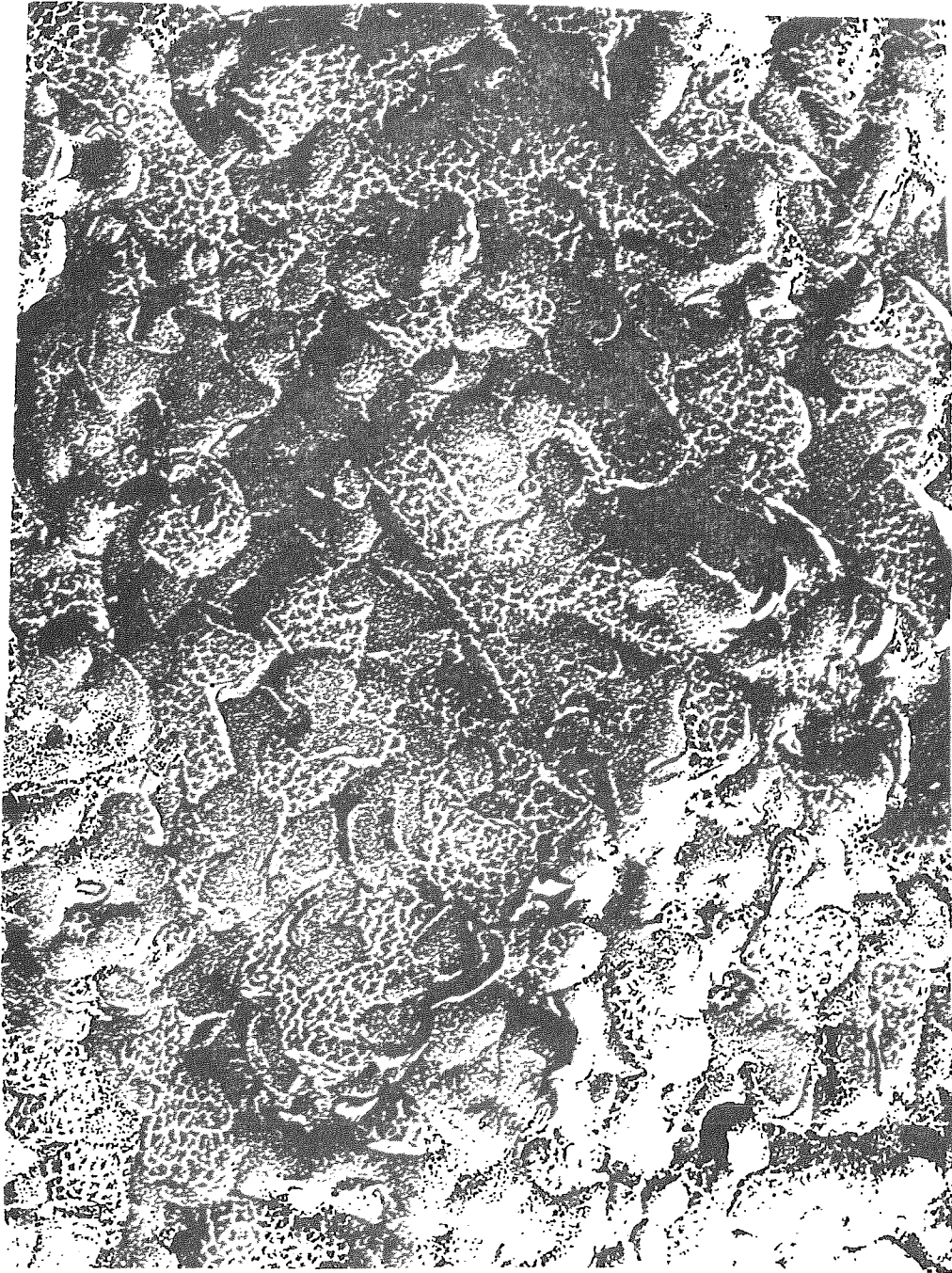
Figura 1.1.b. Diferentes tipos de agregados que puede formar un sistema ternario agua-anfifilo-aceite.

La microestructura de aceite en agua puede ser visualizada como micelas hinchadas rodeadas de agua. Si suficiente hidrocarburo se encuentra solubilizado, la forma esférica es la más probable. La presencia de un centro hidrocarbonado asegura que un empaquetamiento esférico es posible. Siendo este el caso, se encuentra que el máximo de entropía se obtiene al dividir un volumen total dado en esferas y por lo tanto esta geometría es favorecida. Aunque la contribución entrópica no es muy grande, otros factores que reducen la formación de micelas esféricas pueden surgir. Por tanto los sistemas tipo I, S1 o $\underline{2}$, pueden ser imaginados como gotas de aceite rodeadas por una capa de anfifilo que separa el centro hidrocarbonado del medio continuo acuoso. Debe enfatizarse que las gotas de aceite son generalmente pequeñas de modo que la disolución micelar es transparente y es considerada como una sola fase aún cuando existen regiones con una mayor cantidad de aceite. Similarmente los sistemas tipo II, S2 o $\bar{2}$ pueden visualizarse como micelas invertidas hinchadas.

No es posible tener una misma idea de la microestructura de una microemulsión que contiene cantidades semejantes tanto de aceite como de agua. Scriven ha propuesto¹⁴ que la estructura en equilibrio debe ser bicontinua, esto es que tanto la región acuosa como la hidrocarbonada son continuas y la interfase que las separa tiene esencialmente una curvatura media constante. En la figura 1.2. se muestra una fotografía tomada de la referencia 11, de una microemulsión bicontinua del sistema agua-octano- $C_{12}E_5$, hechas mediante microscopía electrónica.¹⁵ Adicionalmente se muestra una fotografía de una microemulsión de agua en aceite.



(a) Microemulsión bicontinua, con el mismo volumen de agua y aceite, $n_{C_8}/(n_{C_8}+H_2O)=40$, $T= 32.3^{\circ}C$.



(b) Microemulsión agua en aceite, $nC_8/(nC_8+H_2O)=70$, $T= 35.5^\circ\text{C}$.

Figura 1. 2. Imágenes de una microemulsión bicontinua (a) y de una microemulsión agua en aceite (b), obtenidas por microscopía electrónica.¹⁵

1.2. Diagramas de fases de sistemas ternarios agua, hidrocarburo, anfífilo.

1.2.1. Grados de libertad.

La regla de las fases se expresa generalmente como:

$$F + L = N + 2 \quad 1. 1.$$

donde F es el número de fases presentes en el sistema, N el número de componentes y L los grados de libertad del sistema. Un sistema puede ser llamado invariable, monovisible, bivisible, etc., si L es cero, uno, dos, respectivamente. En un sistema compuesto por tres componentes y dos fases L es unvariable a T y P fijas; esto significa que la fracción mol o peso de sólo un componente puede ser modificada independientemente, mientras que las de los otros componentes quedan determinadas por esta modificación. Esto es equivalente a decir que en un sistema ternario unvariable se puede ir de una línea de unión a otra variando la concentración de uno de los componentes, como se indica en la figura 1.3. En este esquema también se muestra un punto crítico P . Las líneas de unión que rodean a este punto son muy cortas lo cual indica que las fases conjugadas tienen casi la misma composición.

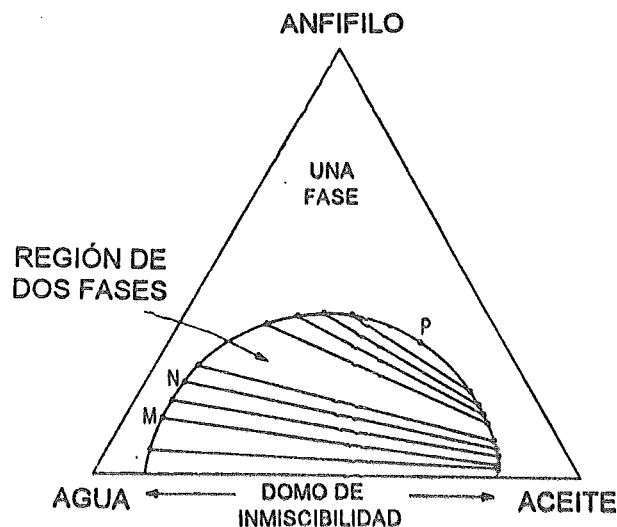


Figura 1. 3. Sistema ternario que presenta separación en dos fases.

Si ahora tenemos un sistema como el mostrado en la figura 1.4. donde coexisten tres fases a T y P fijas, de acuerdo a la regla de las fases el sistema es invariable. Existe pues una región del diagrama de fases ternario donde los sistemas cuya composición total cae dentro de esa zona se reparte en tres fases de composiciones invariables, en las que solo se observa un cambio en la proporción de los volúmenes de las fases, más no en la composición de cada fase. Las líneas que delimitan tal región forman un triángulo llamado triángulo de unión.

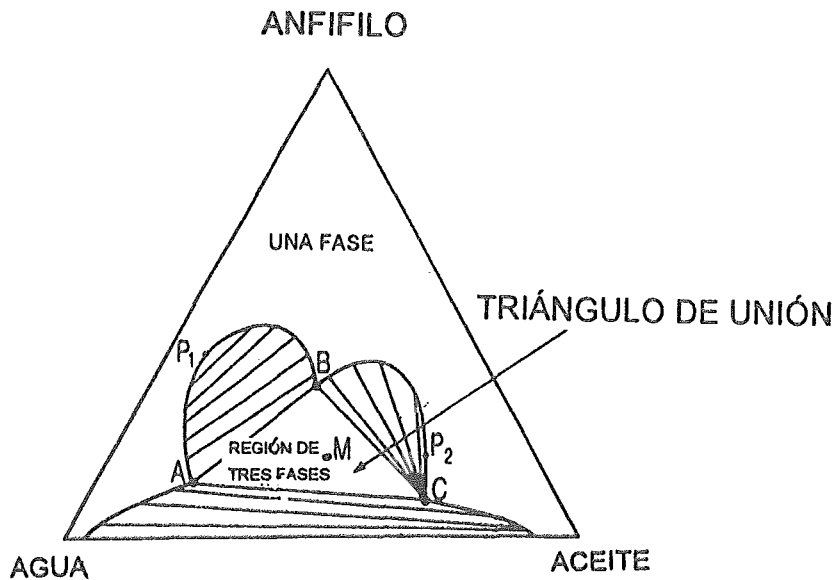


Figura 1. 4.² Sistema ternario que presenta separación en tres fases y dos fases, así como un sólo domo de inmiscibilidad.

La existencia de una región invariable de tres fases impone ciertas restricciones a la topología del diagrama de fases. Por ejemplo el sistema descrito en la figura 1.4. tiene sólo un domo de inmiscibilidad. Los otros dos sistemas binarios, aceite-anfifilo y agua-anfifilo son solubles en todas proporciones, por lo que dos de las regiones que rodean al triángulo de unión finalizan dentro del diagrama de fases ternario y presentan puntos críticos. En la figura 1.3. estos puntos críticos se denotan por P_1 y P_2 .

En el caso especial en que los tres sistemas binarios presenten domos de inmiscibilidad el diagrama de fases ternario tiene la siguiente forma:

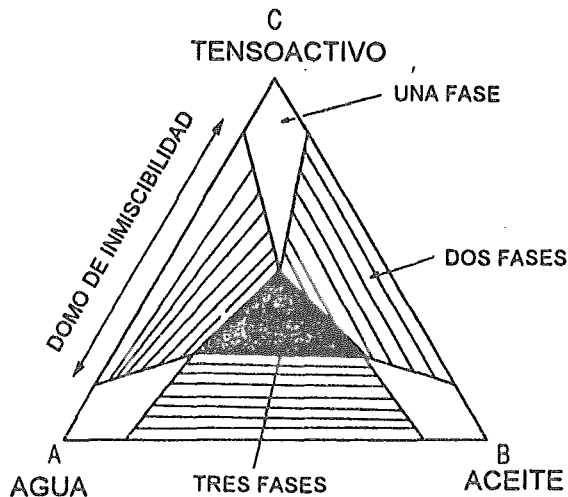


Figura 1. 5.² Sistema ternario que presenta separación en tres fases y dos fases, así como tres domos de inmiscibilidad.

1.3. Origen de la región de tres fases.

Un sistema típico tipo I tendrá un diagrama de fases como el de la figura 1.6. La región de dos fases presentará un punto crítico ubicado hacia el lado del hidrocarburo en el diagrama de fases. Para concentraciones de tensoactivo dentro de la zona de dos fases se tendrá una solución micelar rica en agua en equilibrio con una fase rica en aceite. La fase orgánica contendrá muy poco anfifilo y muy pequeñas cantidades de agua, mientras que la fase acuosa contendrá casi todo el anfifilo e hidrocarburo solubilizado.

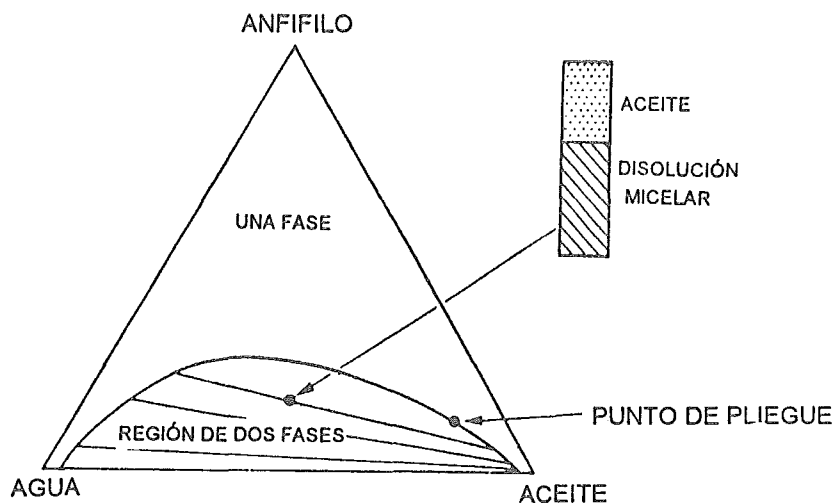


Figura 1. 6. ² Sistema tipo I, o $\bar{2}$.

En la figura 1.7., se representa un sistema tipo II. Como puede observarse las líneas de unión van en dirección contraria que las del diagrama anterior. Este cambio refleja una diferencia en la afinidad del anfifilo por el agua relativa al aceite. Bajo las condiciones de la figura 1.7. el anfifilo tiende a estar principalmente en la fase aceitosa (microemulsión) para la mayor parte de las composiciones en la zona de dos fases.

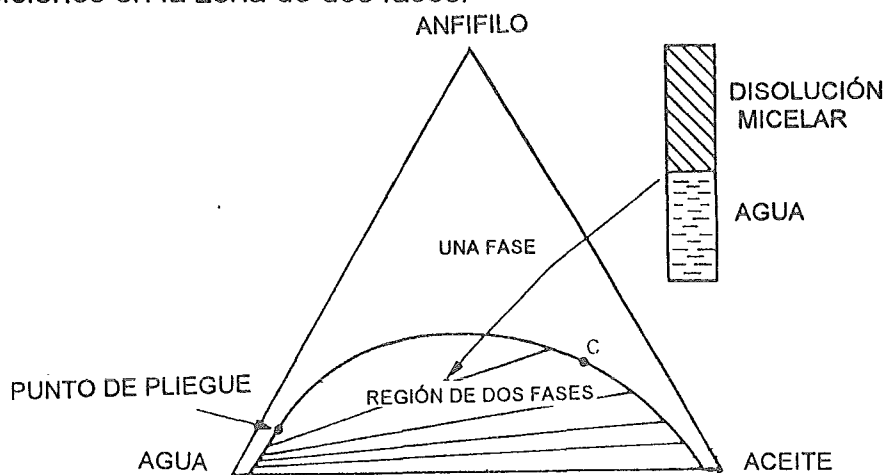


Figura 1. 7. ² Sistema tipo II, o $\bar{2}$.

La adición de un tensoactivo debería aumentar la solubilidad mutua entre agua y aceite, pero el componente adicionado no siempre es completamente miscible en agua o en aceite. Por lo tanto la formación de tres fases líquidas en equilibrio es la consecuencia de la inversión de fases, es decir de la inversión en la distribución del anfifilo entre los dos disolventes. La formación de esta región de tres fases o sistema tipo III, puede verse como una secuencia intermedia de la evolución de un sistema de tipo I a tipo II. Un diagrama de fases tipo I puede volverse un sistema de tres fases en una línea de unión crítica, la cual bajo ligeros cambios en el sistema se despliega en un triángulo de unión. Un sistema tipo III tiene su fin en otra línea de unión crítica. En la figura 1.8. se muestran estos cambios.

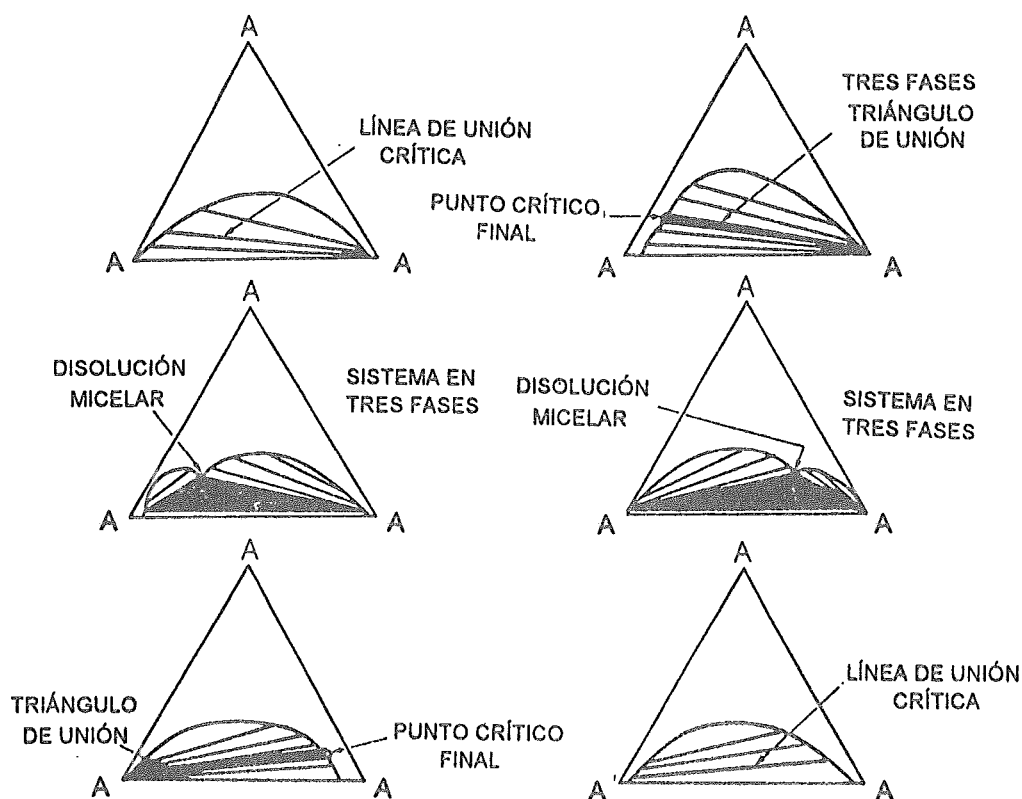


Figura 1. 8.² Transformación I-III-II.

Este cambio de tipo de sistema sin modificar el numero de componentes se puede lograr cambiando progresivamente la temperatura, la parte lipofílica o la hidrofílica del anfifilo, o la estructura del aceite en una serie homologa.

En la figura 1.9.¹⁶ se muestra el caso concreto en que la temperatura es incrementada, la tendencia del cambio en la solubilidad del tensoactivo de ser mas soluble en agua a ser más soluble en aceite puede ser explicado

cualitativamente en términos del comportamiento de los diagramas de fases binarios. Por supuesto, el aceite y el agua son inmiscibles y presentan en principio un punto crítico superior a temperatura muy alta. El que esta temperatura sea tan alta resta importancia al diagrama de fases binario $C_{12}E_7$ -hidrocarburo. Por otro lado, hay puntos críticos importantes para los sistemas binarios tensoactivo-hidrocarburo, tensoactivo-agua. El sistema binario tensoactivo-hidrocarburo presenta una zona de inmiscibilidad a temperaturas bajas con un punto crítico superior de solubilidad (pc_α) a la temperatura T_α , mientras que el sistema binario agua- $C_{12}E_7$ presenta un domo de inmiscibilidad con una temperatura crítica inferior cp_β a una temperatura T_β . De modo que a bajas temperaturas (menores a T_α) el agua es un buen disolvente para el tensoactivo, pero conforme se aumenta la temperatura el tensoactivo se hace menos soluble en agua.

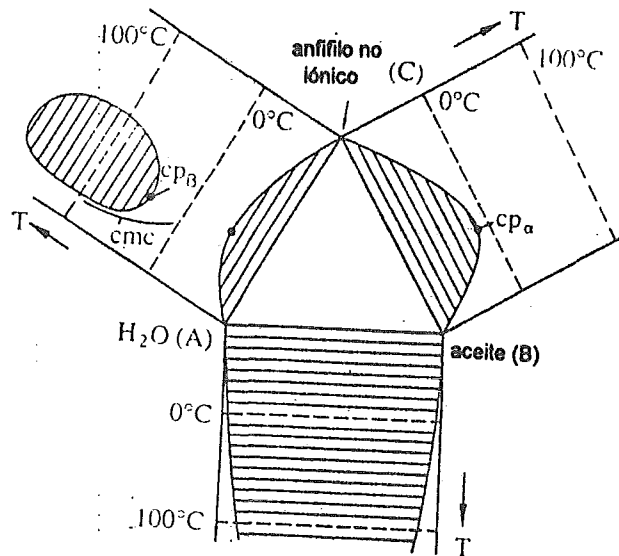


Figura 1. 9.¹¹ Triángulo de Gibbs con diagramas de fases binarios.

1.4. Diagramas de fases cuaternarios.

Una vez hecha la reseña de los diagramas de fases de sistemas ternarios, será más sencillo visualizar los diagramas de fases de sistemas cuaternarios. Si volvemos a la regla de las fases, tenemos que al incrementar el número de componentes, (en el caso específico de esta tesis al adicionar un alcohol) se tiene un grado de libertad más en el sistema. Este hecho resulta interesante tanto desde un punto de vista científico como desde un punto de vista industrial. Desde el punto de vista científico estas mezclas resultan de interés porque el papel del alcohol puede ser estudiado. Por ejemplo, en alguna aplicación en particular puede que se desee obtener una microemulsión en un intervalo de temperatura o de composición determinado con un aceite seleccionado. El hecho de adicionar un cuarto componente apropiado permitirá desplazar al sistema en la dirección de interés.

El comportamiento de fases de un sistema cuaternario puede ser representado a T y P constantes mediante un tetraedro como el que se muestra en la figura 1.10. Dentro de este tetraedro se encuentran tres curvas que pretenden ilustrar el comportamiento ternario. Puesto que cada punto dentro del tetraedro representa la composición de un sistema cuaternario, un punto sobre una de las curvas representa una mezcla co-tensoactivo, anfifilo, agua e hidrocarburo. Las curvas etiquetadas como m_1m_2 , s_1s_2 y i_1i_2 representan los lugares geométricos de tres fases saturadas mutuamente. De modo que un punto sobre la curva m_1m_2 representa la composición de una solución micelar en equilibrio con una fase rica en agua cuya composición esta representada por un punto localizado sobre la curva i_1i_2 . (i denota la fase inferior). Ambas fases están en equilibrio con un exceso de fase rica en hidrocarburo cuya composición se encuentra sobre s_1s_2 (s denota la fase superior). Al conectar los tres puntos se obtiene un triángulo de unión. Tal y como sucede en los sistemas ternarios, cada punto dentro de este triángulo representa una composición global que se divide en tres fases cuyas composiciones están dadas por los vértices del triángulo.

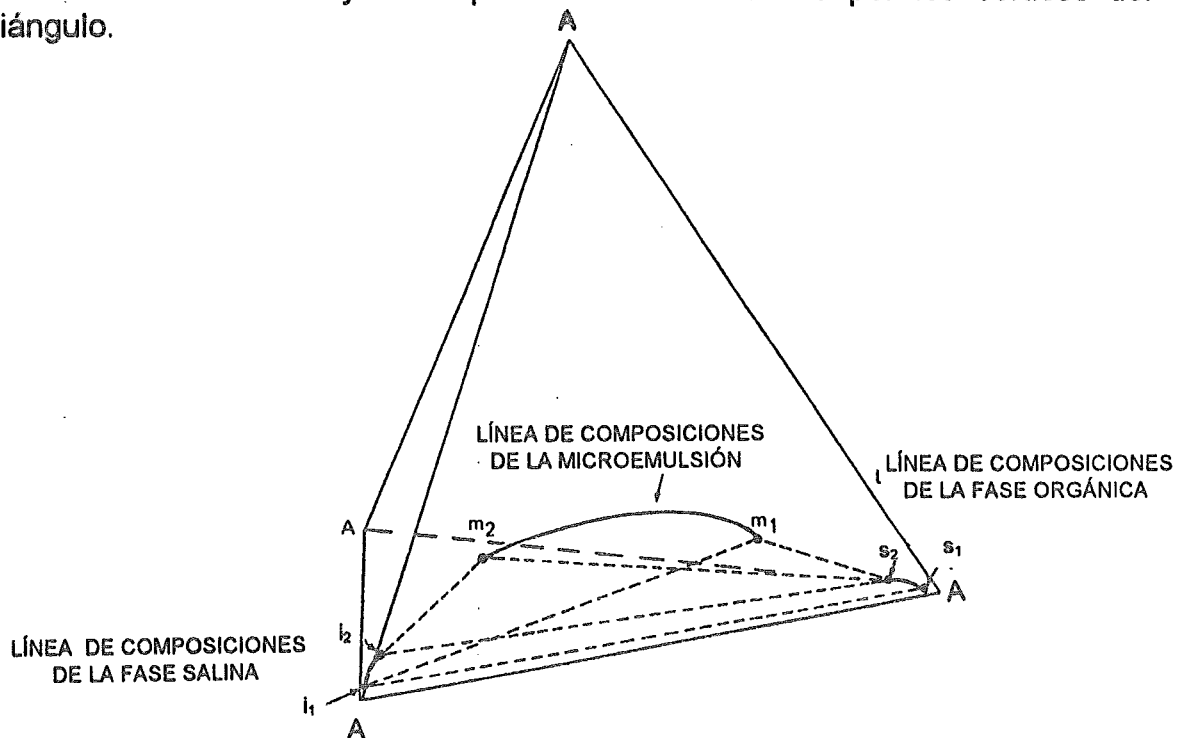


Figura 1. 10.² Representación de un diagrama de fases cuaternario.

De modo que la región de tres fases puede estar conformada de una secuencia de triángulos de unión que no se intersectan y que se encuentran embebidas en el volumen del tetraedro. Este volumen de tres fases esta delimitado por las tres curvas m_1m_2 , i_1i_2 y s_1s_2 y se puede originar o terminar por cualquiera de las siguientes formas: 1. Intersectando con una de las aristas del tetraedro, 2. Volviéndose una línea de unión crítica o 3. Volviéndose un punto tricrítico.

Si uno de los tres componentes que componen el sistema cuaternario forma una región de tres fases, una arista del tetraedro incluirá un triángulo de unión, como se muestra en la figura 1.9. El volumen de tres fases se intersecta y finaliza en esta arista, esto significa que las tres curvas m_1m_2 , i_1i_2 y s_1s_2 también finalizan e intersectan en esta arista. Si dos aristas contienen sistemas ternarios invariables, los lugares geométricos de los tres vértices (m_1m_2 , i_1i_2 y s_1s_2) pueden pasar directamente de una superficie localizada en una de las aristas a otra superficie que se encuentre en la otra arista, es decir, el volumen de tres fases inicia en una arista y finaliza en la otra.

El volumen de tres fases puede también terminar si la curva m_1m_2 intersecta a la curva i_1i_2 o a la curva s_1s_2 . Cuando dos curvas se intersectan, el triángulo de unión se colapsa en una línea de unión. Esta línea sería una línea de unión crítica, puesto que las fases a lo largo de las dos diferentes curvas toman el mismo valor en el punto de intersección. También existe la posibilidad de que las tres curvas m_1m_2 , i_1i_2 y s_1s_2 converjan a un punto, tal punto corresponde al punto tricrítico.

1.5. Un poco de historia previa a los diagramas de fases tipo pescado.

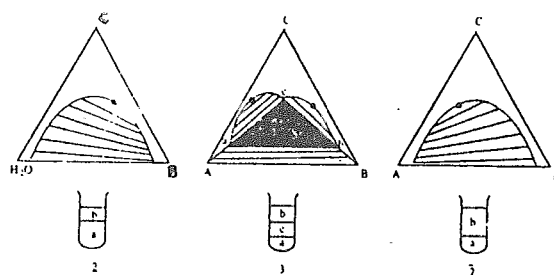
Casi inmediatamente después del desarrollo del primer alquil fenol poliglicol éter comenzaron las investigaciones acerca de propiedades de tensoactivos no iónicos en Alemania durante la década de 1940. Este trabajo propició estudios de las propiedades de solubilización y emulsificación de jabones, de aquí se llegó a hacer generalizaciones a priori obvias tales como: tensoactivos solubles en agua tienden a estabilizar emulsiones de aceite en agua (o/w), mientras que tensoactivos solubles en aceite estabilizan emulsiones de agua en aceite (w/o). Con el fin de proveer una guía para la selección de tensoactivos para una aplicación dada, Griffin¹⁷ a finales de 1949 intentó clasificar agentes de superficie activa por su balance hidrófilo-lipófilo (HLB). Esta escala de HLB se basó en observaciones empíricas del comportamiento de fases a temperatura constante.

Estos estudios de emulsificación llevaron a estudios de equilibrio de fases en mezclas de aceite, agua y tensoactivo, McBain¹⁸ fue el primero en estudiar el comportamiento de fases del tritón X-100 en mezclas de agua-benceno a temperatura constante. Su objetivo era estudiar la capa espaciadora de la fase lamelar de cristal líquido, pero también identificó una fase isotrópica, una región de dos fases y una fase lamelar con sus regiones de coexistencia. Esta fase isotrópica es la microemulsión, aunque él no la describió como tal.¹⁹

Hasta ese momento, el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de fases en sistemas de aceite, agua y tensoactivo no iónico no se había considerado. Ya se sabía que los tensoactivos no iónicos formaban micelas en agua y que había separación de fases cuando la temperatura se incrementaba.²⁰ Esta separación de fases es el resultado de la presencia de un domo de inmiscibilidad en los sistemas agua-C₁₂E₆. Los primeros estudios realizados en este campo fueron llevados a cabo por Shinoda en Japón en la

decada de 1960.^{21,22} Shinoda estudió tanto la solubilización de hidrocarburos en soluciones acuosas como la solubilización de agua en la fase orgánica. Un resultado clave de estos estudios fue la presencia de una región de tres fases en el sistema agua-ciclohexano-polioxiétilen-nonilfenoléter y la identificación de estas fases como microemulsión en equilibrio con una fase rica en agua y otra fase rica en aceite. Shinoda fue pues el primero en observar el ahora comportamiento común de fases dado a conocer por Winsor como Tipo I-Tipo III-Tipo II en una microemulsión no iónica como función de la temperatura. Hoy en día la notación $\underline{2}$ -3- $\bar{2}$ es la más utilizada.

El cambio paulatino de las fases se puede ilustrar mediante los diagramas de fases ternarios mostrados en la figura 1.11. La notación describe el cambio en la solubilidad del tensoactivo de ser más soluble en agua (o/w, $\underline{2}$, Winsor tipo I) a ser más soluble en aceite (w/o, $\bar{2}$, Winsor tipo II) conforme la temperatura se incrementa. A temperaturas intermedias una tercera fase se puede formar (3, Winsor tipo III).



en donde a es una fase rica en agua, b es una fase rica en hidrocarburo y c es una fase rica tanto en agua como en hidrocarburo.

Figura 1. 11.¹⁹ Visualización de las fases experimentalmente.

Debido a que este cambio ocurre como función de la temperatura, el método de Griffin de HLB no se cumple. Con el fin de cuantificar el cambio en el comportamiento de fases con temperatura, Shinoda introdujo el concepto de temperatura de inversión de fase (TIF), que es la temperatura a la cual una microemulsión o/w se invierte a una microemulsión w/o. La información que TIF da es más útil que el número de HLB, porque toma en cuenta la naturaleza del aceite y la dependencia del comportamiento de fases del tensoactivo C_iE_j con la temperatura.

El siguiente paso importante era responder la pregunta de si el comportamiento de fases observado era una característica general de mezclas que contenían anfifilos, o si provenía de propiedades especiales de los tensoactivos. Para responder a esta pregunta se estudió el comportamiento de fases de mezclas de aceite y agua con alcoholes $(C_iH_{2i+1}OH)^{23}$ (los cuales son anfifilos muy débiles), la diferencia es que como variable de campo (propiedad intensiva que toma valores iguales en las fases coexistentes) se usó la salinidad en lugar de la temperatura, encontrándose que efectivamente estos sistemas presentan el mismo comportamiento.

Muchas características acerca de la región de tres fases, relacionados con la energía libre de Gibbs, fueron presentados por Schreinmakers en 1913. Los puntos tricríticos son particularmente resultados importantes de esta energía libre de superficie porque la región de tres fases emerge de ellos a través de un cambio en una variable de campo.¹¹ Los puntos tricríticos son difíciles de encontrar. Griffiths y Widom, interpretaron la existencia de un punto tricrítico como el resultado de la intersección de dos lugares geométricos en los que hay puntos críticos finales. Para entender esto, basta considerar una mezcla que forma tres fases líquidas (a), (b) y (c). Al ajustar una variable de campo las fases (a) y (c) pueden volverse idénticas mientras están en equilibrio aun con la fase (b). Esta situación describe un punto crítico final (pcf_a). Las fases (b) y (c) también pueden volverse iguales en equilibrio con la fase (a) en otro punto crítico final (pcf_b). El punto tricrítico se encuentra en la confluencia de los dos puntos críticos finales. Las mezclas en el punto tricrítico muestran un cambio de fases $\underline{2}-\bar{2}$, como función de una variable de campo, mientras que mas allá del punto tricrítico hay una transición de fases $\underline{2}-3-\bar{2}$, como función de la misma variable de campo.

1.5.1. Diagramas de fases tipo pescado.

Una forma de estudiar el comportamiento de fases de mezclas ternarias fue desarrollado por Kahlweit, Strey y colaboradores.²⁴ Si se considera una mezcla de agua (A), un hidrocarburo (B) y un tensoactivo no iónico (C), a presión constante este sistema ternario está especificado (no hay grados de libertad) al fijar tres variables independientes. Las tres variables más convenientes son temperatura T , el porcentaje en peso del hidrocarburo α , que esta dado por $B/(A+B)$, en la mezcla binaria hidrocarburo-agua y el porcentaje en peso del tensoactivo en la mezcla total que se expresa por: $\gamma = C/(A+B+C)$. Cada punto en el espacio tridimensional de temperatura y composición está definido por valores de T , α y γ . Es sencillo visualizar un diagrama de fases tipo pescado si se pone como base de un prisma el triángulo de Gibbs A-B-C, como cuarta variable la temperatura y se traza un plano perpendicular a la base en $\alpha=50$, tal como se muestra en la siguiente figura.²⁵

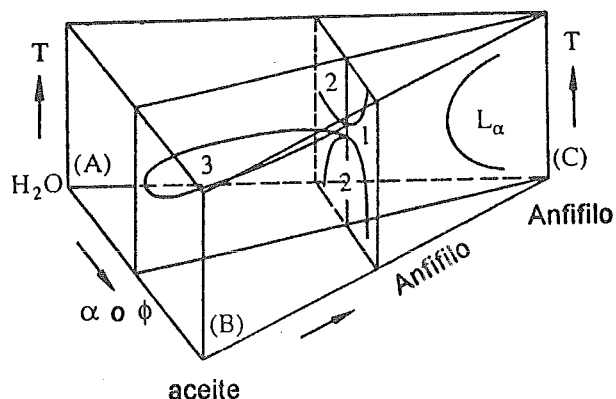


Figura 1. 12. Localización del diagrama de fases tipo pescado.

La extensión del pescado y la temperatura a la que se localiza provee información clave acerca del sistema particular agua, aceite y anfifilo. La figura 1.13. muestra el plano dibujado en la figura 1.12. como función de la temperatura, se observa a altas concentraciones de tensoactivo (γ) la formación de fases de cristales líquidos (por ejemplo la fase lamelar L_α). A concentraciones intermedias de tensoactivos y bajas temperaturas la mezcla forma una microemulsión que está en equilibrio con una fase con exceso de aceite ($\underline{2}$). A la misma concentración pero a temperaturas moderadas se observa una fase homogénea de microemulsión. Finalmente, a altas temperaturas están presentes nuevamente dos fases, pero las fases son ahora microemulsión de agua en aceite en equilibrio con una fase con exceso de agua ($\bar{2}$).

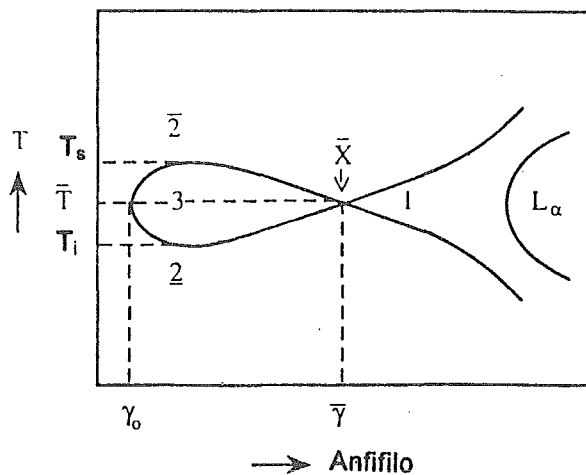


Figura 1. 13.²⁵ Diagrama de fases tipo pescado.

Los límites entre las regiones superior e inferior de dos fases forman la comúnmente llamada "cola del pescado". A concentraciones aún menores, la secuencia de fases es $\underline{2}$ -3- $\bar{2}$ como función de la temperatura, donde nuevamente la notación 3 indica que ambas fases, la rica en agua y la rica en aceite, están presentes en equilibrio con una microemulsión. El intervalo de temperatura en el que tales fases se separan esta definido como $\Delta T = T_s - T_i$ ²⁶ y la "cabeza del pescado" se extiende al ir de mayor a menor concentración de anfifilo, hasta γ_0 . A concentraciones menores a γ_0 , se encuentran siempre dos fases entre el punto de fusión y el punto de ebullición del componente más volátil, y el tensoactivo se reparte ligeramente de la fase rica en agua a la fase rica en aceite conforme la temperatura aumenta.

La concentración de anfifilo γ en el punto \bar{X} (la intersección entre el cuerpo y la cola del pescado) representa una medida de la eficiencia del anfifilo. Esto es, $\gamma(\bar{X})$ (denotada como $\bar{\gamma}$) es la cantidad mínima de anfifilo requerido para homogeneizar completamente cantidades iguales de aceite y de agua. El punto \bar{X} está definido por la concentración de tensoactivo $\bar{\gamma}$ y la temperatura \bar{T} (con $\bar{T} = (T_s + T_i)/2$). La extensión del cuerpo de 3 fases está dado por $\Delta\gamma = \bar{\gamma} - \gamma_0$. Cabe mencionar que \bar{T} es comparable a la temperatura de inversión de fase TIF

definida por Shinoda.

En el plano perpendicular al plano en el que está trazado el pescudo de la figura 1.12. se observa un canal de disoluciones homogéneas microscópicamente que se extiende de la región rica en agua a la región rica en aceite del diagrama de fases, si se cambiara α a concentraciones de tensoactivo y constante, se podrían estudiar estas soluciones en puntos cercanos al cuerpo de fases heterogéneas, estudios al respecto ya han sido realizados por diversos grupos.¹⁴

1.6. Volúmenes molares aparentes.

El valor de una propiedad molar parcial J aumenta conforme se adiciona un soluto, como se indica en la figura 1.14. mediante la línea gruesa. Formalmente es imposible saber que parte de J para una solución, debería ser atribuída al soluto y cual al disolvente. Sin embargo J en el punto a puede ser considerada arbitrariamente como si estuviera formada por dos partes. La primera J_0 , que corresponde al disolvente puro y la diferencia $J - J_0$ corresponde al soluto. Esta contribución aparente a J debida al soluto $J - J_0$, es convertida a un valor molar en el punto a . Si $J - J_0$ se divide entre las moles de soluto n_2 presentes en la disolución en este punto. Por lo tanto ϕ_J , la propiedad molar aparente del soluto, es definida por la expresión²⁷:

$$\begin{aligned} \phi_{J2} &= (J \text{ total} - J \text{ disolvente puro})/n_2 \\ &= (J - n_1 J_1^0)/n_2 \end{aligned}$$

A dilución infinita, una propiedad molar aparente es igual a su correspondiente propiedad molar parcial. En este trabajo la propiedad molar aparente de interés es el volumen. De modo que el volumen molar aparente del soluto a dilución infinita representa el volumen efectivo del soluto en disolución, esto es, el cambio en volumen por mol de soluto adicionado.

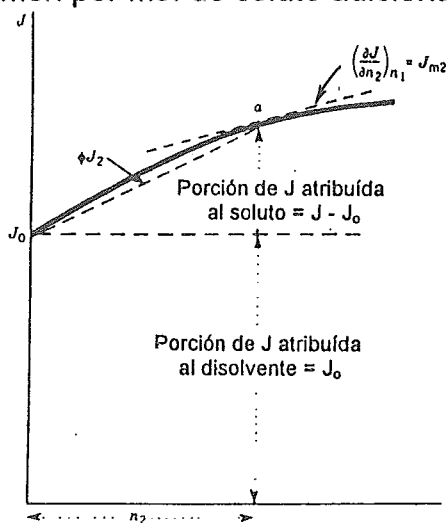


Figura 1. 14.²²

-
- ¹² M. Kahlweit, R. Strey. *Phys. Rev. E* **47** (1993) 4197-4209.
- ¹³ H. Davies, J. Bodet, L.E. Scriven et. al. Microemulsions and their precursors. en *Physics of amphiphilic layers*. Ed. Meunier J., Gangevin D. y Bocara N. Springer-Verlag. Berlín, 1987.
- ¹⁴ L.E. Scriven, Micellization, Solubilization, and Microemulsions. Vol. 2. Ed. K. L. Mittal, Plenum Press, Nueva York, 1977 p. 877.
- ¹⁵ W. Jahn y R. Strey. *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 2294-2301.
- ¹⁶ Kahlweit M., Strey R. y Jen. J. *Progress in Microemulsions*. Ed. Plenum Publishing Corporation, 1989, Inglaterra, 61-71.
- ¹⁷ W.C. Griffin, *J. Soc. Cos. Chem.*, **17** (1913) 501-519.
- ¹⁸ S. S. Marsden y McBain, *J. Phys. Chem.*, **52** (1948) 110-130.
- ¹⁹ K. V. Schubert y E. W. Kaler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100** (1996) 190-205.
- ²⁰ *Surfactant Science Series*, Vol. 23, "Nonionic Surfactants", Ed. Marcel Dekker, Nueva York 1987.
- ²¹ K. Shinoda y T. Ogawa, *J. Colloid Interface Science*, **24** (1967), 56-60.
- ²² K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 3485-3490.
- ²³ B. M. Knickerbocker, L.E. Scriven, et. al. *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 1984-1990.
- ²⁴ M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, et. al. *J. Colloid Interface Science*, **118** (1987) p. 435-453.
- ²⁵ M. Kahlweit, R. Strey, et. al. *Langmuir*, **4** (1988) 785-790.
- ²⁶ M. Kahlweit, R. Strey, et. al. *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 671-677.
- ²⁷ Klotz, Chemical Thermodynamics, 5a. ed., Ed. Wiley Interscience publication, 1994, p. 378,379.

2. METODOLOGÍA.

2.1. SUBSTANCIAS: Propiedades físicas.

Todas las sustancias, a excepción del reactivo Karl-Fisher (Merck), fueron obtenidas de Aldrich Chemical Company, sin ninguna purificación adicional.

Tabla 2.1. Propiedades físicas de las sustancias utilizadas.

	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	% de pureza
CH ₃ OH	32.04	0.78641 ²⁸	99.9
C ₃ H ₇ OH	60.1	0.79948 ²⁸	99.9
C ₄ H ₉ OH	74.12	0.80578 ²⁸	99.9
C ₅ H ₁₁ OH	88.15	0.81096 ²⁸	99.9
C ₄ E ₁ *	118.176	0.89677 ²⁹	99.8
Acetona	58.08	0.96700 ²⁹	99.9
nC ₈	114.23	0.698658 ²⁹	99.9
H ₂ O**	18.01528	0.997047 ²⁹	destilada
react.K-F			

* 2-Butoxietanol: H(CH₂)₄(OCH₂CH₂)OH.

** Se hizo una prueba cualitativa con AgNO₃, para corroborar si el agua tenía cloruros, obteniéndose un resultado negativo.

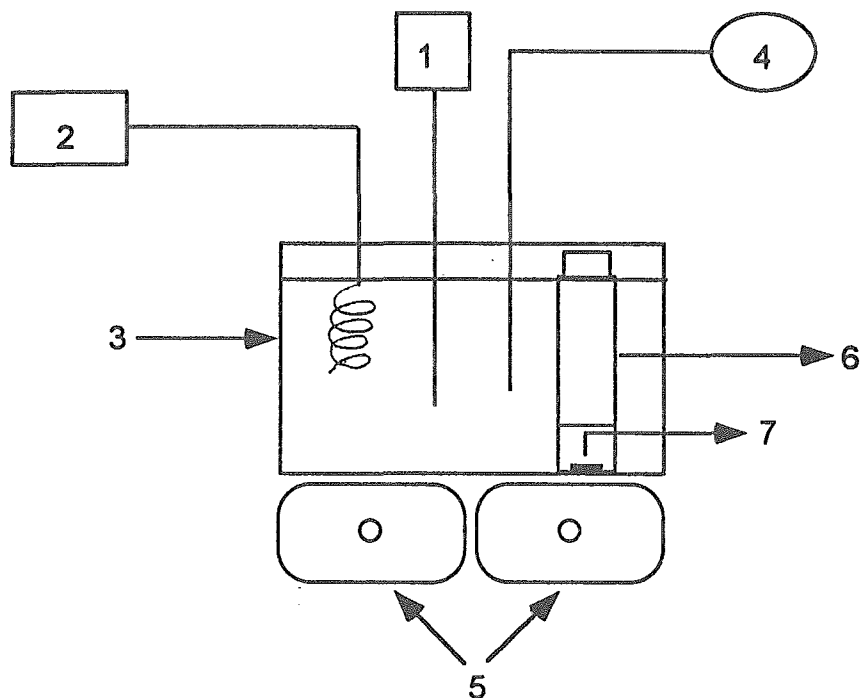
2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.2.1. Preparación de disoluciones.

Todas las disoluciones se prepararon por peso, en el caso de las disoluciones utilizadas en la determinación de los diagramas de fases, se adicionó una mayor cantidad de anfifilo a las mezclas preparadas originalmente, con el fin de tener un mayor número de puntos en el "cuerpo del pescado" sin tener que utilizar una mayor cantidad de reactivos. Para ello se empleó una balanza analítica marca Mettler, modelo AT-250, con precisión de ± 0.0001 g.

2.2.2. Determinación de diagramas de fases ternarios y cuaternarios.

La determinación de los diagramas de fases se hizo por observación directa, utilizando el equipo que se muestra en la figura 2.1.



1. Unidad de calentamiento Haake E52.
2. Circulador Cole-Parmer mod. 1268-14.
3. Baño de temperatura de vidrio.
4. Termómetro mod. F-250 de Automatic System Laboratories.
5. Parrillas de calentamiento.
6. Probetas graduadas de 25mL con tapón.
7. Agitadores pequeños.

Figura 2. 1.

El control de temperatura para el baño en el que estaban inmersas las disoluciones se manipulaba para controlar la temperatura de todo el sistema. Mientras que las disoluciones dentro del baño estaban en agitación constante, la temperatura del sistema se incrementaba de cinco en cinco grados Celsius, parando la agitación entre cada intervalo de temperatura para ver el número de fases presentes.

Una vez que se detectaba un cambio de fase, se disminuía ó aumentaba la temperatura de dos grados en dos grados y luego en décimas de grado, hasta tener la temperatura exacta de transición de fase. Todas las determinaciones fueron visuales y el tiempo que se dejaba estabilizar el sistema una vez que se paraba la agitación era de aproximadamente uno ó dos minutos, dependiendo de la rapidez con que se separaran las fases. Con el fin de tener concentraciones intermedias se adicionaba más C_4E_1 a cada probeta y se repetía el procedimiento descrito anteriormente. La incertidumbre en estas mediciones es de $\pm 0.1^\circ C$.

2.2.3. Medición de densidad y cálculo del volumen molar aparente.

La densidad se midió con un densímetro de celda vibratoria SODEV, modelo 03D. El funcionamiento de este densímetro está basado en las propiedades de un oscilador mecánico. La frecuencia de vibración de una celda, que consiste en un tubo de acero inoxidable sujeto en un extremo, está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia de este tubo oscilante depende de la densidad del fluido que contiene, según la ecuación:³⁰

$$\rho = A + B\tau^2 \quad 2.1.$$

donde A y B son constantes y τ es el periodo de vibración (inverso de la frecuencia). La medición de densidades es relativa y se necesitan dos líquidos de densidad conocida como referencias para calcular las constantes A y B de la ecuación 2.1. En este trabajo los líquidos de referencia fueron el n-octano y el H₂O, cuyos valores de densidad aparecen en la tabla 2.1. de este capítulo. La precisión del densímetro utilizado es de $5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$. Todas las mediciones de densidad fueron hechas de modo estático (la solución no fluye), debido a que los volúmenes de fase que se tenían eran muy reducidos. Con el fin de muestrear una sola fase de cada solución y evitar así errores por contaminación entre fases, se prepararon por triplicado las mezclas para el caso de disoluciones con tres fases y por duplicado para el caso de sistemas con dos fases en probetas de 25 ml. Estas disoluciones se dejaron durante 36 h³¹, en un baño de temperatura a 25°C y posteriormente de cada una de ellas se muestreó una fase, este tiempo es mayor al tiempo que se encontró necesario, para que la densidad de las muestras no fluctuara. Cuando la fase que se muestrea es la inferior, lo recomendable es formar una burbuja de aire en la punta de la aguja de la jeringa e introducir la aguja lo más rápido posible, una vez que se está en la fase deseada se introducen lentamente dos burbujas más de aire y por último se muestrea aproximadamente 1cm³ de líquido (con 0.7 cm³ de líquido en mediciones estáticas es suficiente). Dado los problemas técnicos involucrados en el muestreo de fases, es difícil obtener valores reproducibles en la determinación de las densidades.

El volumen molar aparente (ϕ_v) se calculó de los datos de densidad y de fracción molar mediante la ecuación:

$$\phi_v^D = \frac{V^{\text{soln}} - x^* V^*}{x^D} \quad 2.2.$$

$$V^{\text{soln}} = M^{\text{soln}} / \rho^{\text{cuat}}.$$

$$M^{\text{soln}} = x_A M_A + x_B M_B + x_C M_C + x_D M_D.$$

$$x^* = x_A + x_B + x_C ; x_D + x^* = 1.$$

$$V^* = M^* / \rho^{\text{ter}}$$

$$M^* = x_A' M_A + x_B' M_B + x_C' M_C ; x_A' + x_B' + x_C' = 1.$$

2. 3.

con A= H₂O, B= nC₈, C= C₄E₁, D= C₃H₇OH y donde ρ^{ter} es la densidad de una disolución ternaria a las composiciones x_A' , x_B' , x_C' , estas fracciones molares x_i' se obtienen despreciando x_4 en la solución cuaternaria.

Las concentraciones de B, C y D se determinaron utilizando un cromatógrafo de gases de ionización de flama y para determinar la de A fue necesario hacer titulaciones con un equipo Karl-Fischer. Una vez teniendo estas concentraciones se calcularon las fracciones molares de cada componente en cada fase. Se estima que el error en el volumen molar aparente es de $\pm 0.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

2.2.4. Determinación de la concentración de cada componente en cada fase mediante cromatografía de gases.

En un sistema multifase se reparten los distintos componentes en cada fase en proporciones diferentes. Para conocer su concentración en cada fase, fue necesario recurrir a la cromatografía de gases, la cual es necesaria para calcular el volumen molar aparente del alcohol usando la ecuación 2.2.

Se utilizó un cromatógrafo de ionización de flama mod. 5890 y las condiciones de trabajo empleadas fueron las siguientes:

Temperatura inicial= 80°C.

Temperatura final= 240°C.

Tiempo inicial= 1 minuto.

Tiempo final= 2 minutos.

Velocidad de calentamiento de la columna= 20°C/min.

Temperatura del inyector= 240°C.

Temperatura del detector= 240°C.

Presión de la columna= 50kPa.

Columna capilar de 30m y 0.32 mm de diámetro interno, recubierta con silica.

Atenuación=3.

Velocidad del papel= 0.5 cm/min.

En el siguiente esquema se muestra el esquema de un detector de ionización de flama.³²

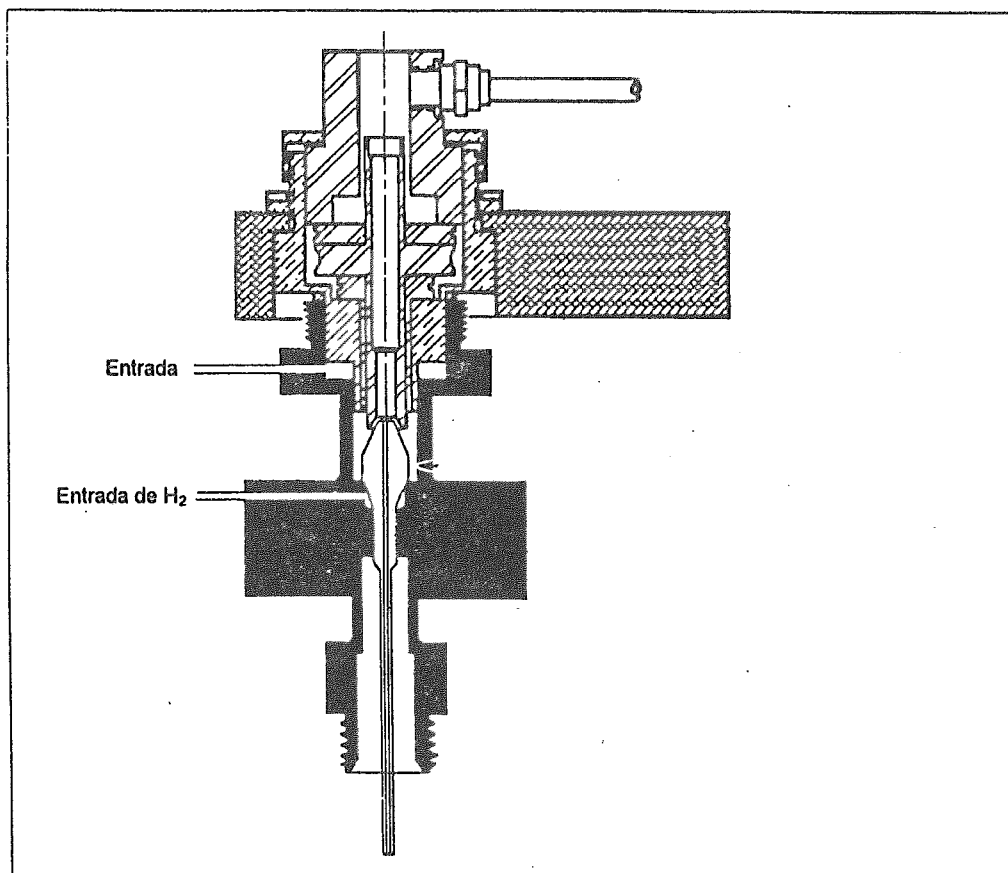


Figura 2. 2. Esquema de un detector de ionización de flama.

Consiste en una flama de hidrógeno quemándose en un exceso de aire y rodeada por un campo electrostático. El efluente de la columna entra a la base del quemador a través de un filtro milipore y se mezcla con el hidrógeno. Los compuestos orgánicos que salen de la columna se queman. Durante la combustión se forman fragmentos iónicos y electrones libres; éstos se colectan produciendo una corriente eléctrica proporcional a la velocidad de entrada de la muestra a la flama.³³ Este detector sólo responde a átomos de carbono oxidables y la respuesta es proporcional al número de carbonos en el o los componentes de la muestra; no es sensible al agua, por lo que para determinar la concentración de agua en cada fase fue necesario utilizar otro método analítico (Karl-Fischer).

Para tener cromatogramas con una línea base estable es necesario hacer una compensación; para ello, a las condiciones de trabajo seleccionadas se hace una corrida con el disolvente empleado en la dilución de las muestras (acetona) y posteriormente antes de analizar las muestras a la señal que da el equipo se le resta esta compensación.

Con el fin de realizar un menor número de inyecciones por muestra se utilizó un estándar interno. La elección del estándar se hace de acuerdo a los componentes que contiene la muestra; las características que se buscan en el estándar interno es que el tiempo de retención se encuentre en un punto

intermedio al de los componentes del problema, que no contenga impurezas que puedan contribuir al área de los componentes originales y por último que el área del estándar se encuentre en una proporción intermedia al valor del área de los componentes de la muestra. En este caso el estándar interno utilizado fue una solución de butanol en acetona con una concentración de $100\mu\text{l}/\text{cm}^3$.

Las disoluciones a las que se les determinó la concentración se prepararon por pesada, se agitaron muy bien utilizando un mezclador (vórtex) y se dejaron en reposo durante 36 horas. Posteriormente de cada fase se tomaron $10\mu\text{l}$ que se aforaron con acetona en un matraz de 1mL que contenía $30\mu\text{l}$ de estándar interno. De esta disolución diluída se tomó $1\mu\text{l}$ con una jeringa de $10\mu\text{l}$ y se inyectó al cromatógrafo junto con $1\mu\text{l}$ de aire.

Conforme se analizan las muestras se analizan también disoluciones patrón que contienen tanto al estándar interno como al propanol, al octano y al 2-butoxietanol en concentraciones conocidas. Esto se hace con el fin de tener una curva de calibración de cada componente, para de ahí obtener los parámetros que permiten determinar la concentración de cada componente en la disolución, como se indica mediante las siguientes ecuaciones:

$$m = F_r = \frac{F_x}{F_{e.i.}} = \frac{A_x * C_{e.i.}}{C_x * A_{e.i.}} \quad 2.4$$

donde F_r es el factor de respuesta del sistema, A_x es el área que se obtiene en el cromatograma, $C_{e.i.}$ es la concentración del estándar interno y $A_{e.i.}$ es el área del estándar interno, C_x es el valor que se quiere determinar. Por lo tanto, C_x queda expresada como:

$$C_x = \left(\frac{A_x - a}{A_{e.i.}} \right) * \frac{1}{m} \quad 2.5.$$

De una gráfica de $A_x/A_{e.i.} = A_x/A_{e.i.}(C_{x\text{conocida}})$ se obtiene el valor de m . $C_{x\text{conocida}}$ corresponde a las concentraciones conocidas utilizadas para preparar cada disolución patrón.

2.2.5. Determinación de la concentración de agua en cada fase por el método de Karl-Fischer.

La determinación de la concentración de H_2O se hizo con un equipo Karl-Fischer modelo KF701, Metrohm que usa como titulante reactivo Karl-Fischer. La reacción que ocurre es una oxidación que se determina polarográficamente mediante el uso de un electrodo de platino. La ecuación mediante la que se determina el contenido de agua en la referencia 29 es la siguiente:³⁴

$$\%w\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{volumenRKF} * \text{titulo} * \text{factor}}{\text{tamañoMuestra} * \text{divisor}} \quad 2.6.$$

Para determinar el título del reactivo se realizó una calibración con H₂O destilada, obteniéndose un valor de 5.0665mg/mL. El factor y el divisor utilizado depende de las unidades en que quiera expresarse el contenido de agua, para por ciento en peso los valores del factor y del divisor son de 0.1 y 1 respectivamente.

Fue necesario en este experimento preparar por triplicado y duplicado las disoluciones en el caso de tres y dos fases, con el fin de muestrear solo una fase de cada probeta. Al igual que en los experimentos de densidad y cromatografía las disoluciones se dejaron 36 horas inmersas en un baño a temperatura constante. El muestreo se hizo utilizando una jeringa de 1 mL, cada determinación de contenido de agua se hizo por triplicado en cada fase.

Es importante verificar que al momento de determinar el contenido de agua para cada muestra, el tubo por el que se inyecta el reactivo a la celda esté efectivamente lleno de reactivo y no de muestra, ya que esto contribuye a un error en la determinación del contenido de agua.

Una vez que se tuvo la concentración de cada componente en cada fase mediante las dos técnicas descritas, se obtuvieron las fracciones molares respectivas de la siguiente forma:

$$C_A + C_B + C_C + C_D = C_t$$

$$C_A/C_t = x_A$$

$$C_B/C_t = x_B$$

$$C_C/C_t = x_C$$

$$C_D/C_t = x_D$$

2. 7.

Todos los datos experimentales se encuentran listados en el Apéndice A.

²⁸ CDATA, Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering. Department of Physical Chemistry, Prague Institute of Chemical Technology, 1991. Distributed by FIZ Chemie GmbH, Berlin.

²⁹ Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. Organic solvents properties and methods of purification. Techniques of chemistry. Vol. II, 4a de. De. Wiley Interscience, New York (1986).

³⁰ Instruction manual densimeter SODEV mod. 03D.

³¹ M. Aratono, F. Nagoya, et al. Journal of Colloid and Interface Science. 165 (1994) 296-300.

³² Manual del cromatógrafo de gases HP 5890.

³³ Willard, M. Métodos instrumentales de análisis. CECSA. México. 1978.

³⁴ Instructions for use 701 KF Titrino. Metrohm. Suiza, p. 10.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3.1. Diagrama de fases del sistema ternario $C_4E_1+(H_2O+nC_8)$.

En la figura 3.1. se muestra el diagrama de fases del sistema ternario $C_4E_1+(H_2O+nC_8)$ a $25^\circ C$, obtenido por Kilpatrick y Scriven.³⁵ C_4E_1 representa al anfifilo 2-butoxietanol y nC_8 al n-octano. Por la orientación de las líneas de unión, se puede deducir que las fases que se encuentran en equilibrio a la temperatura mencionada dentro de la región de dos fases son una microemulsión rica en hidrocarburo y una fase rica en agua. El que haya sólo dos fases presentes se debe al resultado de la transposición de los diagramas de fases binarios. En las figuras 3.2. y 3.3. se muestran los diagramas binarios de las mezclas $C_4E_1+H_2O$ ³⁶ y $C_8H_{18}+H_2O$ ³⁷ respectivamente. El diagrama de fases binario $C_4E_1+nC_8$ no se muestra debido a que no está informado en la literatura.

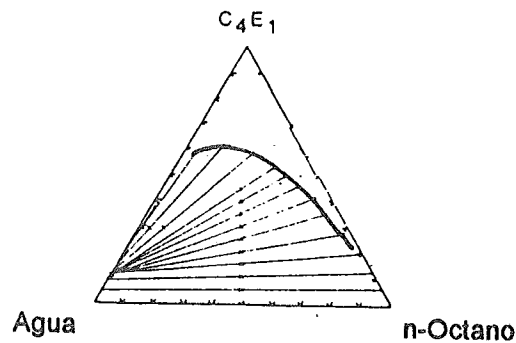


Figura 3. 1.³⁰ Diagrama de fases del sistema ternario $C_4E_1+(H_2O+nC_8)$.

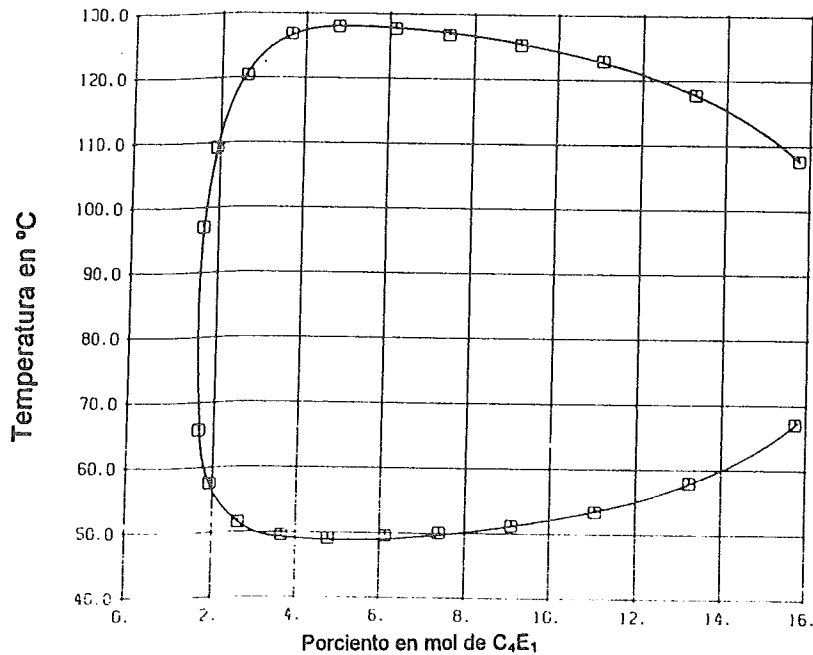
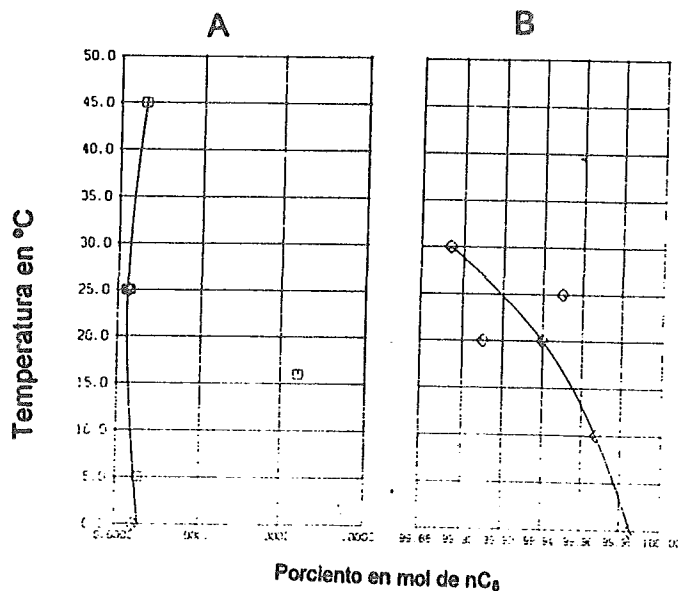


Figura 3. 2. Diagrama de fases del sistema binario $C_4E_1+H_2O$.



A= Baja concentración de nC₈, B= alta concentración de nC₈.

Figura 3. 3. Diagrama de fases del sistema binario C₈H₁₈+H₂O.

En la figura 3.4. se muestra el diagrama de fases del sistema ternario C₄E₁+(H₂O+nC₈) determinado por Trejo³⁸ y Kahlweit³⁹ y corroborado en este trabajo, este tipo de diagrama resulta práctico para visualizar el comportamiento de fases con respecto a la temperatura. En esta representación se mantiene fija la relación de dos de los componentes ($\alpha=50$) y se modifica sólo la concentración del anfifilo. El diagrama de fases tipo pescado del sistema ternario C₄E₁+(H₂O+nC₈) tiene una T_s=24°C, T_i=13°C, \bar{T} =21°C y $\bar{\gamma}$ =50.3% w de C₄E₁. Para este caso T_i<T_s<T_p.

Diagrama de fases tipo pescado del sistema ternario
C₄E₁+(H₂O+nC₈).

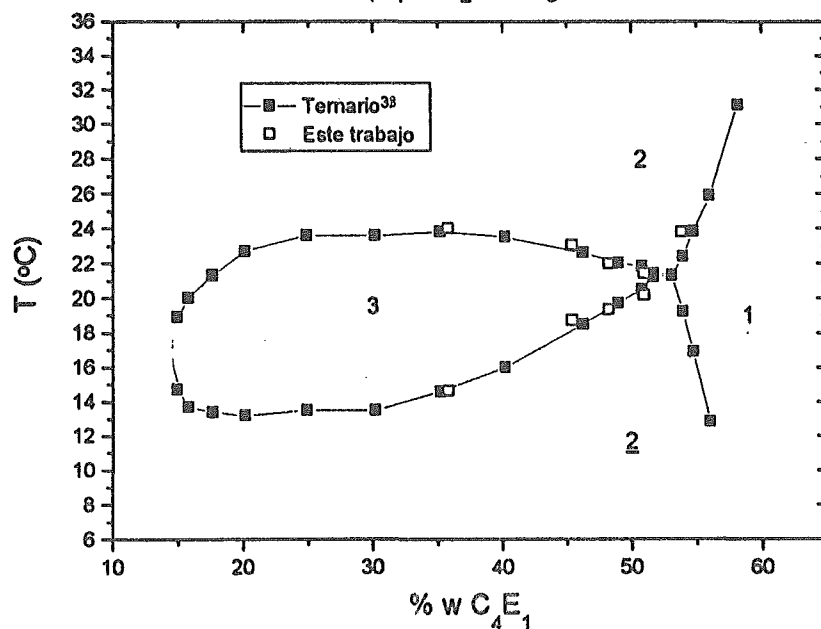


Figura 3. 4. ^{38,39}.

Las regiones marcadas como 1, $\bar{2}$, 3, $\bar{2}$ representan una microemulsión en una fase, una microemulsión rica en hidrocarburo en equilibrio con una fase rica en agua, una microemulsión rica tanto en hidrocarburo como en agua y una microemulsión rica en agua en equilibrio con una fase orgánica, respectivamente.

3.2. Diagramas de fases de sistemas cuaternarios $C_4E_1+(xH_2O+nC_8+yC_1H_{2i+1}OH)$.

A presión constante, un sistema cuaternario en una fase tiene cuatro variables independientes, la temperatura y tres de las composiciones. Para representar el comportamiento de fases de este sistema en un espacio tridimensional, es necesario mantener una de las variables independientes constantes; esta podría ser la temperatura o bien se podrían combinar dos de los componentes en una relación fija y considerarlos como un "pseudocomponente". Esta segunda opción fue la seleccionada en este trabajo.

Los diagramas representados en las figuras 3.5. a la 3.7. corresponden al plano perpendicular del diagrama pseudoternario A^*+B+C a $\alpha=50$ (la relación $B/(A^*+B)=50$) en función de la temperatura; A^* es la mezcla binaria $xH_2O:yC_1H_{2i+1}OH$, B es el nC_8 y C es el C_4E_1 . La variable que se modificó a través del intervalo de concentración fue el porcentaje en peso del C_4E_1 (% w $C_4E_1=\gamma=C/(A^*+B+C)$).

En la figura 3.5. se ve el efecto de adicionar metanol al sistema ternario $C_4E_1+(H_2O+nC_8)$. Este alcohol es más soluble en A que en B, por lo tanto es de esperar que el efecto del alcohol repercuta directamente sobre T_β (la temperatura del punto crítico inferior de solubilidad del sistema binario A-C). Efectivamente, conforme se adiciona más CH_3OH , se incrementa la temperatura a la que se hace visible la tercera fase. El efecto sobre $\bar{\gamma}$ (la concentración a la que se disuelve la misma cantidad de alcano y agua en la microemulsión) es más notable al incrementar el contenido de metanol en la mezcla binaria A^* . Sólo se muestran los diagramas para las relaciones $xH_2O=0.95, 0.9, ynC_8=0.05, 0.1$ porque para el sistema con $x=0.85$ y $y=0.15$ sólo se pudieron determinar las temperaturas inferiores, debido a que antes de que se alcancen las temperaturas que delimitan la línea superior del "cuerpo del pescado" las mezclas comienzan a evaporarse.

En la figura 3.6. se muestran los diagramas tipo pescado para el caso del propanol (C_3H_7OH); vemos que el efecto sobre T_β es menor que en el caso descrito anteriormente, ya que la \bar{T} se desplaza a mayores temperaturas pero de una forma menos drástica. El efecto de este alcohol sobre la eficiencia del C_4E_1 también en este caso es mayor conforme se incrementa la concentración de alcohol en la mezcla binaria A^* .

En la figura 3.7. se muestran los diagramas para el n-pentanol ($C_5H_{11}OH$). El efecto de este alcohol es el contrario al observado en el metanol y propanol. Esto se debe a que la solubilidad del alcohol ahora es mayor en B que en A, por tanto el diagrama de fases binario B-C es el que ahora juega un papel

determinante en el comportamiento del sistema ternario. La temperatura a la que la zona de tres fases se observa disminuye a mayor contenido de alcohol en la mezcla binaria A*, por lo que podría pensarse que el alcohol esta actuando directamente sobre la temperatura del punto crítico superior de solubilidad de este sistema, en caso de que este exista, porque como ya se mencionó el sistema binario B-C no se ha determinado aún experimentalmente. En este caso el valor de $\bar{\gamma}$ se desplaza hacia un valor menor, esto es, la eficiencia del tensoactivo aumenta.

Diagramas de fases tipo pescado.

Sistema ternario: $C_4E_1 + (H_2O + nC_8)$.

Sistemas cuaternarios: $C_4E_1 + (xH_2O + nC_8 + yCH_3OH)$.

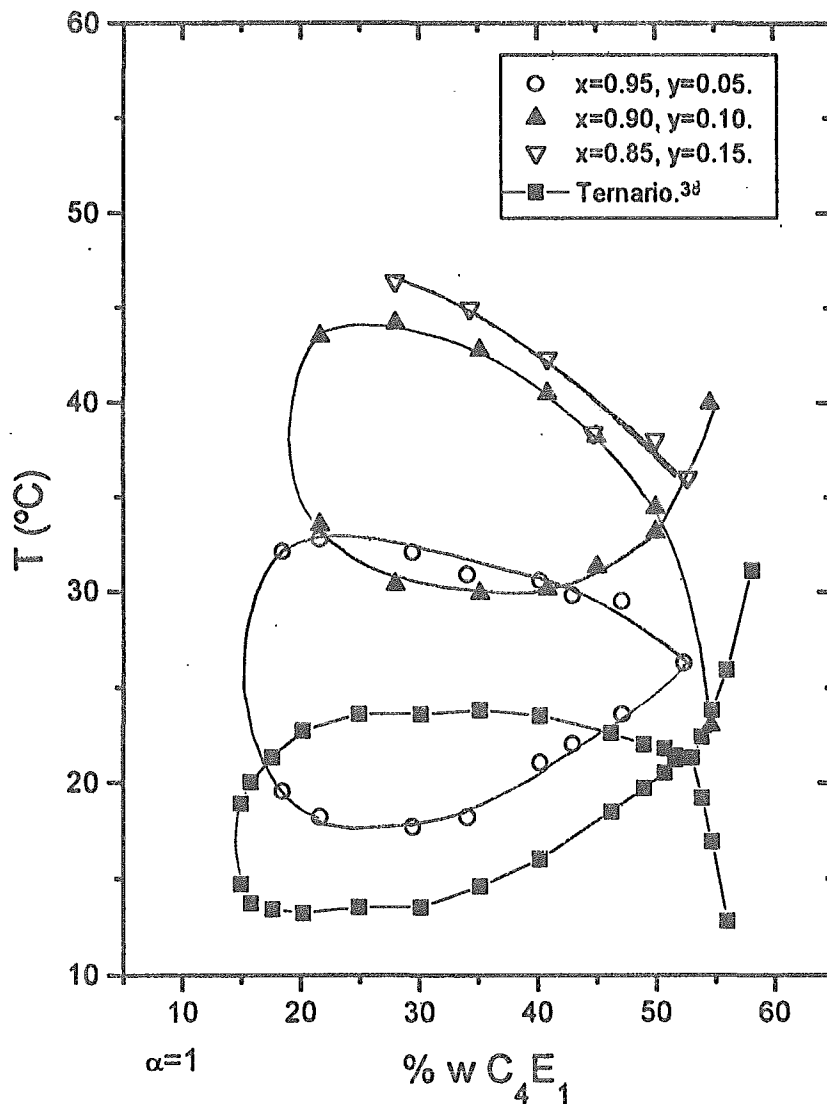


Figura 3. 5.

Diagramas de fases tipo pescado.

Sistema ternario: $C_4E_1 + (H_2O + nC_8)$.

Sistemas cuaternarios: $C_4E_1 + (xH_2O + nC_8 + yC_3H_7OH)$.

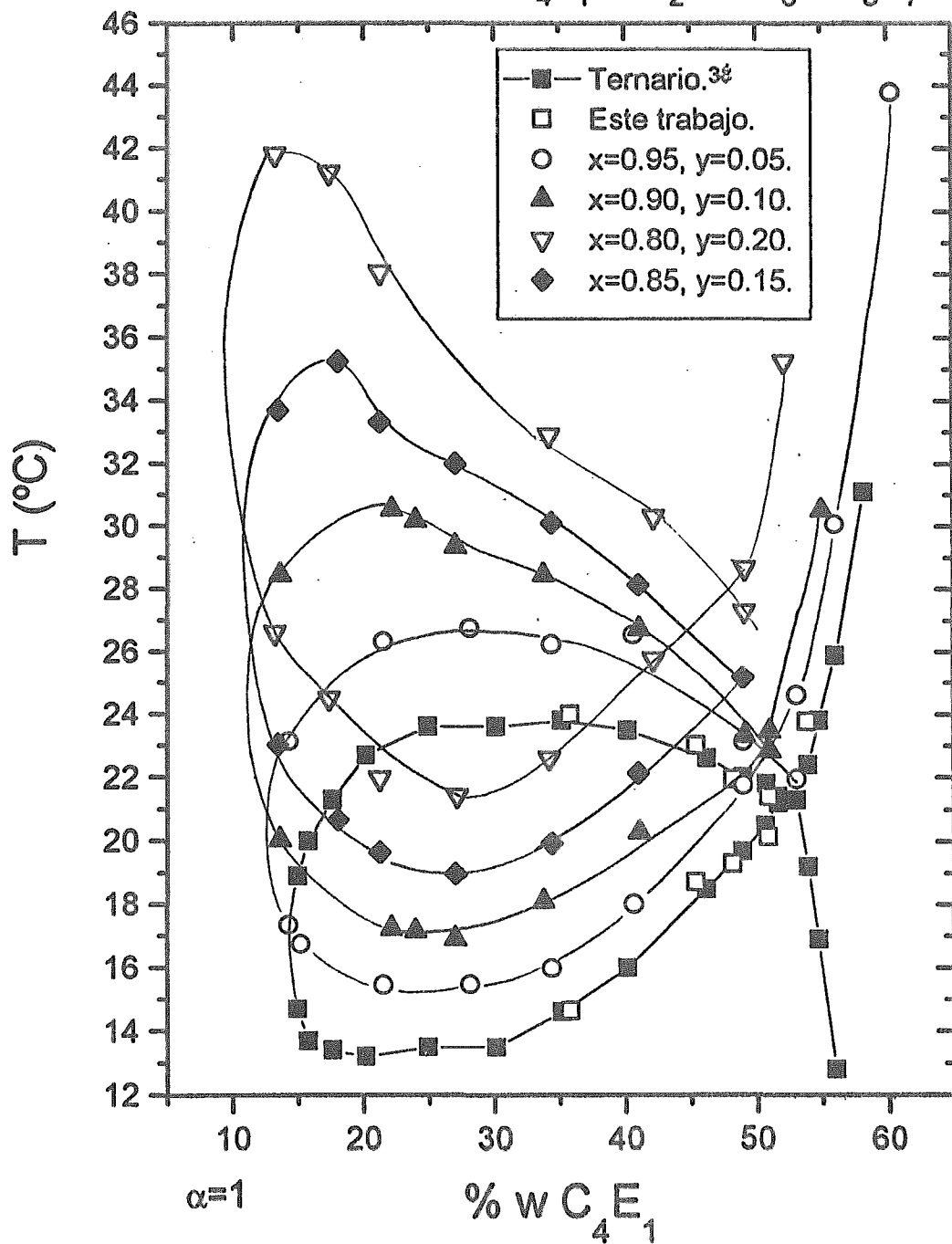


Figura 3. 6.

Diagramas de fases tipo pescado.

Sistema ternario: $C_4E_1 + (H_2O + nC_8)$

Sistemas cuaternarios: $C_4E_1 + (xH_2O + nC_8 + yC_5H_{11}OH)$

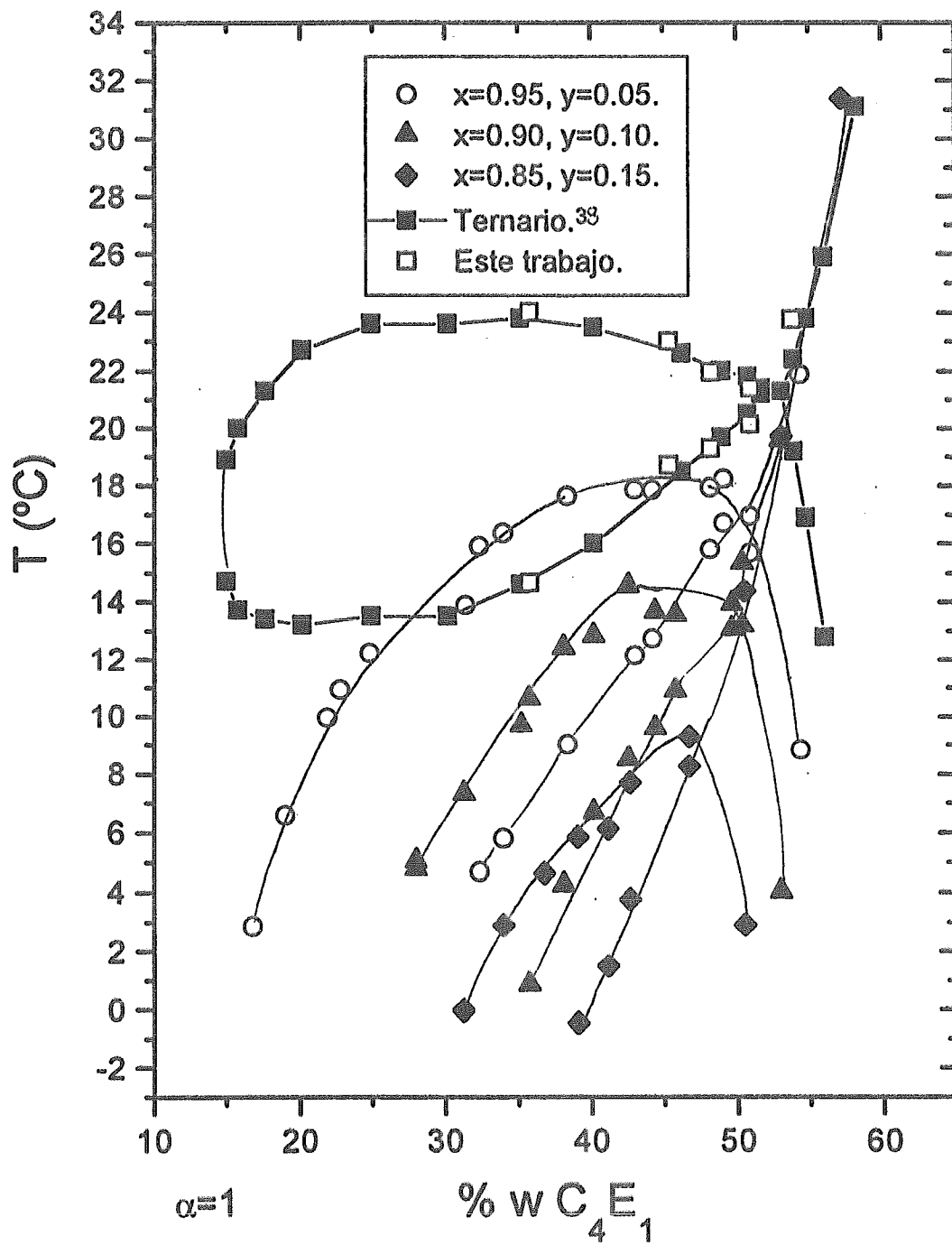


Figura 3. 7.

En la tabla 3.1. se muestra un resumen con las características principales de los diagramas mostrados en las figuras 3.4. a la 3.8.

$yC_iH_{2i+2}OH$	$C_iH_{2i+2}OH$	$T_u(^{\circ}C)$	$T_l(^{\circ}C)$	$\Delta T(^{\circ}C)$	$\bar{T}(^{\circ}C)$	$\bar{\gamma}$
0.05	CH ₃ OH	32.5	18.0	14.5	26.0	52.5
	C ₃ H ₇ OH	26.8	15.2	11.6	22.6	50.5
	C ₅ H ₁₁ OH	18.0	--	--	16.8	49.5
0.10	CH ₃ OH	44.0	30.0	14.0	34.0	50.5
	C ₃ H ₇ OH	30.4	16.9	13.5	23.3	50.0
	C ₅ H ₁₁ OH	14.2	--	--	14.0	49.0
0.15	CH ₃ OH	--	--	--	--	--
	C ₃ H ₇ OH	35.2	19.0	16.2	25.2	49.0
	C ₅ H ₁₁ OH	8.3	--	--	8.3	45.5
0.20	CH ₃ OH	--	--	--	--	--
	C ₃ H ₇ OH	42.0	21.2	20.8	28.0	50.0
	C ₅ H ₁₁ OH	--	--	--	--	--
	Ternario	24.0	13.0	11.0	21.3	53.0

Tabla 3. 1.

En las figuras 3.8. a la 3.10. se muestran gráficas de sistemas cuaternarios $C_4E_1+(xH_2O+nC_8+yC_iH_{2i+1}OH)$ para una misma relación $C_iH_{2i+1}-H_2O$, variando solamente la cadena hidrocarbonada del alcohol ($i=1, 3$ y 5). Mediante estas gráficas es más sencillo visualizar el efecto que tiene el variar la cadena hidrocarbonada y la concentración de cada alcohol sobre el sistema ternario $C_4E_1+(H_2O+nC_8)$. De los valores informados en la tabla 3.1. y de estas gráficas se puede hacer la siguiente generalización: para alcoholes con $i \leq 3$ tanto la \bar{T} como el ancho de la región de tres fases aumenta conforme la cadena hidrocarbonada del alcohol disminuye y conforme la concentración de éste aumenta en la disolución binaria A^* . Para el pentanol ocurre lo contrario conforme se adiciona mayor cantidad de alcohol la \bar{T} y el ancho de la zona de tres fases disminuyen.

Algo más que indican los resultados mostrados en las figuras 3.8 a la 3.10. es que la distribución de un alcohol $C_iH_{2i+1}OH$ entre los componentes A y B de un sistema cuaternario depende del número de carbonos i que el alcohol tenga. Cuando $i \leq 3$ el alcohol es más soluble en agua que en octano. Esto hace al H_2O menos polar, lo cual incrementa la solubilidad del anfifilo, como consecuencia la T_b se incrementa y por lo tanto también la \bar{T} aumenta. Si $i \geq 4$ el alcohol es más soluble en octano que en agua, el efecto es el mismo que se tiene al disminuir el número de carbonos en el hidrocarburo, como consecuencia de ello la T_a baja y la \bar{T} también.⁴⁰

Comparación de diagramas de fases cuaternarios con diferentes $C_i H_{2i+1} OH$, $i=1, 3$ y 5 , $x=0.95$, $y=0.05$.

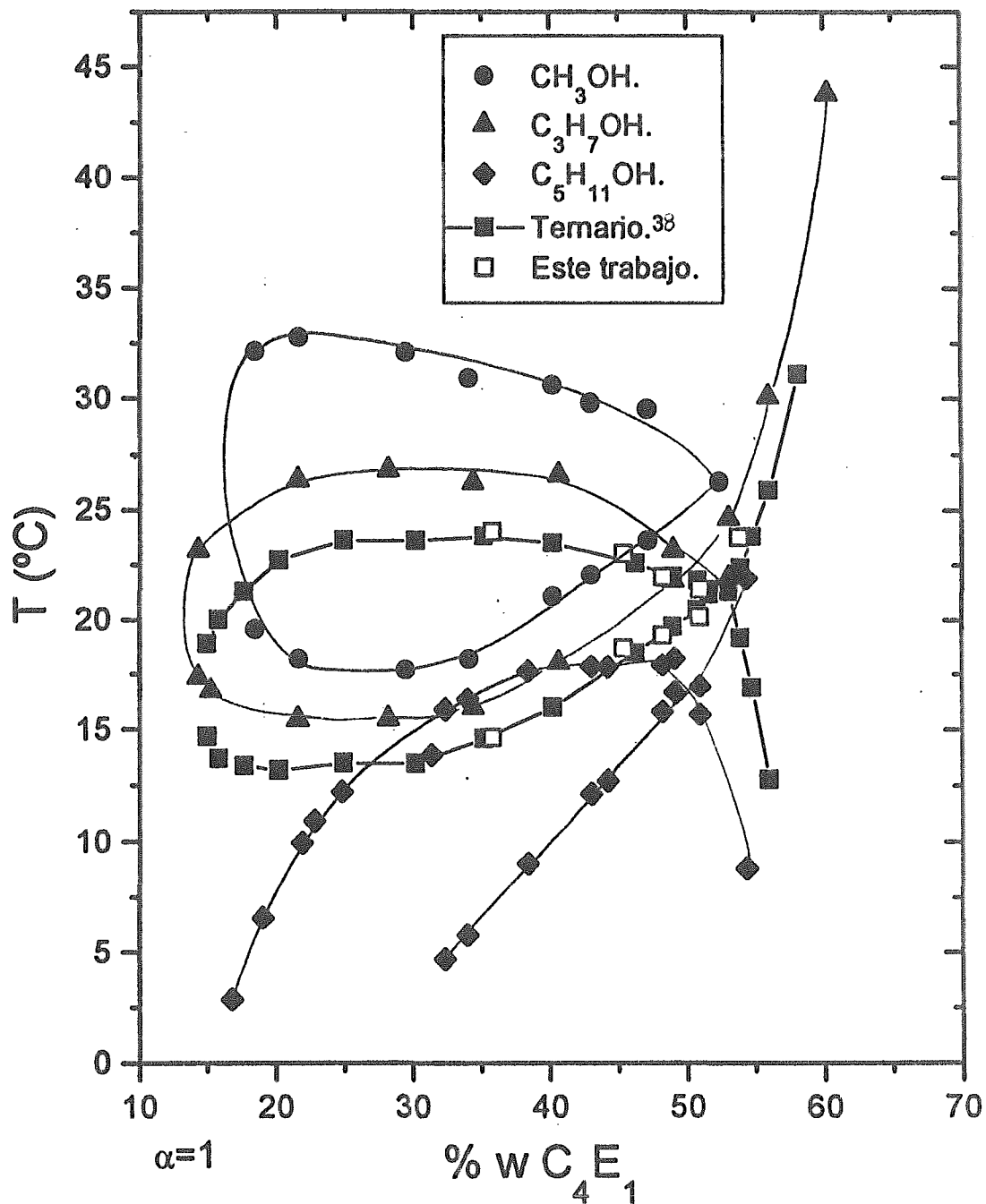


Figura 3. 8.

Comparación de diagramas de fases cuaternarios con diferentes $\text{C}_i\text{H}_{2i+1}\text{OH}$, $i=1, 3$ y 5 , $x=0.9$, $y=0.1$.

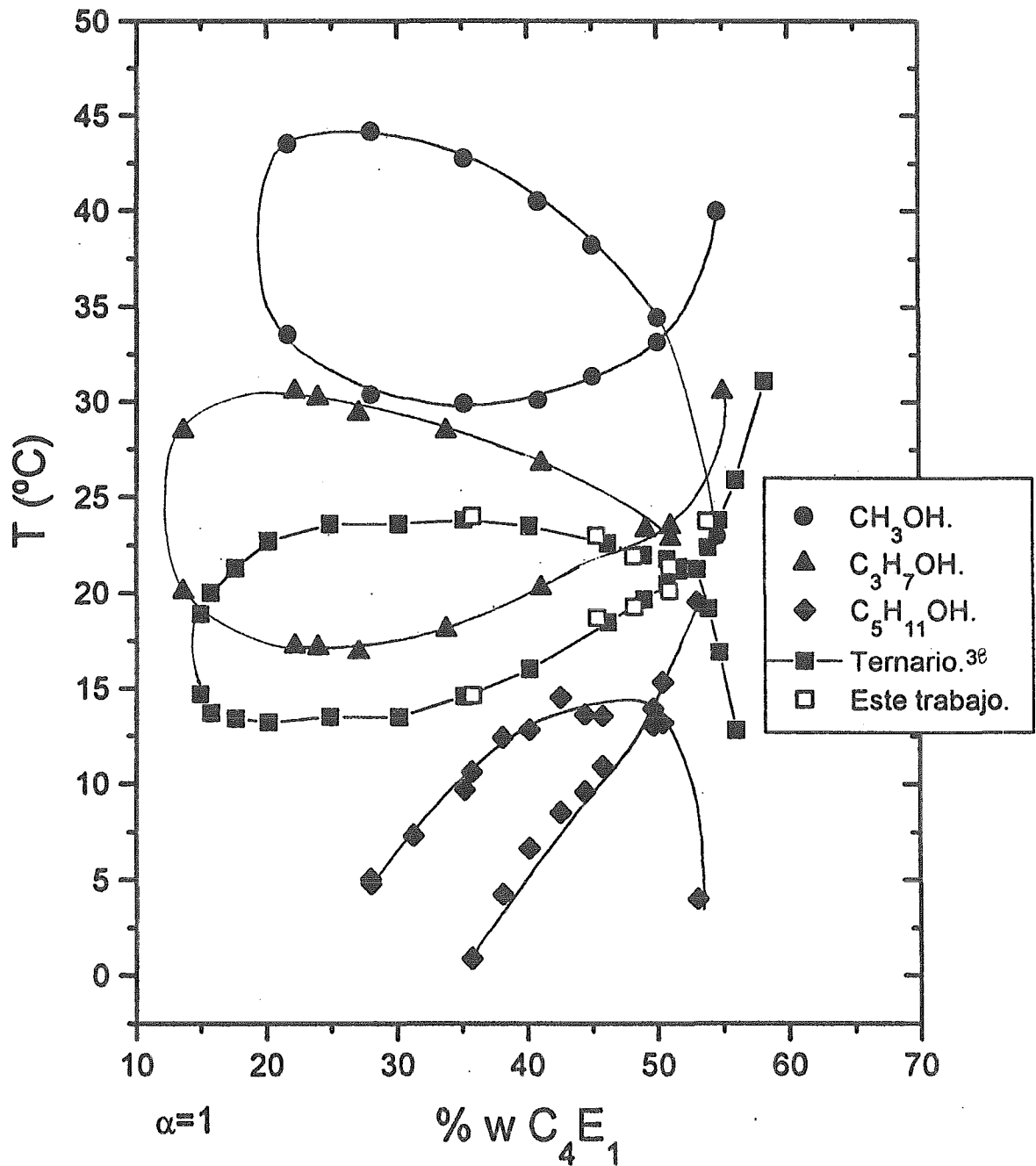


Figura 3. 9

Comparación de diagramas de fases cuaternarios con diferentes $C_iH_{2i+1}OH$, $i=1, 3$ y 5 , $x=0.85$, $y=0.15$.

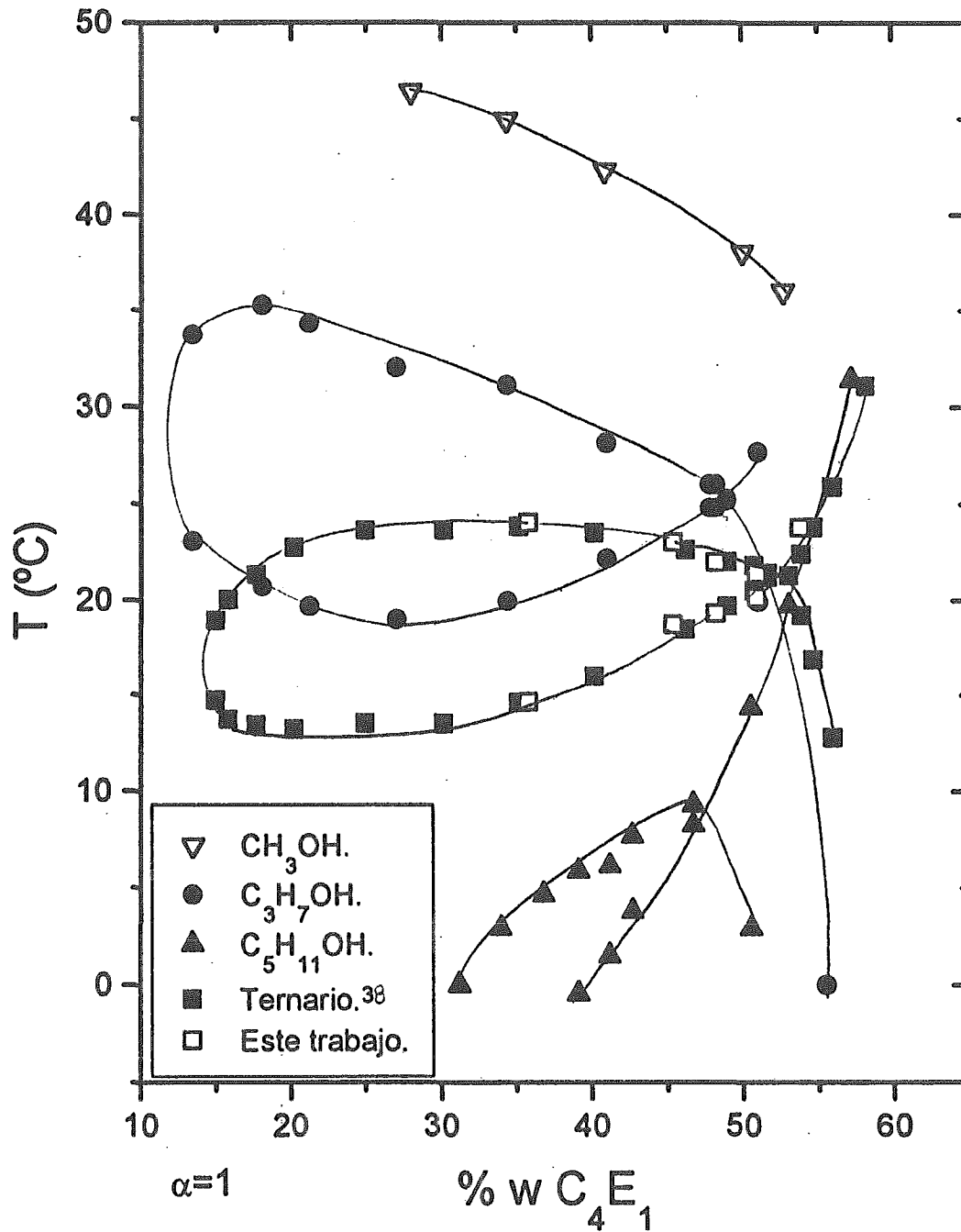


Figura 3. 10.

Entre los sistemas para los que se determinaron los diagramas de fases, con la temperatura como variable independiente, se decidió estudiar el comportamiento del volumen molar aparente del C_3H_7OH en la fase microemulsión del sistema cuaternario $C_4E_1+(0.9H_2O+nC_8+0.1C_3H_7OH)$, a $25^\circ C$. En la figura 3.11. se muestran los diagramas de fases del sistema ternario $C_4E_1+(H_2O+nC_8)$, y del sistema cuaternario seleccionado.

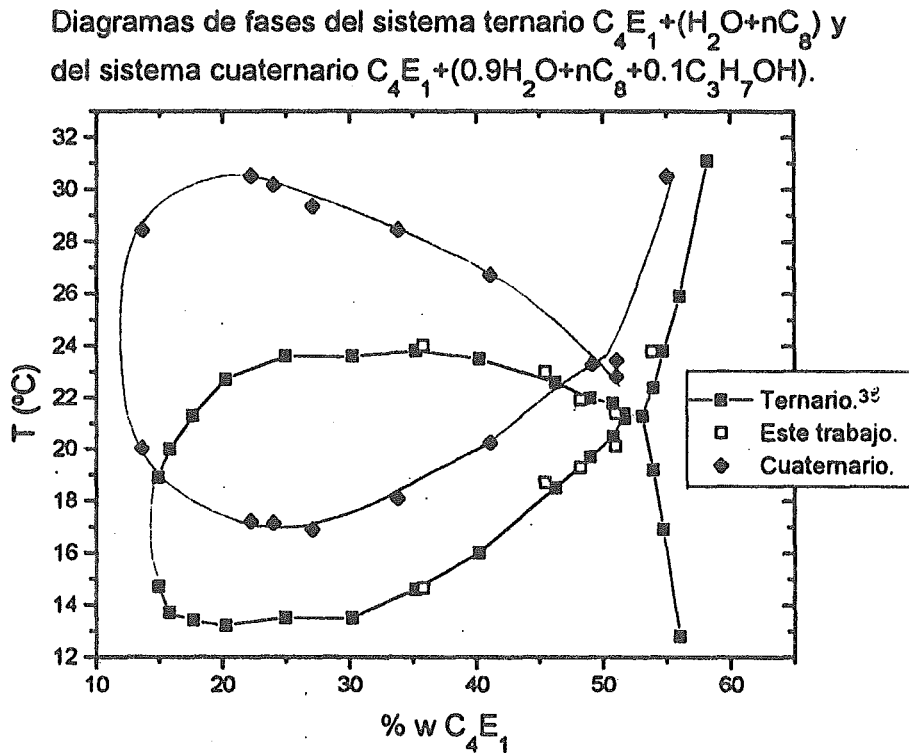


Figura 3. 11.

A continuación se presentan los resultados de las propiedades necesarias para determinar el ϕ_v del C_3H_7OH en la fase microemulsión a través de las regiones de 3, $\bar{2}$ y una fase a $25^\circ C$.

3.3. Densidades de los sistemas cuaternario y ternario a $25^\circ C$.

En la figura 3.12. se muestran las densidades de la fase microemulsión. En la zona de tres fases la densidad de la microemulsión rica en agua e hidrocarburo decrece debido a que cada vez se solubiliza una mayor cantidad de nC_8 proveniente de la fase rica en hidrocarburo, este decremento se observa hasta que desaparece por completo la fase orgánica. En el comienzo de la región $\bar{2}$, se observa un incremento en la densidad de la microemulsión de agua en aceite, debido a que cada vez se incorpora una mayor cantidad de agua proveniente de la fase acuosa hasta que finalmente esta última queda disuelta por completo. El valor de densidad en el que comienza la región de una sola fase ($0.86202g/cm^3$) está por debajo de la densidad del C_4E_1

(0.89677g/cm^3), componente en el que se va enriqueciendo la disolución cuaternaria, por lo que conforme se adiciona una mayor cantidad de anfifilo la densidad aumenta continuamente.

Densidad de la microemulsión en las fases 3, 2 y 1 del sistema cuaternario $\text{C}_4\text{E}_1 + (0.90\text{H}_2\text{O} + n\text{C}_8 + 0.10\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$, a 25°C .

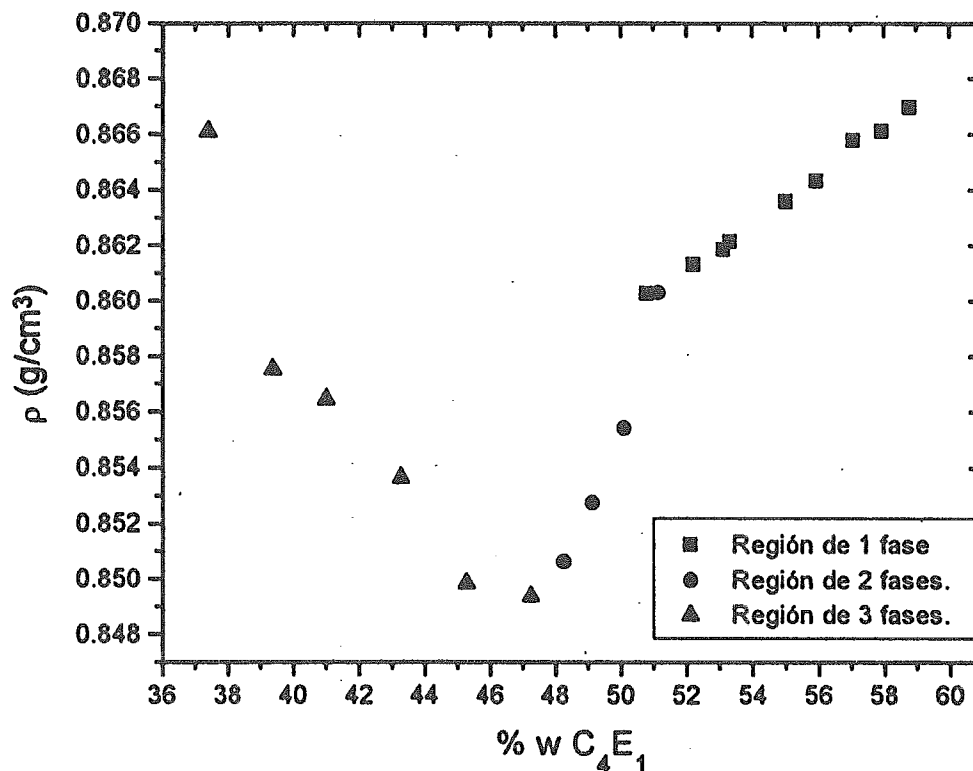


Figura 3. 12.

Adicionalmente, aunque no se usará para calcular el ϕ_v del alcohol en la microemulsión, se determinó también la densidad de las fases orgánica y acuosa en la zona de tres fases. Las densidades de la fase rica en hidrocarburo y de la fase rica en agua se muestran en la figura 3.13. No fue posible determinar una mayor cantidad de puntos debido a que el volumen de las fases es muy pequeño (menor a 1 cm^3 , que es la cantidad necesaria para medir esta propiedad). Para la fase orgánica el valor de la densidad se encuentra por arriba del valor de la densidad del $n\text{C}_8$ (0.89866g/cm^3), debido al C_4E_1 presente ($w_C \approx 0.200-0.229$, de los resultados de cromatografía que se presentan más adelante), también hay $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ y H_2O pero en mucho menor cantidad ($w_D \approx 0.019-0.018$ y $w_A \approx 0.014-0.026$, de los resultados de cromatografía).

Por otro lado el valor de la densidad en la fase acuosa permanece prácticamente constante, esta fase no contiene $n\text{C}_8$ y si pequeñas cantidades de $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ y C_4E_1 del orden de $0.024-0.017$ y de 0.099 (en fracción peso) respectivamente.

Densidad de las fases orgánica y acuosa en la región de 3 fases, sistema cuaternario $C_4E_1 + (0.90H_2O + nC_8 + 0.10C_3H_7OH)$, a $25^\circ C$.

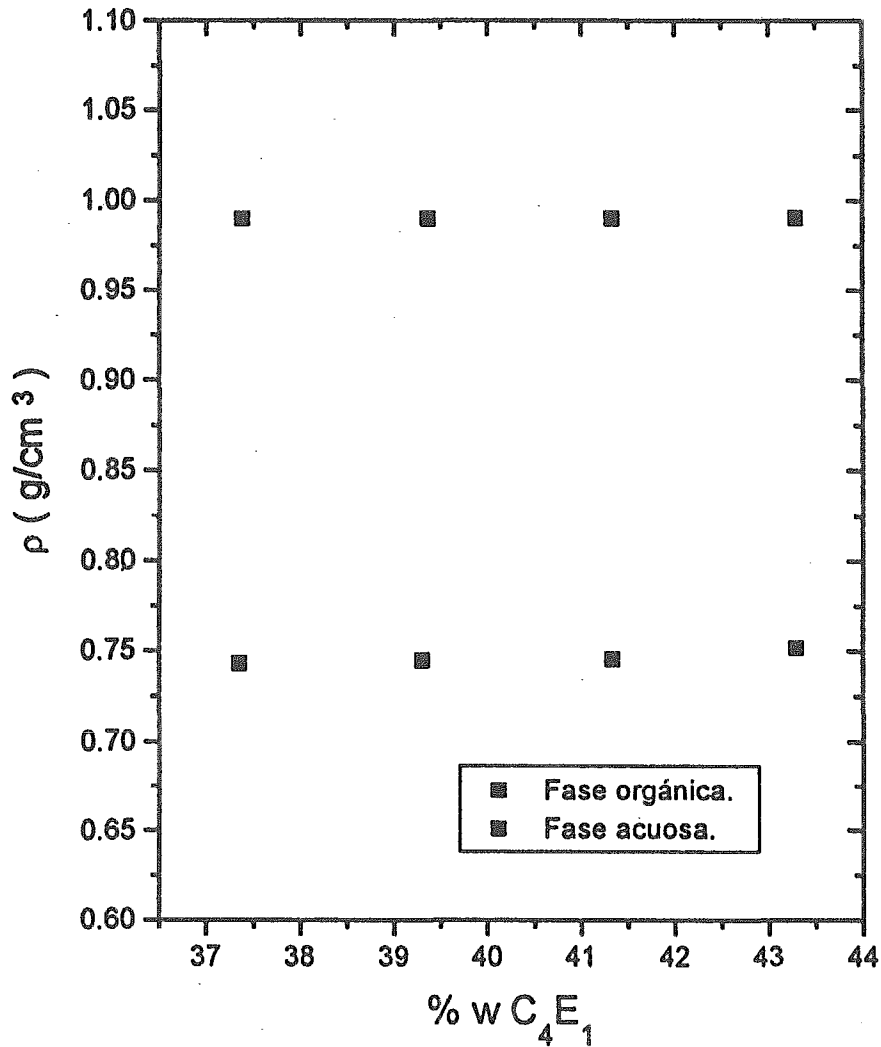


Figura 3. 13.

Para poder calcular el volumen V^* de la ecuación 2.2. y con ello el volumen molar aparente del C_3H_7OH en la microemulsión bicontinua, orgánica y de una fase, se optó medir también la densidad del sistema ternario $C_4E_1 + (H_2O + nC_8)$ a $25^\circ C$ en la zona de una fase (figura 3.15.). De los parámetros obtenidos en esta gráfica se hicieron extrapolaciones para obtener las densidades de las disoluciones a las respectivas x_i' de la ecuación 2.2.

Densidades del sistema ternario $C_4E_1 + (H_2O + nC_8)$,
región de una fase a 25°C.

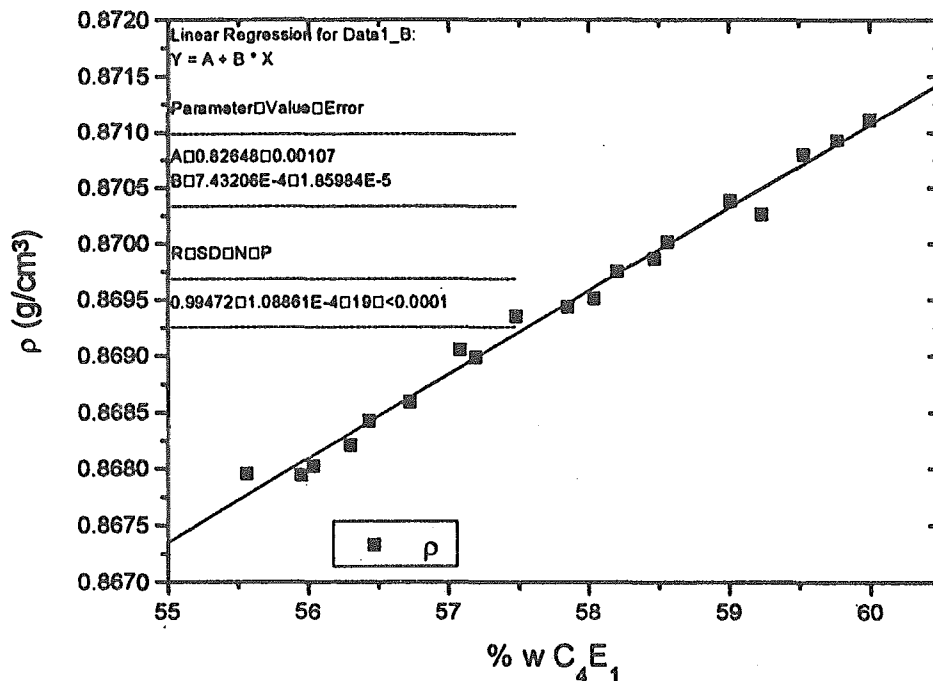


Figura 3. 14.

3.4. Concentración de cada componente en cada fase a 25°C.

En la figura 3.15. se muestra el contenido de agua en la fase microemulsión en las regiones 3 y 2. La forma de la curva de porcentaje en peso de agua en la zona de tres y dos fases es análoga a la de densidad. Esto es congruente puesto que el H_2O es el componente de mayor densidad en la mezcla cuaternaria.

En la figura 3.16. se muestra el contenido de agua en la fase orgánica, éste aumenta conforme se adiciona más anfifilo ($w_A=0.015-0.026$). La cantidad de agua en la fase acuosa es prácticamente constante ($w_A=0.92872$).

La concentración en porcentaje en peso se reexpresó como concentración en g/ml, para tener las mismas unidades que se obtienen de cromatografía para los demás componentes, de la siguiente forma:

$$w_A = m_A / m_{\text{muestra}}$$

$$w_A \rho_{\text{muestra}} = C(\text{g/ml})$$

3. 1.

Las densidades de la muestra fueron interpoladas de las gráficas de densidad para cada fase mostradas anteriormente. Los ajustes a cada curva se encuentran en el Apéndice A.

Determinación del % w de H₂O en la fase microemulsión por el método de Karl-Fisher, sistema cuaternario C₄E₁+(0.9H₂O+nC₈+0.1C₃H₇OH), a 25°C.

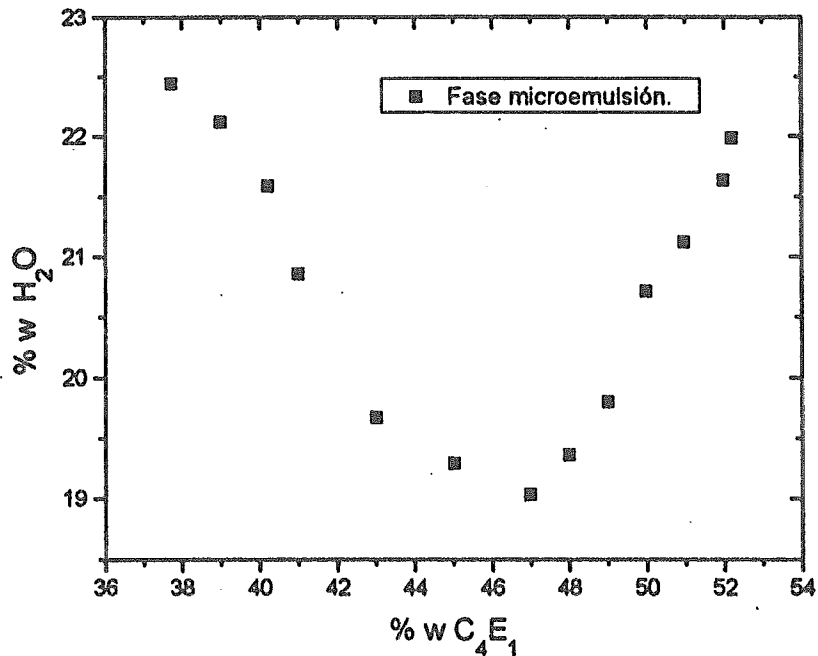


Figura 3. 15.

Determinación del % w de H₂O en la fase orgánica por el método de Karl-Fisher, sistema cuaternario C₄E₁+(0.9H₂O+nC₈+0.1C₃H₇OH) a 25°C.

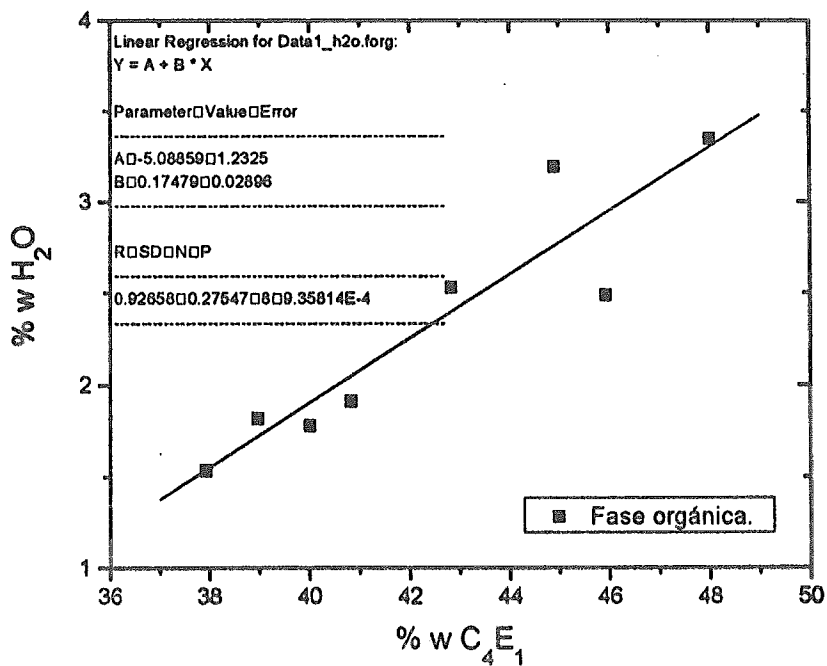
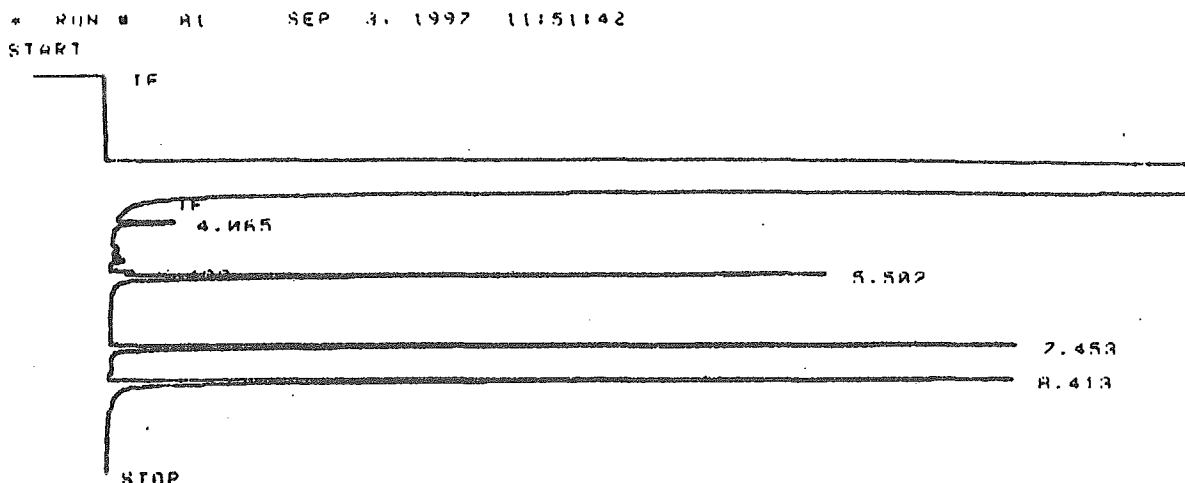


Figura 3. 16.

En la figura 3.17. se muestra un cromatograma típico obtenido para el sistema cuaternario estudiado. El primer pico ancho corresponde al disolvente (acetona) y no está considerado dentro de la integración de áreas de cada componente. A un tiempo de retención de cuatro minutos aparece el pico correspondiente al C_3H_7OH , el pico siguiente corresponde al estándar interno (solución de propanol en acetona), el siguiente al nC_8 y por último aparece el del C_4E_1 . Para cada muestra se obtuvieron al menos dos cromatogramas.



Closing signal file MISIGNAL .BNC

* REPORT

RUN# 01 SEP 3. 1997 11151142

SIGNAL FILE: MISIGNAL.BNC

AREAS

RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
4.065	15377	P0	.073	2.25518
5.430	4993	PV	.059	.73227
5.502	103626	V0	.073	26.93043
7.453	227235	P0	.071	33.32610
8.413	250622	P0	.078	36.75603

TOTAL AREA= 681053

MUL FACTOR=1.0000E+00

Figura 3. 17.

En las figuras 3.18. a 3.20. se muestra la relación de áreas de estándares de concentración conocida con respecto a la del estándar interno ($A_x/A_{s.i.}$), como función de la concentración del componente x en el estándar. Los parámetros de estas gráficas fueron los que se utilizaron para calcular la concentración de cada componente en cada fase, mediante la ecuación 2.5. Una vez conocida la concentración de cada componente en cada fase, se calcularon las fracciones molares utilizando la ecuación 2.7.

Curva patrón para el nC_8 a 25°C.

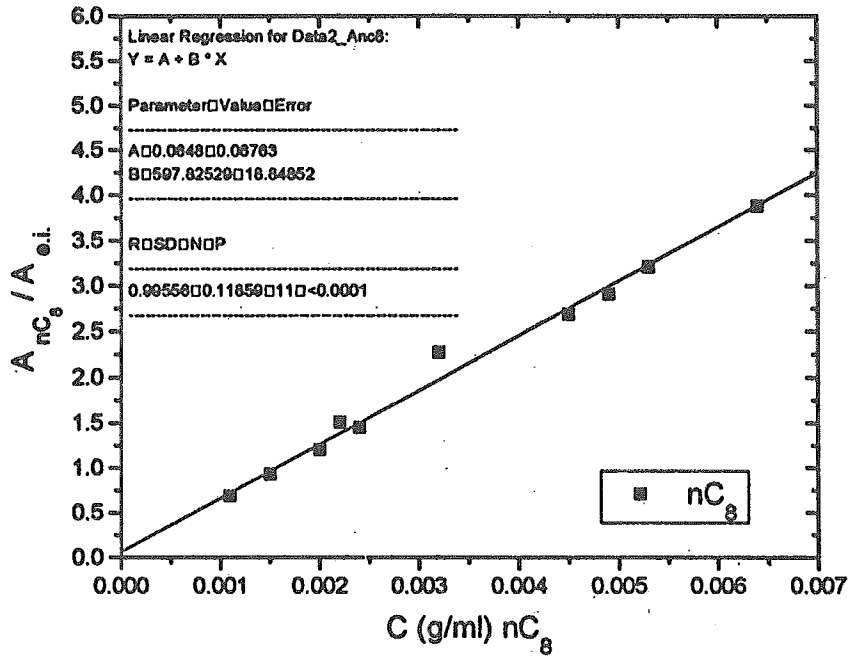


Figura 3. 18.

Curva patrón para el C_4E_1 a 25°C.

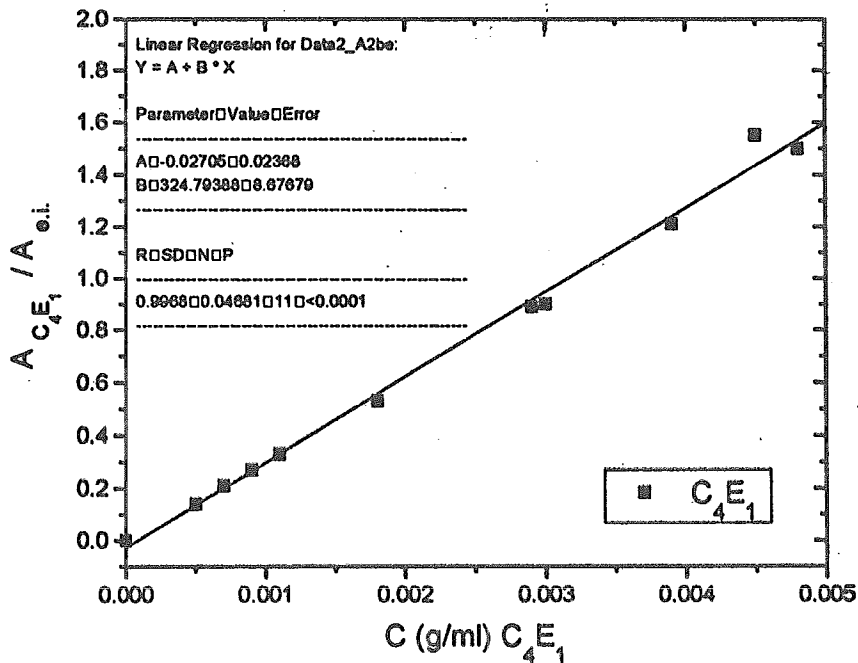


Figura 3. 19.

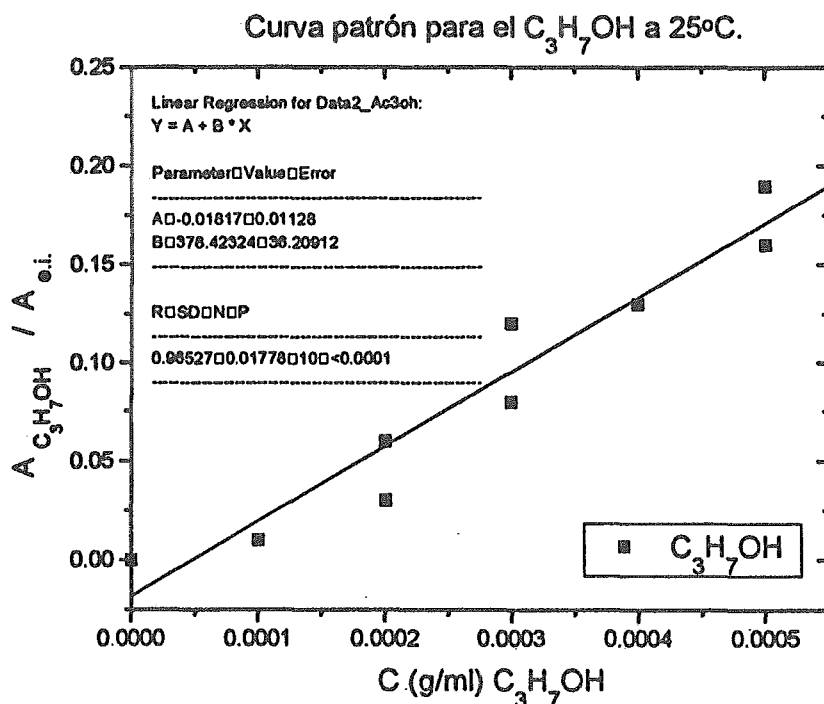


Figura 3. 20.

En la figura 3.21. se muestran las relaciones peso w_A/w_D , w_A/w_C , y w_A/w_B . Como se discutió en la metodología, en la preparación de las muestras se fijaron las relaciones globales $w_A/w_B=1$ y $w_A/w_D=9$. La única relación que muestra un cambio apreciable con respecto a las globales es la del agua/alcohol (w_A/w_D). El cambio más drástico ocurre precisamente en la region $\bar{2}$ en la que termina por solubilizarse la fase acuosa en la microemulsión orgánica. Esto reafirma la idea de que el alcohol está actuando como codisolvente del agua, más que como cotensoactivo.

En las figuras 3.22. y 3.23. se muestran las relaciones peso A/D , A/C y A/B en la fase orgánica y sólo las A/D y A/C en la fase acuosa, debido a que $B=0$. La poca cantidad de agua que se llega a disolver en la fase orgánica es debido sobre todo al C_4E_1 disuelto ($w_C \approx 0.20$); también hay C_3H_7OH disuelto en esta fase pero en mucho menor cantidad ($w_D \approx 0.019$). En la fase acuosa no hay prácticamente nada de nC_8 puesto que la cantidad de anfifilo disuelta es muy pequeña ($w_C \approx 0.099$), la cantidad de alcohol es un poco mayor a la que hay en la fase orgánica ($w_D \approx 0.024-0.017$). La cantidad de puntos mostrados en la fase orgánica es menor que en la fase acuosa, debido a la dificultad experimental para distinguir la interfase fase orgánica-fase microemulsión cuando el volumen total de la disolución de donde se muestrea es menor a un centímetro cúbico, tal como ocurre con todas las muestras preparadas para la cromatografía de gases.

Relaciones peso en las fases microemulsión bicontinua, microemulsión orgánica y una fase del sistema cuaternario $C_4E_1 + (0.9H_2O + nC_8 + 0.1C_3H_7OH)$ a $25^\circ C$.

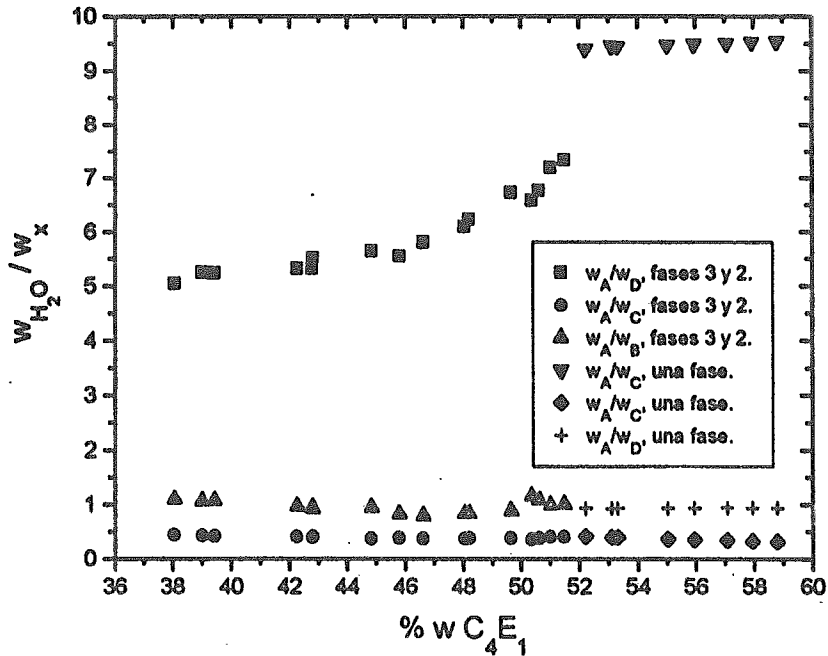


Figura 3. 21.

Relaciones peso en la fase rica en hidrocarburo, sistema cuaternario $C_4E_1 + (0.9H_2O + nC_8 + 0.1C_3H_7OH)$ a $25^\circ C$, región de tres fases.

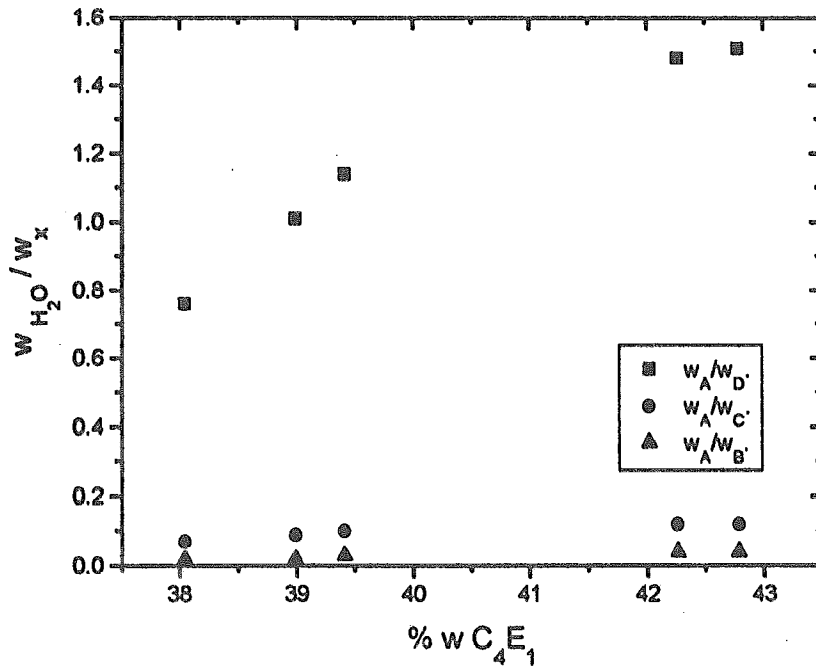


Figura 3. 22.

Relaciones peso en la fase rica en agua, sistema cuaternario
 $C_4E_1 + (0.9H_2O + nC_8 + 0.1C_3H_7OH)$ a 25°C, región de tres fases.

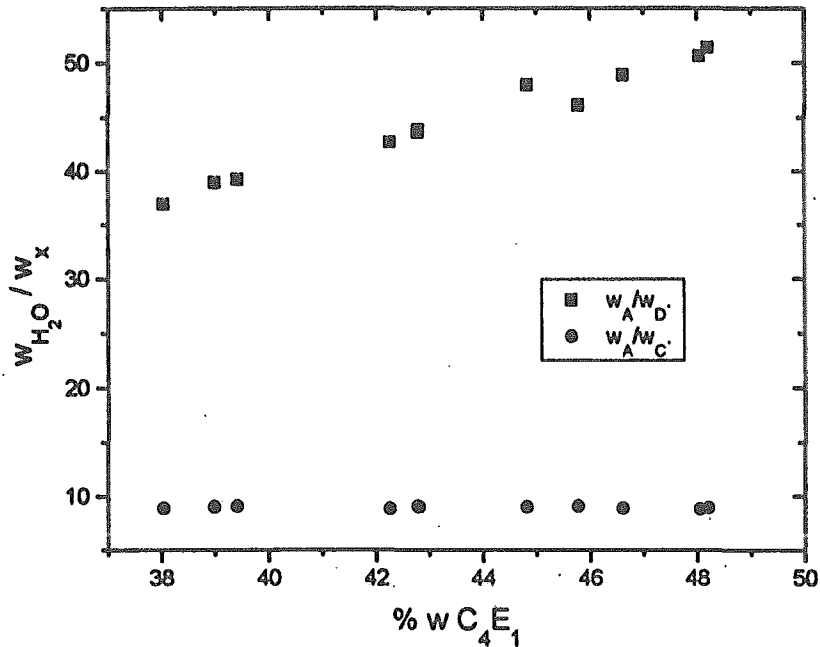


Figura 3. 23.

En la figura 3.24. se muestra un esquema de la forma en que experimentalmente se observan como van evolucionando las fases, a medida que se adiciona C_4E_1 . V^c/N^a y V^c/N^b , son las proporciones volumétricas en que se encuentra la fase microemulsión con respecto a la fase acuosa y a la fase orgánica respectivamente. Las franjas punteadas indican el porcentaje de anfifilo en el que ocurren las transiciones de fase, de 3 a 2 y de 2 a una fase.

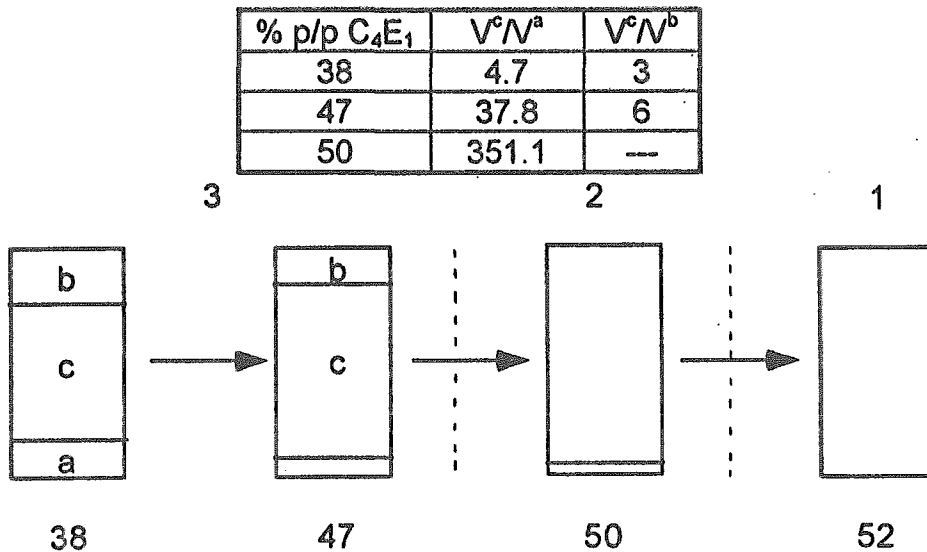


Figura 3. 24.

3.5. Volúmenes molares aparentes del propanol en el sistema cuaternario $C_4E_1+(0.9H_2O+nC_8+0.1C_3H_7OH)$ a $25^\circ C$.

La expresión de volumen molar aparente (ecuación 2.2.), indica que:

$$\phi_v^{D/mic} = \frac{M^{so\ln/mic} / \rho^{cuat/mic} - (1 - x_D^{mic}) M^{a/mic} / \rho^{ter}}{x_D^{mic}} \quad 3.2.$$

Los subíndices se refieren al volumen molar aparente del alcohol en la fase microemulsión; $\rho^{cuat/mic}$ se calculó para cada una de las concentraciones determinadas por cromatografía, a partir de los parámetros obtenidos en los ajustes hechos a las densidades de la fase microemulsión en las diferentes regiones mostradas en la figura 3.11.; ρ^{ter} fue calculada con los parámetros de la densidad del sistema ternario de la figura 3.12. para las correspondientes concentraciones x_A' , x_B' , x_C' , en el Apéndice A se encuentran los ajustes mencionados.

En la figura 3.25. se muestran los volúmenes molares aparentes del alcohol en la microemulsión en la zona de tres, dos y una fases. Los cambios en el ϕ_v que se observan en esta figura al viajar de una fase a otra son mayores de lo que se ha observado en sistemas binarios que involucran a un alcohol. Esto se debe al empleo en la ecuación 3.2. de una densidad extrapolada a las composiciones x_A' , x_B' y x_C' de la mezcla ternaria de la ecuación 2.3., ya que en vez de usarse la densidad de una disolución ternaria que tuviera la misma estructura, se empleó la densidad de una disolución ternaria a esas concentraciones relativas. En el caso de tres fases la única forma posible de calcular el volumen molar aparente del alcohol es mediante la extrapolación hecha, ya que a $25^\circ C$ la microemulsión bicontinua en el ternario no existe, para el caso de dos fases se empleó la misma aproximación sólo para ser consistentes en el cálculo del volumen molar aparente de las tres regiones. Por tanto en los cambios de volumen molar aparente observados se encuentra involucrado tanto un cambio de volumen del propanol, como un cambio del volumen del ambiente en el que éste se encuentra. Por ello los comentarios respecto al comportamiento en las regiones de dos y tres fases serán cualitativos.

Volumen molar aparente del C_3H_7OH en la microemulsion bicontinua, en la microemulsión orgánica y en una fase.

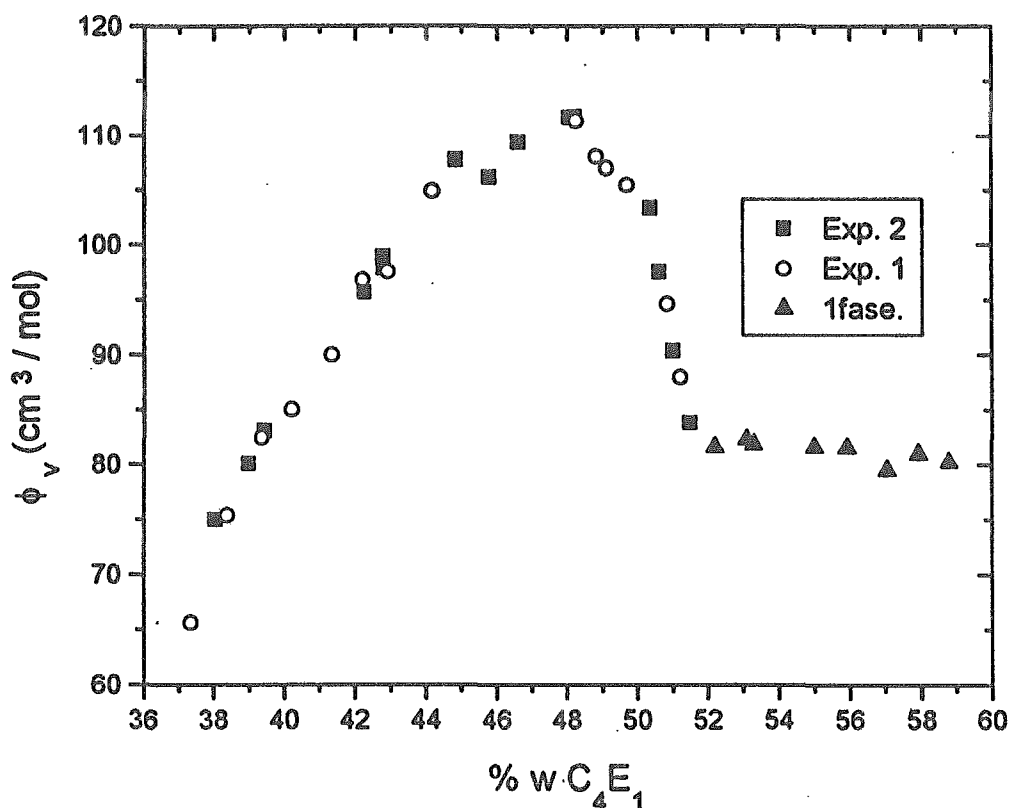


Figura 3. 25.

En las figuras 3.26. a 3.28. se encuentra el volumen molar aparente del propanol en las mezclas binarias con nC_8 , H_2O y C_4E_1 . En particular el mínimo de la figura 3.26. lo han atribuido Benson⁴¹ y Hvidt⁴² a la formación de una estructura en el agua, semejante a la que presenta ésta en el estado sólido, debido precisamente a la presencia del alcohol, conforme la concentración de alcohol se va incrementando, esta estructura se rompe, por lo que el ϕ_v aumenta. En la tabla 3.2. se muestra la concentración de propanol en una mezcla binaria imaginaria con A, B y C en el sistema cuaternario, es decir, la concentración relativa de propanol con A, con B y con C.

Región	$x_{C_3H_7OH}$ en D+A	$x_{C_3H_7OH}$ en D+B	$x_{C_3H_7OH}$ en D+C
3 fases	0.0561-0.0490	0.2921-0.2078	0.1488-0.1142
2 fases	0.0468-0.0392	0.2067-0.2060	0.1101-0.0988
1 fase	0.0320	0.1596-0.1575	0.0843-0.0616

Tabla 3. 2.

Volumen molar aparente del C_3H_7OH en la mezcla binaria

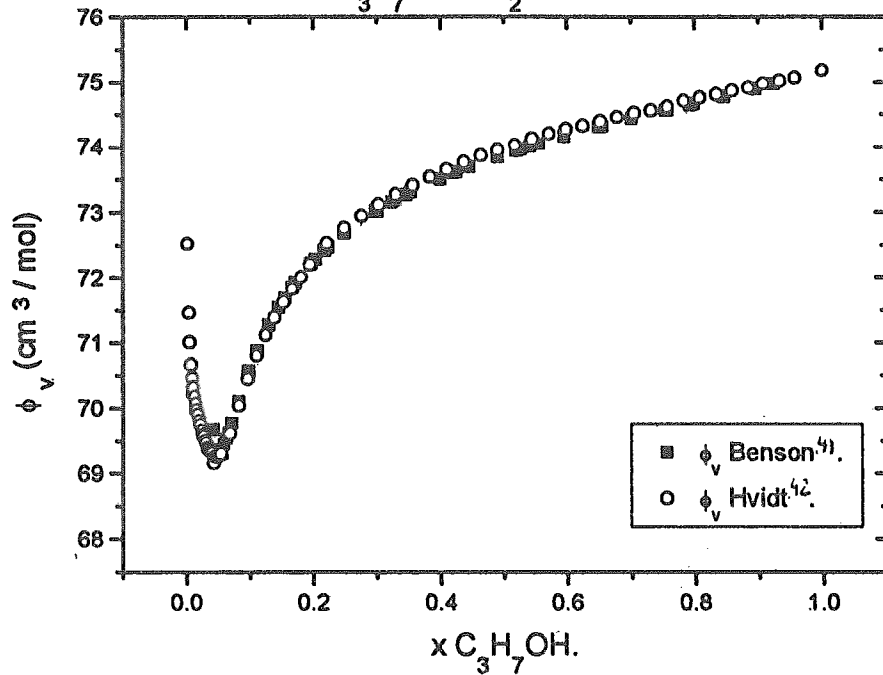
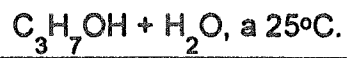


Figura 3. 26.^{41,42.}

Volumen molar aparente del C_3H_7OH en la mezcla binaria

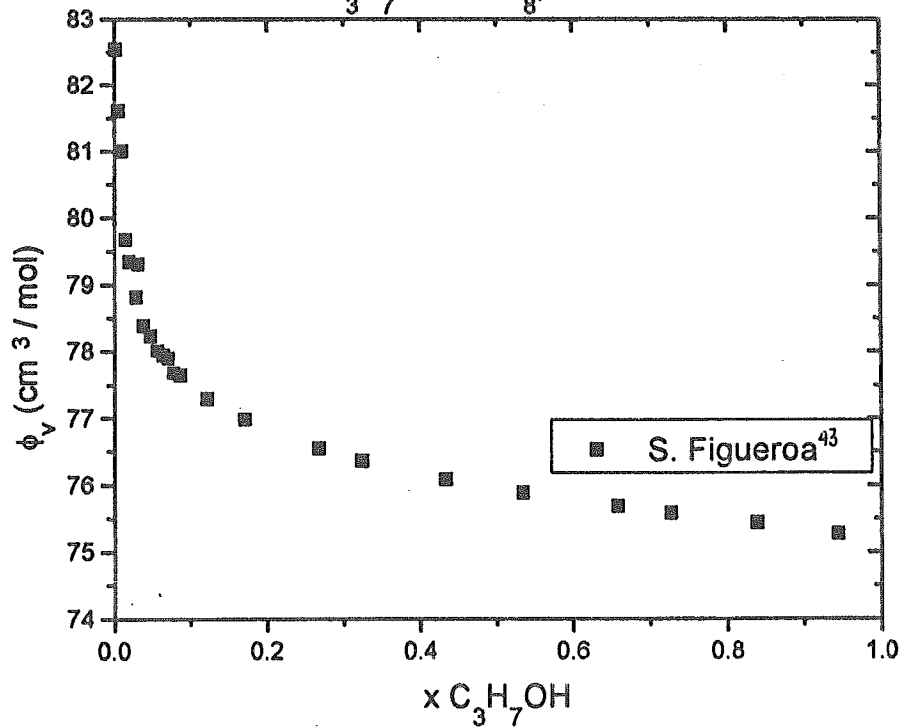


Figura 3. 27.⁴³

Volumen molar aparente del C_3H_7OH en la mezcla binaria

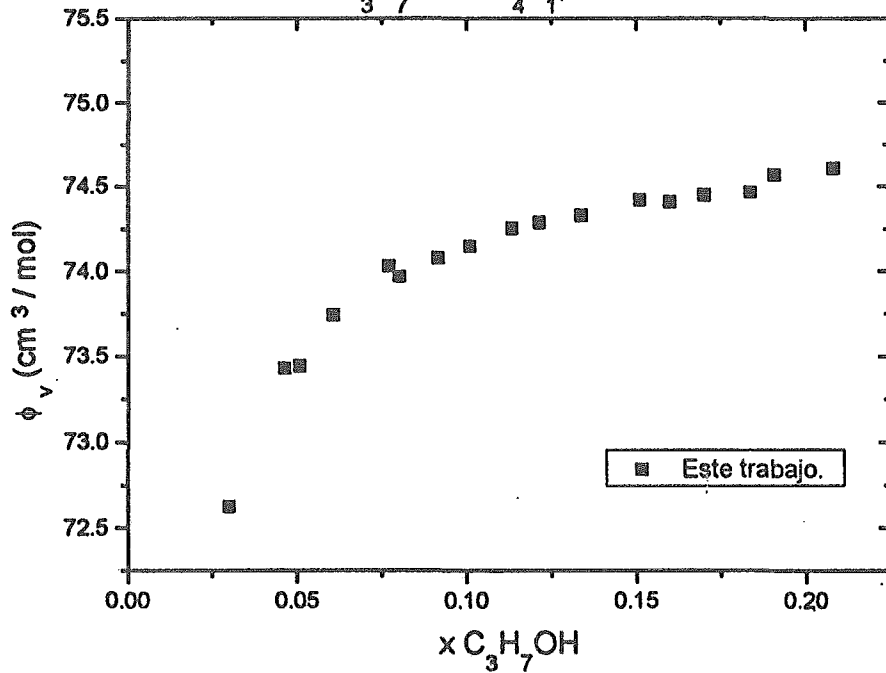


Figura 3. 28.

Volumen molar aparente del C_3H_7OH , en los intervalos de concentración de interés para este trabajo, a $25^\circ C$.

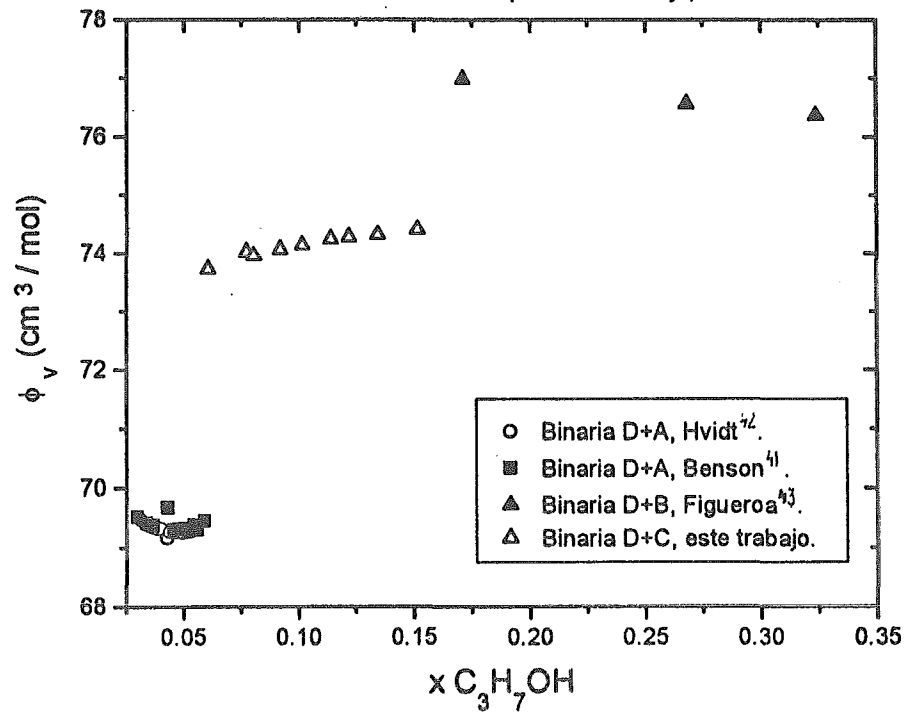


Figura 3. 29.

La figura 3.25. muestra que los valores del ϕ_v del propanol en la región de una fase son independientes de la concentración de C_4E_1 y cercanos a los que se obtienen en la mezcla binaria propanol/octano a las concentraciones relativas de estos dos componentes en la mezcla cuaternaria (ver figuras 3.27. y 3.29.). Esto es el resultado de que en esta zona el medio continuo es octano, donde el propanol debe encontrarse formando especies multiméricas autoasociadas vía puentes de hidrógeno (dímeros, trímeros, etc) semejantes a las que ocurren en la binaria propanol/octano. En esta zona, además, el propanol está también asociado vía puentes de hidrógeno, con el agua y con el C_4E_1 . Esta situación está esquematizada en la figura 3.30.

Al decrecer la concentración de C_4E_1 y penetrar en la región de dos fases, la figura 3.25. indica que el ϕ_v del propanol en la fase microemulsión aumenta. Esta microemulsión constituida por micelas invertidas hinchadas, es decir por pequeñas gotas o regiones de agua rodeadas de octano, contiene una menor cantidad de agua que el sistema a una fase. De esta manera, como puede verse en la figura 3.21. (razón w_A/w_D), en esta fase microemulsión el número de contactos propanol/agua es menor al presente en la región de una fase; este número de contactos también debe verse reducido por el hecho de que en esta microemulsión el agua se encuentra "localizada" en el centro (o alberca) de las micelas invertidas y separada del medio continuo por el C_4E_1 y el mismo propanol que forman juntos la intercara agua/octano como indica la figura 3.30. Por tanto, al pasar de la región de una fase a la fase microemulsión de la región de dos fases, existe una reducción neta de especies asociadas propanol/agua, mientras que el número de especies propanol/octano y propanol/ C_4E_1 debe mantenerse esencialmente igual (ver figuras 3.21 y 3.29.). Esta disociación de complejos propanol/agua tiene como consecuencia un aumento en el ϕ_v del propanol ya que, al romperse los puentes de hidrógeno, el volumen neto del propanol aumenta. Este aumento de ϕ_v es cualitativamente el mismo que se observa en la figura 3.27. cuando la concentración de propanol decrece, y está asociado con el rompimiento de puentes de hidrógeno para producir especies autoasociadas más pequeñas.

Al disminuir aun más la concentración de C_4E_1 y pasar a la zona de tres fases, se observa en la figura 3.26 que el ϕ_v del propanol en la fase microemulsión decrece continuamente. Claramente, este cambio debe estar determinado por el cambio estructural que ocurre en el sistema al pasar de tener micelas invertidas a una estructura bicontinua como la esquematizada en la figura 1.1. y fotografiada por microscopía electrónica en la figura 1.2. Este cambio estructural conlleva el rompimiento de las micelas invertidas y la formación de regiones mucho más extensas de agua como se esquematiza en la figura 3.30. Estas regiones de agua conviven en equilibrio con regiones de octano a través de una intercara constituida por C_4E_1 y propanol que juega el papel de cotensoactivo. De esta manera, el número de contactos propanol/agua se incrementa con respecto a la situación en la microemulsión de la región de dos fases y el ϕ_v del propanol decrece. A medida que la concentración de C_4E_1 decrece, la concentración de propanol en la intercara agua/octano aumenta y

por tanto existen mayor número de complejos propanol/agua con la consecuente disminución del volumen molar aparente.

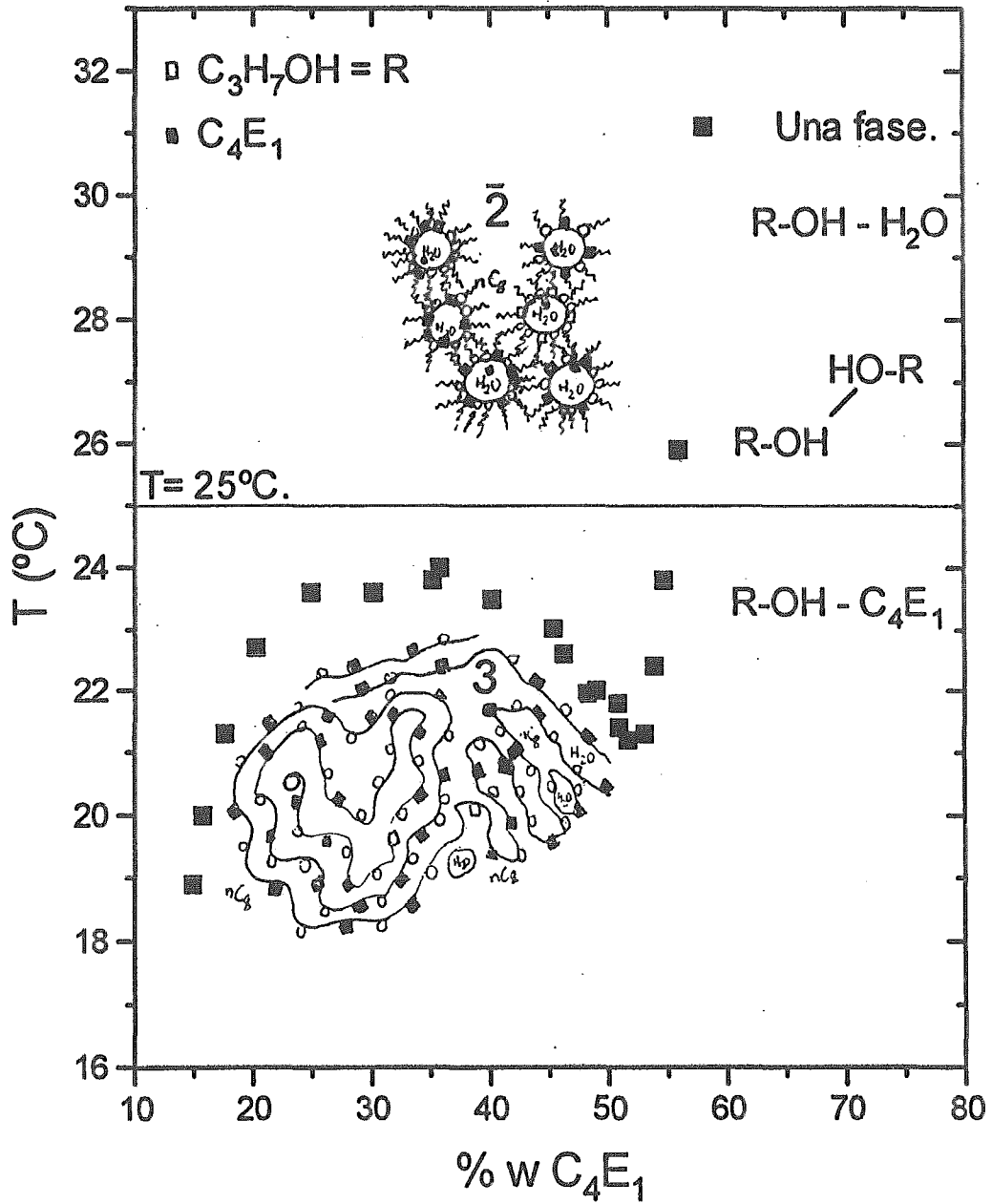


Figura 3. 30. Interacción del alcohol en las regiones de tres, dos y una fases.

-
- ³⁵ P.K. Kilpatrick, C.A. Gorman, L.E. Scriven, et.al. *J.Phys. Chem.* 90 (1986) 5292-5299.
- ³⁶ L. Cox y L. Cretcher. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1926) 451.
- ³⁷ C. Black, G. Joris et al. *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 537.
- ³⁸ Trejo C. Luis Miguel, Comunicación personal.
- ³⁹ M. Kahlweit, R. Strey, et. al. *J. Chem. Phys.* 95, No. 4 (1991) 2842-2853.
- ⁴⁰ M. Kahlweit, R. Strey. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5344-5352.
- ⁴¹ C. Benson, O. Kiyohara, *J. Solution Chemistry.* 9, No. 10 (1980) 791-803.
- ⁴² A. Hvidt, C. Dethlefsen, et. al. *J. Solution Chemistry.* 13, No. 3 (1984) 191-202.
- ⁴³ S. Figueroa, Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM. 1997.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO.

1. El efecto de un alcohol lineal, sobre el diagrama de fases ternario tipo pescado $C_4E_1+(H_2O+nC_8)$, depende tanto de la cadena hidrocarbonada del alcohol, como de la cantidad que se adicione de este componente. Para el metanol y el propanol, al mantener la concentración de alcohol constante, la temperatura media, (temperatura donde se localiza el punto tricrítico) se desplaza hacia valores mayores; el tamaño de la zona de coexistencia de las tres fases: fase orgánica, fase microemulsión (rica tanto en aceite como en agua) y fase acuosa, se amplía y la eficiencia del tensoactivo aumenta. Mientras mayor es la cantidad de alcohol que se adiciona mayores son los efectos mencionados, ver figuras 3.8. a 3.10. En el caso del pentanol sucede lo contrario a la temperatura media y al ancho de la zona de coexistencia de tres fases, la eficiencia del anfifilo presenta el mismo comportamiento que para el metanol y el propanol.

2. El cambio de estructura de microemulsión rica en aceite y agua a microemulsión de agua en aceite, se ve reflejado tanto en la densidad como en el volumen molar aparente del propanol, ver figuras 3.12. y 3.25. De los resultados encontrados en estas propiedades y de la distribución de cada componente en cada fase, obtenida por cromatografía, se concluye que a concentraciones menores de anfifilo el alcohol actúa más como cotensoactivo, conforme la concentración de anfifilo aumenta y cambia la estructura de la microemulsión el alcohol se comporta más como codisolvente del agua, ver figura 3.21. y 3.30.

3. Aunque no existen evidencias experimentales de que el C_4E_1 forme una microemulsión bicontinua, como ocurre con tensoactivos de mayor tamaño, como es el caso del $C_{12}E_5$ (ver figura 1.2.); se ha demostrado que el C_4E_1 actúa como tensoactivo real.^{44,45} Con esta información y con la obtenida de los volúmenes molares aparentes del alcohol, se ha propuesto en este trabajo que en la zona de tres fases la estructura de la microemulsión debe ser bicontinua.

Las sugerencias a trabajo futuro que se proponen son las siguientes:

1. Se sabe que la capacidad calorífica molar aparente da información de la estructura presente en el bulto del líquido, por lo que sería interesante medir esta propiedad para el propanol en el sistema cuaternario estudiado en esta tesis, con el fin de tener otro argumento termodinámico más, que respalde la propuesta estructural de la microemulsión bicontinua hecha en este trabajo.

2. Dado que se piensa que los valores tan grandes de volumen molar aparente obtenidos en este trabajo, son el resultado de la extrapolación hecha en la densidad, a las composiciones x' de la ecuación 3.2.; sería conveniente hacer el mismo estudio de volumen molar aparente realizado en esta tesis, para el mismo sistema a 22°C, con el fin de tener la misma estructura en la microemulsión del sistema ternario y cuaternario. De esta manera se evitaría extrapolar la densidad del sistema ternario y se obtendría el volumen molar aparente del alcohol, sin contribuciones de cambio de estructura.

3. No es posible realizar el mismo estudio a las condiciones de temperatura y de proporción de alcohol:agua utilizadas en este trabajo, para el metanol y el pentanol, debido a que en esas condiciones no se tienen los mismos equilibrios de fases. En el caso del metanol a 25°C, se tiene una microemulsión de aceite en agua, en equilibrio con una fase rica en hidrocarburo, que pasa directamente a una fase. Para el pentanol se tiene una microemulsión de agua en aceite, en equilibrio con una fase rica en agua, que también pasa directamente a una fase. Sin embargo si se quisiera tener un panorama completo del comportamiento del volumen molar aparente de los alcoholes lineales, para los que se determinaron los diagramas de fases en esta tesis; se podrían hacer los mismos estudios de densidad y de volumen molar aparente realizados en este trabajo, bajo las condiciones siguientes: 1) En el caso del metanol sería recomendable hacerlo a una temperatura de 22.5°C y a una relación de agua-alcohol (mezcla binaria A*) de 0.95:0.05. 2) Para el pentanol sería recomendable hacer el estudio a 15°C, a la misma relación de agua-alcohol propuesta para el metanol. A estas temperaturas y composiciones se traslapan los diagramas de fases tipo pescado ternario y cuaternario, por lo que no sería necesario realizar una extrapolación en la densidad a las composiciones x_A' , x_B' y x_C' .

⁴⁴ G. Roux, G. Perron y J. Desnoyers. *Journal of Solution Chemistry*, 7, No. 9 (1978) 639-654.

⁴⁵ F. Elizalde, J. Gracia y M. Costas. *Journal of Physical Chemistry*, 92, (1988) 3565-3568.

5. APÉNDICE A.

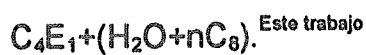
Datos experimentales.

Diagramas de fases.

Sistema ternario.



% w C_4E_1	T_s	T_i
14.97	18.9	14.7
15.79	20.0	13.7
17.65	21.3	13.4
20.19	22.7	13.2
24.92	23.6	13.5
30.16	23.6	13.5
35.18	23.8	14.6
40.20	23.5	16.0
46.24	22.6	18.5
49.00	22.0	19.7
50.78	21.8	20.5
51.70	21.2	21.4
53.07	21.3	21.3
53.93	22.4	19.2
54.74	23.8	16.9
55.99	25.9	12.8
58.18	31.1	--



% w C_4E_1	T_s	T_i
35.81	24.0	14.6
45.40	23.0	18.7
48.25	22.0	19.3
53.84	--	23.8
50.97	21.4	20.1

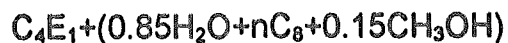
Sistemas cuaternarios.



% w C_4E_1	T_s	T_i
13.76	--	--
13.88	--	--
18.46	19.6	32.1
21.65	18.2	32.8
29.48	17.7	32.1
34.10	18.2	30.9
40.23	21.1	30.6
43.00	22.0	29.8
47.15	23.6	29.5
51.46	26.3	26.3
52.39	26.3	26.3



% w C_4E_1	T_s	T_i
12.61	--	--
16.71	--	--
21.66	43.5	33.5
28.05	44.2	30.4
35.20	42.7	29.9
40.88	40.5	30.1
45.08	38.2	31.3
50.04	34.4	33.2
54.64	40.0	23.0
60.18	--	--



% w C_4E_1	T_s	T_i
13.88	--	--
22.20	--	--
27.98	--	46.4
34.37	--	45.0
40.90	--	42.3
44.81	--	38.4

50.04	--	38.0
52.76	--	36.0
60.02	--	--



% w C ₄ E ₁	T _s	T _i
13.26	41.8	26.6
17.37	41.2	24.5
21.26	38.0	22.0
27.17	--	21.4
34.22	32.9	22.6
42.23	30.3	25.8
49.13	28.7	27.3
52.19		35.2
55.74	--	--



% w C ₄ E ₁	T _s	T _i
13.55	--	--
14.29	23.1	17.4
15.23	--	16.8
21.56	26.3	15.4
28.17	26.8	15.5
34.40	26.2	16.0
40.64	26.6	18.0
49.00	23.2	21.8
53.08	24.6	22.0
56.00	30.1	--
60.30	43.8	--



% w C ₄ E ₁	T _s	T _i
16.80	2.9	--
19.03	6.6	--
21.90	10.0	--
22.78	10.9	--
24.83	12.2	--
31.37	13.9	--
32.36	15.9	4.7
33.99	16.4	5.8
38.38	17.6	9.0
43.03	17.9	12.2
44.22	17.8	12.7
48.21	17.9	15.8
49.12	18.2	16.7
50.96	17.0	15.7
54.36	21.9	8.8



% w C ₄ E ₁	T _s	T _i
13.63	28.4	20.0
22.19	30.5	17.2
23.98	30.2	17.2
27.06	29.4	16.9
33.78	28.4	18.1
41.09	26.7	20.3
49.14	--	23.3
51.03	23.5	22.8
55.00	30.5	--



% w C ₄ E ₁	T _s	T _i
13.48	33.7	23.0
18.06	35.2	20.7
21.23	33.3	19.6
27.03	32.0	19.0
34.40	30.1	19.9
41.04	28.1	22.1
49.00	25.2	25.2
55.54	--	--



% w C ₄ E ₁	T _s	T _i
18.73	--	--
31.29	7.3	--
38.12	12.4	4.2
40.17	12.8	6.7
45.80	13.6	10.9
27.98	4.8	--
35.21	9.7	--
42.58	14.6	8.5

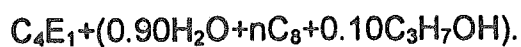
50.40	15.3	13.2
53.04	19.6	4.0
44.41	13.6	9.6
49.67	14.0	13.1
28.01	5.0	--
35.75	10.6	0.9



% w C ₄ E ₁	T _s	T _i
25.60	--	--
31.21	-0.1	0.0
33.97	2.9	--
36.79	4.6	--
39.10	5.9	-0.5
41.17	6.1	1.5
42.67	7.7	3.7
46.74	9.3	8.3
50.57	14.4	2.9
53.10	19.7	--
57.24	31.4	--

Densidades.

Sistema cuaternario a 25°C.



Región de una fase.

% w C ₄ E ₁	ρ (g/cm ³)
52.04	0.86028
53.30	0.86133
53.46	0.86188
54.35	0.86215
55.01	0.86360
55.93	0.86435
57.06	0.86578
57.93	0.86611
58.78	0.86697

Región de tres fases,
fase microemulsión.

% w C ₄ E ₁	ρ (g/cm ³)
37.39	0.86610
39.36	0.85753
40.99	0.85644
43.26	0.85365
45.25	0.84985
47.23	0.84937

Región de dos fases,
fase microemulsión.

% w C ₄ E ₁	ρ (g/cm ³)
48.24	0.85064
49.12	0.85278
50.09	0.85544
51.14	0.86032

Región de tres fases,
fase orgánica.

% w C ₄ E ₁	ρ (g/cm ³)
37.35	0.74293
39.30	0.74483
41.34	0.74554
43.30	0.75179

Región de tres fases,
fase acuosa.

% w C ₄ E ₁	ρ (g/cm ³)
37.38	0.98980
39.36	0.99001
41.33	0.98999
43.29	0.99043

Sistema ternario C₄E₁+(H₂O+nC₈).
Región de una fase.

% w C ₄ E ₁	ρ (g/cm ³)
55.56	0.86796
55.95	0.86795
56.04	0.86802
56.30	0.86821
56.43	0.86842
56.72	0.86859
57.08	0.86905
57.19	0.86899
57.48	0.86935
57.85	0.86944
58.04	0.86951
58.20	0.86976
58.47	0.86987
58.56	0.87002
59.01	0.87039
59.23	0.87027
59.53	0.87080
59.77	0.87093
60.00	0.87111

Porcentaje de agua en cada fase.
Método de Karl-Fischer.

Sistema cuaternario.
C₄E₁+(0.9H₂O+nC₈+0.1C₃H₇OH)

Fase microemulsión.

% w C ₄ E ₁	% w H ₂ O
37.72	22.44
38.99	22.12
40.21	21.59
41.00	20.85
43.00	19.67
45.00	19.29
46.98	19.04
47.99	19.36
48.99	19.80
49.97	20.72
50.96	21.12
51.98	21.63
52.20	21.99

Fase orgánica.

% w C ₄ E ₁	% w H ₂ O
37.92	1.54
38.96	1.82
40.00	1.78
40.82	1.91
42.83	2.53
44.90	3.19
45.92	2.49
48.01	3.35

Curvas patrón para cada componente, determinadas por cromatografía de gases..

A _{C₃H₇OH} /A _{e.i.}	C _{C₃H₇OH} (g/ml)	A _{nC₈} /A _{e.i.}	C _{nC₈} (g/ml)	A _{C₄E₁} /A _{e.i.}	C _{C₄E₁} (g/ml)
0	0	0	0	0	0
0.19	5E-4	2.27	0.0032	0.21	7E-4
0.01	1E-4	3.21	0.0053	0.14	5E-4

0.13	4E-4	3.88	0.0064	0.27	9E-4
0.16	5E-4	2.69	0.0045	0.89	0.0029
0.08	3E-4	1.2	0.002	1.5	0.0048
0.06	2E-4	0.93	0.0015	1.21	0.0039
0.03	2E-4	0.69	0.0011	0.9	0.003
0.06	2E-4	1.51	0.0022	1.55	0.0045
0.12	3E-4	2.91	0.0049	0.53	0.0018
		1.45	0.0024	0.33	0.0011

Relación de áreas y concentración de cada componente no acuoso en la fase orgánica obtenidos por cromatografía de gases.

% W _{C4E1}	A _{C3H7OH} /A _{o.l.}	C _{C3H7OH} (g/ml)	A _{nC8} /A _{o.l.}	C _{nC8} (g/ml)	A _{C4E1} /A _{o.l.}	C _{C4E1} (g/ml)
38.04	0.04	2E-4	3.67	0.0060	0.49	0.0016
38.99	0.03	1E-4	3.18	0.0052	0.43	0.0014
39.41	0.03	1E-4	2.89	0.0047	0.39	0.0013
42.26	0.03	1E-4	2.98	0.0049	0.43	0.0014
42.78	0.03	1E-4	2.98	0.0049	0.44	0.0015
42.80	0.03	1E-4	3.07	0.0050	0.49	0.0016

Fraciones peso de cada componente en la fase orgánica, a partir de datos de cromatografía de gases y de determinaciones de agua por el método de Karl-Fischer.

% W _{C4E1}	W _{C3H7OH}	W _{nC8}	W _{C4E1}	W _{H2O}	W _A /W _D	W _A /W _C	W _A /W _B
38.04	0.0194	0.7653	0.2006	0.0147	0.76	0.07	0.02
38.99	0.0185	0.7569	0.2059	0.0186	1.01	0.09	0.02
39.41	0.0187	0.7532	0.2068	0.0213	1.14	0.10	0.03
42.26	0.0177	0.7429	0.2132	0.0262	1.48	0.12	0.04
42.78	0.0179	0.7356	0.2194	0.0270	1.51	0.12	0.04
42.80	0.0184	0.7263	0.2293	0.0259	1.41	0.11	0.04

Relación de áreas y concentración de cada componente no acuoso en la fase microemulsión obtenidos por cromatografía de gases.

% W _{C4E1}	A _{C3H7OH} /A _{o.l.}	C _{C3H7OH} (g/ml)	A _{nC8} /A _{o.l.}	C _{nC8} (g/ml)	A _{C4E1} /A _{o.l.}	C _{C4E1} (g/ml)
38.04	0.13	0.0004	1.12	0.0018	1.38	0.0043
38.99	0.12	0.0004	1.12	0.0018	1.36	0.0043
39.41	0.12	0.0004	1.10	0.0017	1.37	0.0043
42.26	0.11	0.0003	1.14	0.0018	1.35	0.0043
42.78	0.10	0.0003	1.15	0.0018	1.39	0.0044
42.80	0.10	0.0003	1.19	0.0019	1.35	0.0042
45.78	0.09	0.0003	1.24	0.0020	1.34	0.0042
44.82	0.09	0.0003	1.12	0.0018	1.38	0.0043

46.61	0.09	0.0003	1.27	0.0020	1.35	0.0042
48.04	0.08	0.0003	1.24	0.0020	1.36	0.0043
48.20	0.08	0.0003	1.24	0.0020	1.35	0.0042
49.64	0.08	0.0003	1.24	0.0020	1.41	0.0044
50.35	0.08	0.0003	0.98	0.0015	1.53	0.0048
50.61	0.08	0.0003	1.04	0.0016	1.46	0.0046
51.00	0.08	0.0002	1.13	0.0018	1.40	0.0044
51.47	0.07	0.0002	1.13	0.0018	1.39	0.0044

Fracciones peso de cada componente en la fase microemulsión, a partir de datos de cromatografía de gases y de determinaciones de agua por el método de Karl-Fischer.

% W _{C4E1}	W _{C3H7OH}	W _{nCB}	W _{C4E1}	W _{H2O}	W _A /W _D	W _A /W _C	W _A /W _B
38.04	0.0457	0.2103	0.5135	0.2305	5.05	0.45	1.10
38.99	0.0434	0.2133	0.5152	0.2280	5.25	0.44	1.07
39.41	0.0432	0.2090	0.5219	0.2260	5.24	0.43	1.08
42.26	0.0403	0.2216	0.5232	0.2149	5.33	0.41	0.97
42.78	0.0394	0.2205	0.5300	0.2102	5.33	0.40	0.95
42.80	0.0384	0.2314	0.5184	0.2118	5.52	0.41	0.92
45.78	0.0364	0.2421	0.5197	0.2018	5.55	0.39	0.83
44.82	0.0365	0.2180	0.5393	0.2062	5.65	0.38	0.95
46.61	0.0341	0.2471	0.5205	0.1982	5.81	0.38	0.80
48.04	0.0330	0.2408	0.5247	0.2015	6.10	0.38	0.84
48.20	0.0326	0.2416	0.5226	0.2032	6.23	0.39	0.84
49.64	0.0308	0.2335	0.5286	0.2071	6.73	0.39	0.89
50.35	0.0322	0.1836	0.5721	0.2122	6.59	0.37	1.16
50.61	0.0319	0.1981	0.5543	0.2157	6.76	0.39	1.09
51.00	0.0302	0.2172	0.5355	0.2171	7.19	0.41	1.00
51.47	0.0298	0.2173	0.5342	0.2186	7.34	0.41	1.01

Composiciones x_A' , x_B' y x_C' y valores de densidades del sistema cuaternario (interpolación) y del ternario (extrapolación) a las composiciones x_i' relativas.

% w C ₄ E ₁	x_B'	x_C'	x_A'	$\rho^{\text{cuat}}(\text{g/cm}^3)$	$\rho^{\text{ter}}(\text{g/cm}^3)$
38.04	0.0970	0.2290	0.6740	0.86327	0.86647
38.99	0.0989	0.2309	0.6702	0.86071	0.86651
39.41	0.0974	0.2350	0.6676	0.85965	0.86702
42.26	0.1060	0.2420	0.6520	0.85389	0.86700
42.78	0.1067	0.2480	0.6452	0.85309	0.86748
42.80	0.1115	0.2414	0.6471	0.85307	0.86654
45.78	0.1196	0.2482	0.6322	0.85013	0.86656
44.82	0.1065	0.2547	0.6388	0.85079	0.86808

46.61	0.1231	0.2507	0.6262	0.84978	0.86653
48.04	0.1189	0.2504	0.6307	0.84967	0.86681
48.20	0.1187	0.2482	0.6330	0.84969	0.86663
49.64	0.1135	0.2483	0.6382	0.85409	0.86701
50.35	0.0882	0.2656	0.6462	0.85670	0.87041
50.61	0.0943	0.2550	0.6507	0.85780	0.86904
51.00	0.1029	0.2451	0.6520	0.85961	0.86751
51.47	0.1025	0.2436	0.6539	0.86202	0.86740

Relación de áreas y concentración de cada componente no acuoso en la fase acuosa obtenidos por cromatografía de gases.

% W_{C4E1}	$A_{C3H7OH}/A_{o.l.}$	$C_{C3H7OH}(g/ml)$	$A_{nC8}/A_{o.l.}$	$C_{nC8}(g/ml)$	$A_{C4E1}/A_{o.l.}$	$C_{C4E1}(g/ml)$
38.04	0.08	0.0002	0.00	-0.0001	0.31	0.0010
38.99	0.07	0.0002	0.00	-0.0001	0.30	0.0010
39.41	0.07	0.0002	0.00	-0.0001	0.30	0.0010
42.26	0.06	0.0002	0.00	-0.0001	0.31	0.0010
42.78	0.06	0.0002	0.00	-0.0001	0.30	0.0010
42.80	0.06	0.0002	0.00	-0.0001	0.30	0.0010
45.78	0.06	0.0002	0.00	-0.0001	0.30	0.0010
44.82	0.05	0.0002	0.00	-0.0001	0.30	0.0010
46.61	0.05	0.0002	0.00	-0.0001	0.31	0.0010
48.04	0.05	0.0002	0.00	-0.0001	0.31	0.0010
48.20	0.05	0.0002	0.00	-0.0001	0.31	0.0010

Fracciones peso de cada componente en la fase acuosa, a partir de datos de cromatografía de gases y de determinaciones de agua por el método de Karl-Fischer.

% W_{C4E1}	W_{C3H7OH}	W_{nC8}	W_{C4E1}	W_{H2O}	W_A/W_D	W_A/W_C
38.04	0.0240	-0.0105	0.0997	0.8868	36.92	8.90
38.99	0.0228	-0.0105	0.0982	0.8894	38.94	9.06
39.41	0.0227	-0.0105	0.0980	0.8899	39.26	9.08
42.26	0.0208	-0.0105	0.1002	0.8894	42.69	8.87
42.78	0.0204	-0.0105	0.0980	0.8921	43.66	9.11
42.80	0.0203	-0.0105	0.0987	0.8915	43.89	9.04
45.78	0.0193	-0.0105	0.0985	0.8927	46.14	9.07
44.82	0.0186	-0.0105	0.0989	0.8930	47.97	9.03
46.61	0.0182	-0.0105	0.1002	0.8920	48.91	8.90
48.04	0.0176	-0.0105	0.1006	0.8923	50.63	8.87
48.20	0.0174	-0.0105	0.0995	0.8937	51.41	8.98



Volúmenes molares aparentes.

Sistema binario C₃H₇OH+H₂O.⁴¹

X C ₃ H ₇ OH	φ _v (cm ³ /mol)	X C ₃ H ₇ OH	φ _v (cm ³ /mol)
0.92388	74.97	0.20351	72.28
0.89531	74.90	0.19613	72.22
0.84634	74.78	0.1719	71.92
0.79907	74.67	0.16612	71.84
0.79316	74.65	0.15523	71.69
0.75703	74.57	0.14553	71.54
0.75451	74.56	0.12993	71.27
0.70099	74.44	0.11129	70.88
0.65513	74.32	0.09859	70.57
0.64988	74.32	0.09752	70.53
0.59511	74.17	0.08230	70.10
0.55568	74.05	0.07111	69.77
0.54074	74.01	0.06622	69.63
0.52564	73.97	0.06293	69.54
0.51992	73.95	0.05900	69.45
0.49015	73.85	0.05568	69.31
0.44610	73.70	0.05437	69.38
0.42546	73.62	0.05032	69.32
0.42125	73.61	0.04982	69.32
0.39953	73.52	0.04970	69.33
0.35293	73.31	0.04567	69.32
0.34625	73.28	0.04304	69.68
0.32869	73.19	0.03682	69.38
0.32243	73.16	0.03343	69.43
0.29968	73.02	0.0296	69.52
0.29762	73.02	0.02593	69.61
0.24921	72.69	0.02422	69.63
0.24768	72.68	0.02053	69.79
0.22251	72.47	0.01508	70.01
0.2173	72.42	0.00987	70.26

Sistema binario C₃H₇OH+H₂O.⁴²

X C ₃ H ₇ OH	φ _v (cm ³ /mol)	X C ₃ H ₇ OH	φ _v (cm ³ /mol)
0.00183	72.53	0.1386	71.39
0.00365	71.47	0.15255	71.63

0.00547	71.02	0.16646	71.83
0.00728	70.68	0.18044	72.01
0.00909	70.47	0.1944	72.20
0.01098	70.33	0.22136	72.54
0.01286	70.19	0.24833	72.76
0.01474	70.08	0.27531	72.95
0.01661	69.98	0.30235	73.12
0.01847	69.91	0.32925	73.28
0.02033	69.82	0.35627	73.42
0.02218	69.75	0.38321	73.55
0.02402	69.67	0.41003	73.66
0.02586	69.62	0.43707	73.78
0.02769	69.58	0.46396	73.87
0.02951	69.52	0.49075	73.97
0.03132	69.47	0.51771	74.04
0.03313	69.40	0.54433	74.13
0.03493	69.37	0.57167	74.21
0.03673	69.34	0.59832	74.28
0.03851	69.32	0.62497	74.33
0.0403	69.32	0.65199	74.39
0.0427	69.17	0.67915	74.46
0.04384	69.27	0.70536	74.52
0.0456	69.27	0.73188	74.56
0.04744	69.27	0.75762	74.63
0.04928	69.26	0.78319	74.71
0.05111	69.27	0.80838	74.77
0.05293	69.29	0.83409	74.82
0.05474	69.30	0.85903	74.87
0.06868	69.63	0.88421	74.92
0.0827	70.05	0.90817	74.98
0.09669	70.46	0.93346	75.02
0.11065	70.81	0.95716	75.07
0.12463	71.12	1	75.19

Sistema binario $C_3H_7OH+nC_8$.⁴³

$X_{C_3H_7OH}$	$\phi_v(\text{cm}^3/\text{mol})$	$X_{C_3H_7OH}$	$\phi_v(\text{cm}^3/\text{mol})$	$X_{C_3H_7OH}$	$\phi_v(\text{cm}^3/\text{mol})$
0.0020	82.54	0.0566	78.01	0.2677	76.55
0.0049	81.61	0.0645	77.95	0.3237	76.36
0.0096	81.00	0.0774	77.68	0.4337	76.09
0.0146	79.68	0.0318	79.32	0.5346	75.88
0.019	79.35	0.0709	77.90	0.6586	75.68
0.0289	78.82	0.0869	77.64	0.7272	75.58

0.0385	78.39	0.1216	77.29	0.8386	75.43
0.0479	78.23	0.1709	76.98	0.9437	75.27

Sistema binario $C_3H_7OH + C_4E_1$.

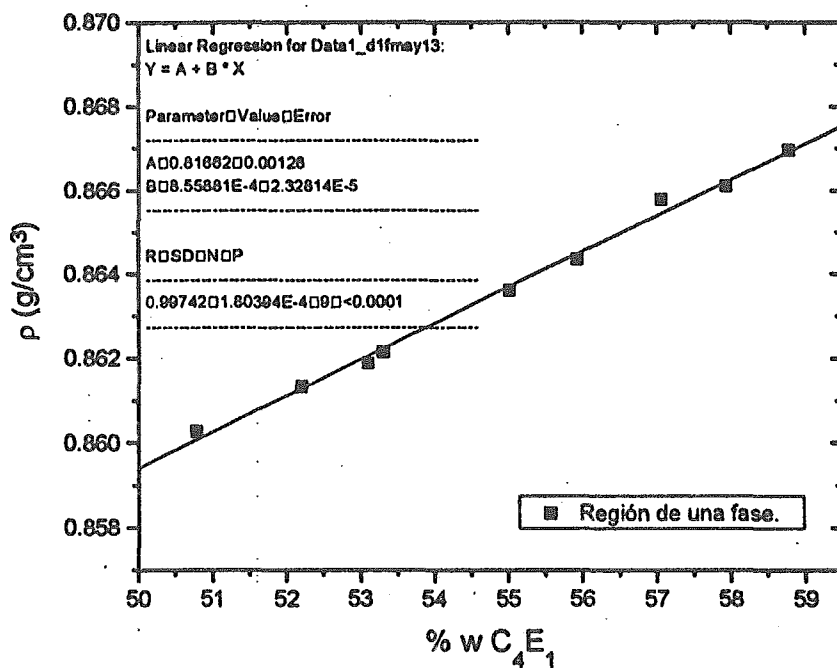
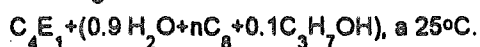
$x_{C_3H_7OH}$	$\phi_v(\text{cm}^3/\text{mol})$	$x_{C_3H_7OH}$	$\phi_v(\text{cm}^3/\text{mol})$
0.02998	72.624	0.11358	74.254
0.04634	73.43	0.12157	74.286
0.05071	73.443	0.13385	74.328
0.06063	73.744	0.15108	74.418
0.07701	74.03	0.15193	74.406
0.08007	73.969	0.16007	74.448
0.09154	74.078	0.18371	74.464
0.10107	74.147	0.19079	74.566
		0.20822	74.607

Sistema cuaternario $C_4E_1 + (0.9H_2O + nC_8 + 0.1C_3H_7OH)$.

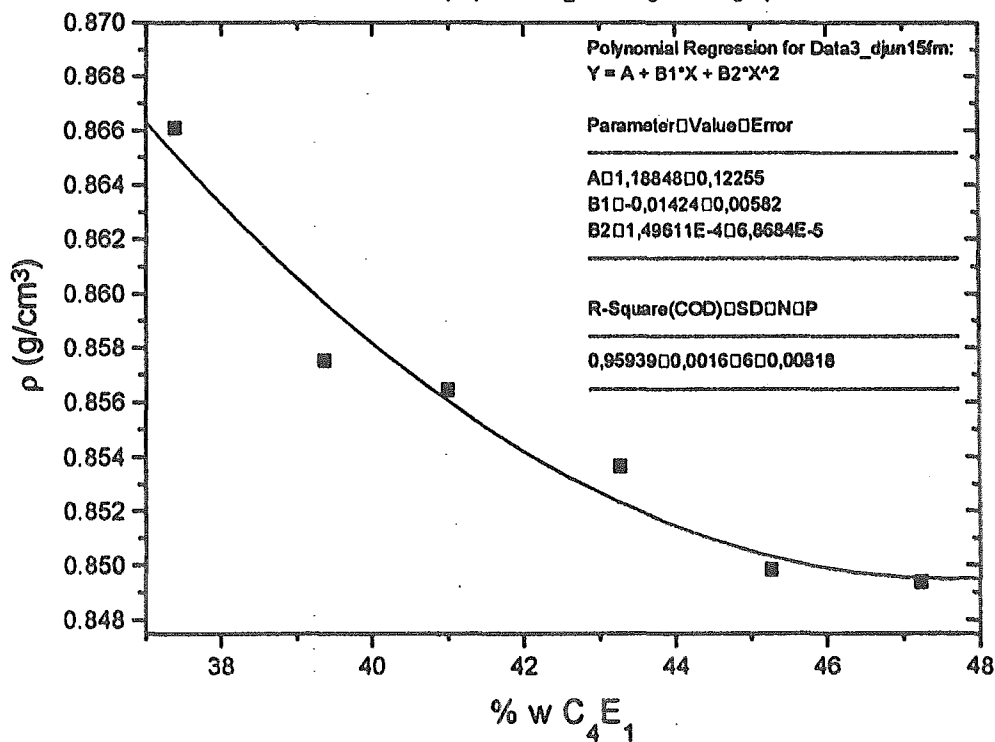
Experimento 1.		Experimento 2.		Una fase	
% w C_4E_1	$\phi_v(\text{cm}^3/\text{mol})$	% w C_4E_1	$\phi_v(\text{cm}^3/\text{mol})$	% w C_4E_1	$\phi_v(\text{cm}^3/\text{mol})$
37.34	65.64	38.04	74.99	52.20	81.60
38.39	75.38	38.99	80.12	53.10	82.29
39.35	82.45	39.41	83.08	53.30	81.87
40.20	85.06	42.26	95.73	55.01	81.60
41.34	90.03	42.78	98.92	55.93	81.53
42.21	96.85	42.80	97.90	57.06	79.49
42.91	97.59	45.78	106.21	57.93	80.97
44.17	104.92	44.82	107.77	58.78	80.24
45.19	113.65	46.61	109.43		
46.76	116.57	48.04	111.70		
47.23	120.00	48.20	111.74		
48.09	114.10	50.35	103.38		
48.26	111.44	50.61	97.55		
48.82	108.15	51.00	90.38		
49.11	107.08	51.47	83.80		
49.70	105.50				
50.64	125.99				
50.83	94.63				
51.21	88.00				

Gráficas de ajustes hechos a datos experimentales.

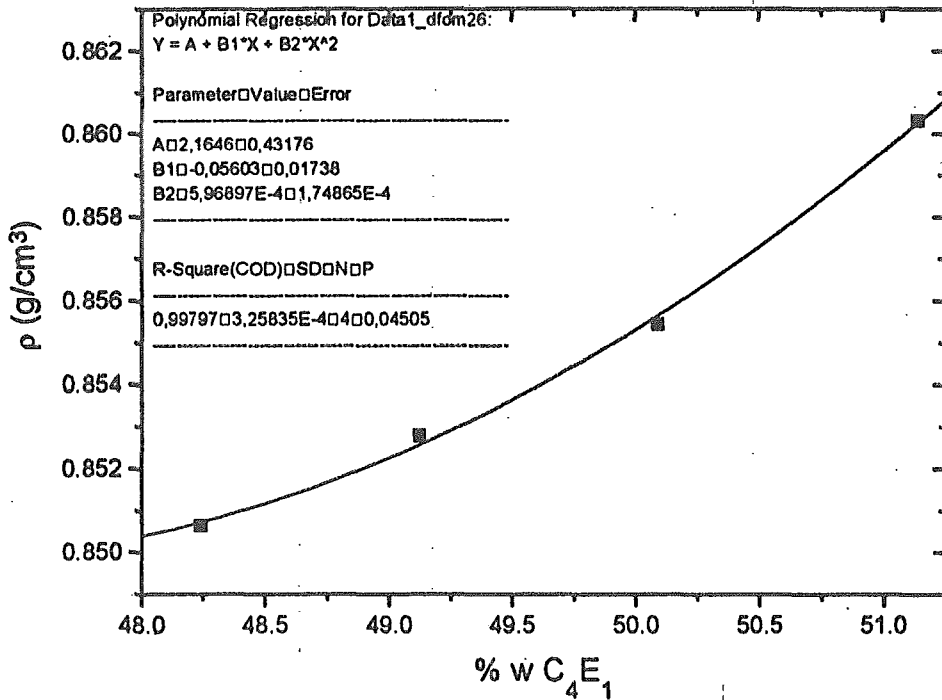
Densidad en la región de una sola fase del sistema cuaternario



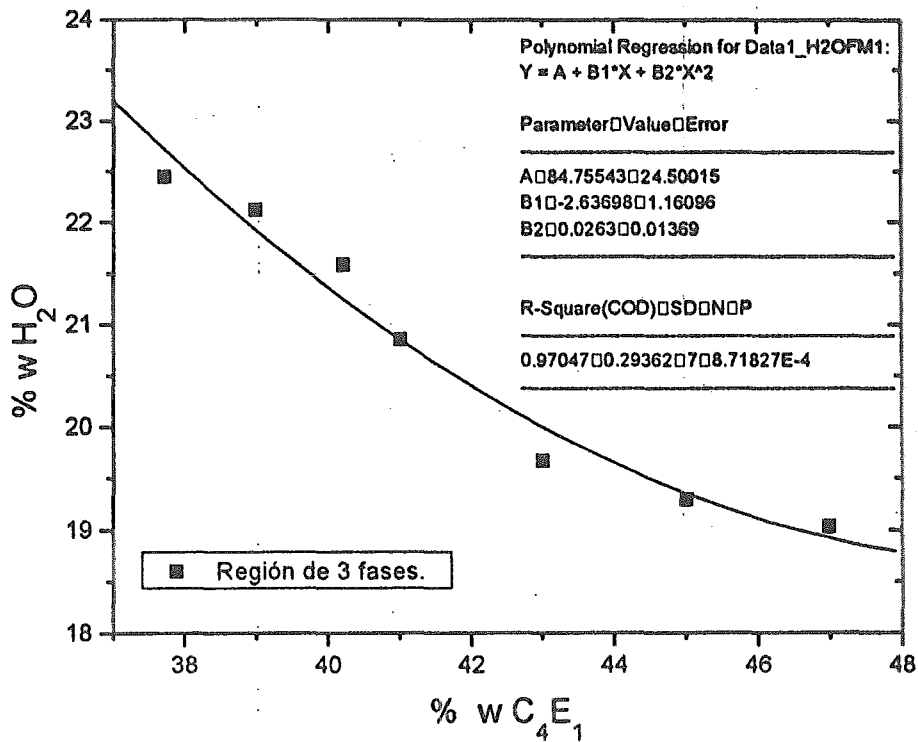
Densidad de la fase microemulsión en la región de 3 fases,
 sistema cuaternario $C_4E_1 + (0.9H_2O + nC_8 + 0.1C_3H_7OH)$, a 25°C .



Densidad de la fase microemulsión w/o, región de 2 fases.
 Sistema cuaternario $C_4E_1 + (0.9H_2O + nC_8 + 0.1C_3H_7OH)$, a 25°C.



Contenido de H_2O en la microemulsión, zona de tres fases.
 Sistema cuaternario $C_4E_1 + (0.9H_2O + nC_8 + 0.1C_3H_7OH)$, a 25°C.



Contenido de H₂O en la microemulsión rica en hidrocarburo,
 sistema cuaternario C₄E₁ + (0.9H₂O + nC₈ + 0.1C₃H₇OH), a 25°C.

