

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA



FASES DEL SISTEMA  
AGUA – ISOCTANO – METAL(II)/AOT  
PARA COBRE, NÍQUEL Y COBALTO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ JORGE DELGADO GARCÍA

I  
F  
U  
N  
A  
M

MÉXICO, D.F.

2001





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	Prof. Miguel Antonio Costas Basín
Vocal	Prof. Silvia del Socorro Pérez Casas
Secretario	Prof. Rolando Crisostomo Castillo Caballero
1er. Suplente	Prof. Ana Isabel Carranco Pérez
2o. Suplente	Prof. Josefina Adriana Verdejo Coss y León

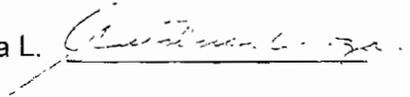
Tema desarrollado en el Instituto de Física de la UNAM

Asesor: Dr. Rolando C. Castillo C.



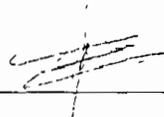
---

Supervisor Técnico: M. en C. Cristina Garza L.



---

Sustentante: José Jorge Delgado García.



---

## AGRADECIMIENTOS.

Agradezco al Dr. Rolando Castillo por las instalaciones y recursos puestos a mi disposición en el Instituto de Física y en el Instituto de Química a través del Dr. Marcos Martínez, por las becas de proyecto de Conacyt y SNI de que gocé durante la realización de este trabajo, por las actividades académicas en que me incluyó para ayudar a mi formación profesional y por sus excelentes comentarios y sugerencias durante el desarrollo del trabajo y la escritura de la tesis.

Agradezco a la M. en C. Cristina Garza por su apoyo en el trabajo de laboratorio y en la revisión y discusión de los datos, resultados y manuscrito final de la tesis

A mi mamá, por ser un apoyo constante durante toda mi vida.

A mis abuelos Román y Consuelo† y a mis tías Alejandra y Luz María, por desear siempre lo mejor para mí.

A mis hermanas Diana y Emma: gracias por ser mis amigas.

A mi Iliana: gracias por ayudarme a defender mis ideas.

A Carlos, Fernando y Nacho: gracias por su amistad.

## Índice

	Página
<b>Capítulo I. Introducción.</b>	1
<b>Capítulo II. Estudios en mezclas con anfifilos.</b>	7
II-a) Anfifilos.	7
II-b) Condiciones geométricas de estabilidad	8
II-c) Condiciones energéticas de estabilidad.	12
La fase $L_1$	14
La fase $L_\alpha$ .	15
La fase $L_3$ .	17
II-d) Equilibrios trifásicos en mezclas agua – aceite – tensoactivo.	19
<b>Capítulo III. Diagrama de fases del sistema agua – isooctano – Metal/AOT.</b>	21
III-a. Diagrama de prisma y diagrama de pescado para un tensoactivo iónico.	21
Diagramas ternarios.	21
Diagrama de prisma.	22
Diagrama de pescado para un tensoactivo iónico.	27
III-b. Trabajos en sistemas agua – isooctano – $M(AOT)_2$ realizados por otros grupos de investigación.	28
III-c. Condiciones de empaquetamiento para el sistema agua – isooctano – $Cu(AOT)_2$ .	29
Condiciones de empaquetamiento para arreglos en micelas.	30
Condiciones de empaquetamiento para las esferulitas.	33
III-d. Diagrama de fases del sistema agua – isooctano – $Cu(AOT)_2$ en regiones ricas en isooctano realizado por el grupo de Pileni.	35
Región I ( $w < 5$ )	35
Regiones II <sub>b</sub> y II ( $5 < w < 9$ ).	36

Regiones $III_t$ y $III_b$ ( $9 < w < 10$ )	37
Regiones $IV$ y $IV_b$ ( $10 < w < 15.5$ )	38
Regiones $V_t$ y $V_b$ ( $15.5 < w < 26$ ).	38
Regiones $VI$ y $VI_b$ ( $26 < w < 28.5$ ).	40
Región $VII$ ( $28.5 < w$ ).	40
<b>Capítulo IV. Experimentos.</b>	<b>42</b>
IV-a) Síntesis de los tensoactivos.	42
IV-b) Caracterización de los tensoactivos.	44
IV-c) Cálculos para preparar la mezcla agua – isooctano – Metal/AOT.	45
IV-d) Preparación de las mezclas y obtención de las fases.	48
IV-e) Medición de las fases encontradas.	48
IV-f) Medición de la densidad de las fases.	49
Principio físico de un densímetro de tubo vibratorio.	49
Determinación de la densidad.	50
<b>Capítulo V. Resultados y discusión.</b>	<b>51</b>
V-a) Análisis de los tensoactivos.	51
Análisis elemental.	51
HPLC.	53
Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno $RMN^{-1}H$ .	53
Espectros de infrarrojo (IR)	54
Espectrometría de masas (FAB+).	54
V-b) Notación utilizada	55
V-c) Resultados obtenidos.	56
Diagramas de pescado para $\alpha=0.50$	58
Diagramas de pescado para $\alpha=0.75$	62
Diagramas de pescado para $\alpha=0.90$	68
V-d) Relación de los datos obtenidos con los estudios realizados por el grupo de Pileni.	69
Observaciones sobre los estudios realizados por el grupo de Pileni.	69

Relación de las fases obtenidas por el grupo de Pileni en el sistema agua – isooctano – $\text{Cu}^{2+}$ /AOT con las obtenidas en este estudio	72
V-e) Fases fuera del equilibrio y equilibrios no reversibles en los diagramas de pescado	75
V-f) Indicaciones sobre cómo explicar el comportamiento observado en los sistemas agua – isooctano – $\text{M}^{2+}$ /AOT.	78
Descomposición del ion (AOT) <sup>-</sup> .	78
Sistema cuaternario agua – isooctano – $\text{M}^{2+}$ /AOT – etanol.	79
Metaestabilidad de las secuencias de fases obtenidas.	80
<b>Capítulo VI. Conclusiones.</b>	<b>82</b>
<b>Capítulo VII. Bibliografía.</b>	<b>85</b>

## Capítulo I. Introducción

Es de todos conocido cómo los utensilios de cocina engrasados pueden limpiarse con agua jabonosa, pero no pueden desengrasarse usando solo agua. Este fenómeno podemos describirlo diciendo que el jabón encuentra alguna forma para que la mezcla de agua y aceite parezca macroscópicamente como de una sola fase. Las mezclas de este tipo se conocen con el nombre de emulsiones y tienen la propiedad de incluir una fase líquida en otra. Aquí el jabón recibe el nombre de “tensoactivo” o “surfactante” (del inglés “surface active agent”).

Los tensoactivos se colocan en la interfase de las mezclas agua – aceite y logran solubilizarlos al crear una gran cantidad de superficie mesoscópica. La forma de la interfase está dada por restricciones geométricas y energéticas. Podemos encontrar agregados con geometrías sencillas como esferas y cilindros (micelas), agregados con capas consecutivas que forman una estructura tipo cebolla (esferulitas), capas planas y paralelas (lamelas) o estructuras tipo esponja, en donde la esponja sería una fase, el aire que ocupa los poros de la esponja la otra fase y en la superficie de la esponja se encontraría el tensoactivo. Podemos encontrar tanto al agua como al aceite dentro de los agregados, teniendo al otro líquido afuera de los agregados como fase continua. La esponja sería una estructura bicontinua como se muestra en la *Figura 1*.

Cuando una distancia característica de una microfase tal como la longitud de una interfase a otra es del orden de  $100 \text{ \AA}$ , estas mezclas reciben el nombre de “microemulsiones” y algunas de sus fases macroscópicas presentan

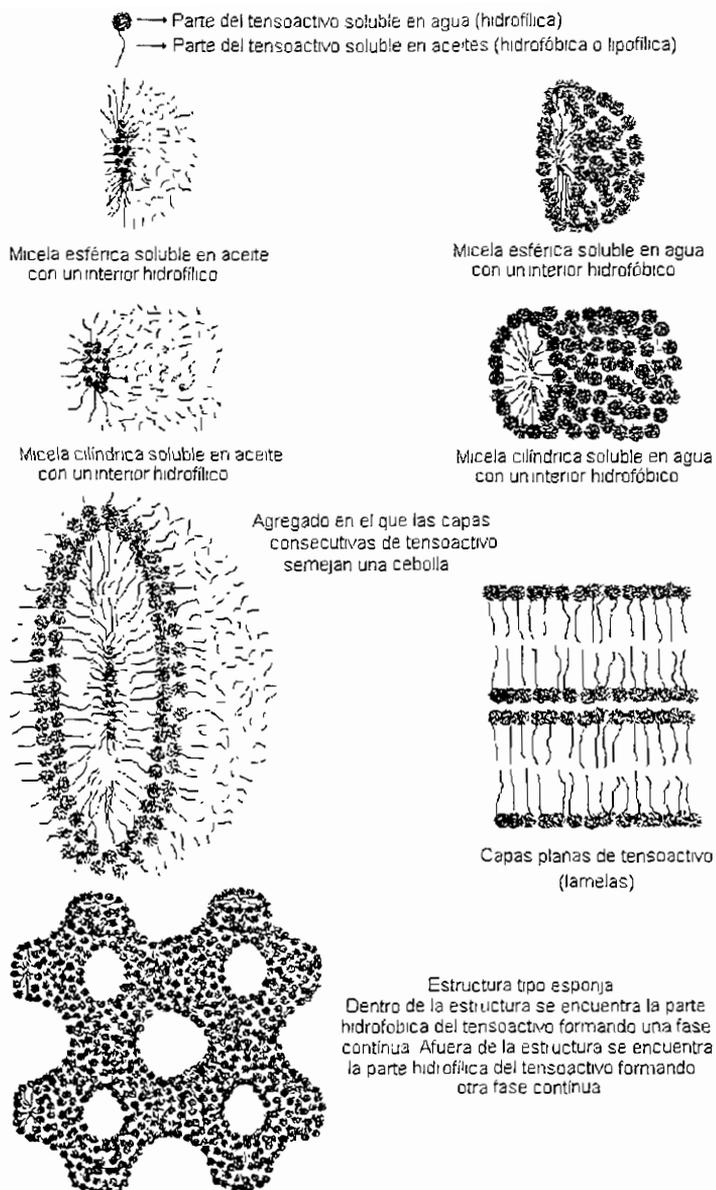


Figura 1 Se muestran algunas formas posibles de organización de la interfase en medios hidrofóbicos e hidrofílicos. Por simplicidad sólo se dibujaron las moléculas de tensoactivo.

propiedades físicas sorprendentes como el desvío de la luz polarizada (birrefringencia). A las fases birrefringentes, por presentar propiedades en unas direcciones y no en otras, se les conoce también como cristales líquidos liotrópicos.<sup>(1)</sup> La forma de obtener estas fases es controlando la presión, la temperatura o la concentración de los componentes del sistema: agua, aceite y tensoactivo.<sup>(2, 3)</sup>

Los sistemas agua – aceite – tensoactivo han sido ampliamente estudiados por sus interesantes propiedades físicas, por su similitud con sistemas biológicos y por su aplicación en muy diversas industrias.<sup>(5)</sup> Ya mencionamos una de las propiedades físicas de estos sistemas: el desvío de la luz polarizada. Otra propiedad física interesante es la desaparición de la viscosidad o turbidez de una microemulsión compuesta de agregados con geometrías sencillas o estructuras tipo cebolla (respectivamente) al pasar a una estructura tipo esponja.<sup>(4)</sup> Aunque las estructuras celulares se forman de interfases mucho más rígidas, estas también presentan similitudes con estos sistemas, por ejemplo la formación de las membranas de fosfolípidos (Ver *Figura 2*).<sup>(5)</sup>

Industrialmente, las propiedades de estos sistemas se utilizan para la producción de pinturas y cremas, por dar algunos ejemplos. Una aplicación muy particular es la obtención de metales en estado de oxidación cero con microestructuras ordenadas (esferas, hilos y láminas con nanómetros de ancho, etc.) generadas por la forma de la microestructura que presenta la microemulsión, la cual funciona como templete. Ya se han obtenido nanopartículas esféricas y cilíndricas de cobre partiendo de mezclas agua – isooctano –  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ ,

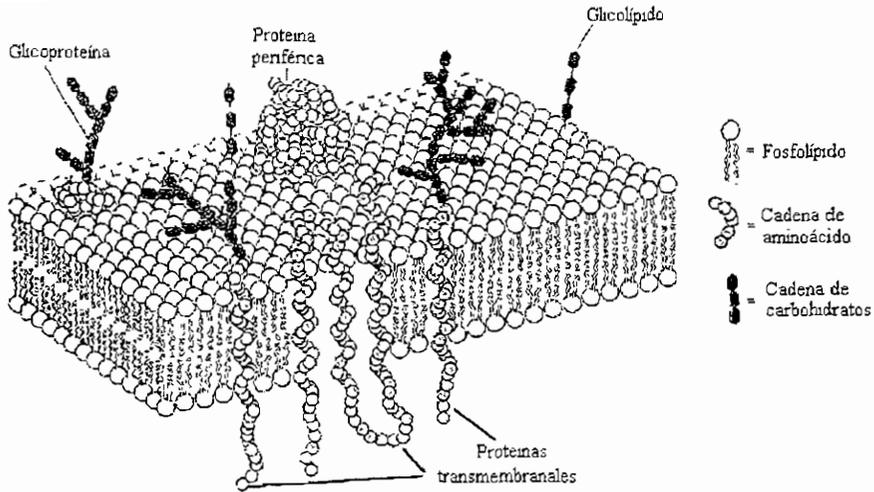
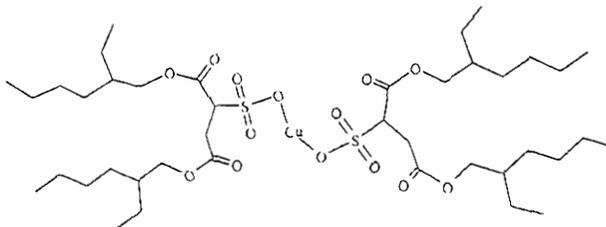


Figura 2 Se muestra la similitud que presenta una membrana celular con la interfase lamelar.

reduciendo el metal que se encuentra en el tensoactivo.<sup>(6)</sup> El isooctano es la forma abreviada para nombrar al 2,2,4-trimetilpentano y la fórmula  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  es la forma abreviada de escribir al tensoactivo bis 2-etilhexilsulfosuccinato de cobre.



La cantidad de fases y de microestructuras dentro de las fases que presenta el sistema agua – isooctano –  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  es muy grande y su comportamiento no es aún bien comprendido. Los trabajos del grupo de Pileni<sup>(7,8)</sup> desarrollados a 22°C y presión atmosférica en la región rica en isooctano, han

demostrado la existencia de lamelas y de diferentes formas de agregados disueltos en isooctano. Sin embargo, no se han hecho estudios en regiones menos concentradas de isooctano ni variando la temperatura de estas mezclas. Además, sólo se ha reportado el diagrama de fases en regiones ricas en isooctano para el tensoactivo  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  y no para otros tensoactivos metálicos de la forma  $\text{M}(\text{AOT})_2$ . Los pocos trabajos que se han hecho utilizando otros metales de transición en estado de oxidación (II), reportan solo puntos del diagrama de fases y no dan una idea general del mismo.<sup>(9, 10)</sup> En principio, no se sabe si este tipo de tensoactivos siguen el comportamiento general del diagrama de fases observado en muchos de los tensoactivos iónicos y si presentan series de Winsor.<sup>(3)</sup>

Esta tesis estudia tres sistemas formados por agua, isooctano y un tensoactivo de fórmula general  $\text{M}(\text{AOT})_2$ ; donde M es un metal de transición: cobre, cobalto o níquel. La primera parte de los resultados describe la secuencia de fases encontrada al variar la temperatura y la composición del sistema, lo que da una visión general de la secuencia de fases que se encuentra en estas mezclas. Utilizando estudios realizados por el grupo de Pileni<sup>(7,8)</sup> y con ayuda de experimentos de densidad; se propone la geometría de la interfase en algunas de las fases encontradas y se explica el comportamiento de las fases con la temperatura. La segunda parte de los resultados muestra algunos aspectos aún no explicados del comportamiento de estos sistemas: equilibrios no reversibles con la temperatura, fases fuera del equilibrio pero estables durante varios meses y cambios en las propiedades físicas del sistema provocados por la temperatura.

Para explicar aún de manera parcial los resultados obtenidos, se realizaron estudios de caracterización del tensoactivo<sup>(23)</sup> cuyo análisis involucra la posibilidad de agregados de varias moléculas de tensoactivo que no habían sido considerados y deshecha las hipótesis de descomposición del tensoactivo propuesta por algunos autores <sup>(11, 12)</sup>

## Capítulo II. Estudios en mezclas con anfifilos.

Hemos descrito en la Introducción, de manera muy general, las diversas formas que puede tomar la interfase en las mezclas agua – aceite – tensoactivo. Sin embargo, aún no hemos definido bien qué es un tensoactivo o surfactante, ni hemos dicho cuales son las propiedades que caracterizan a estas moléculas. Este capítulo empieza por definir a un tensoactivo, lo cual ayuda a entender porqué se acomoda en la interfase agua – aceite. Posteriormente se dan las condiciones geométricas y energéticas necesarias para la existencia de agregados dentro de una fase (micelas), para la existencia de la interfase plana periódica (lamelas) y para la existencia de la fase bicontinua. Las consideraciones energéticas combinadas con las restricciones geométricas explican casi totalmente el polimorfismo de la interfase y las propiedades macroscópicas observadas en estos sistemas. Terminamos el capítulo mostrando los equilibrios trifásicos encontrados en estas mezclas y los problemas de interpretación que presentan usando los modelos estudiados.

### II-a) Anfifilos.<sup>(5)</sup>

Se les llama “anfifilos” a las moléculas que tienen dos partes con afinidades distintas. Un caso particular de anfifilo son los “surfactantes” o “tensoactivos”: moléculas orgánicas de tamaño medio con una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica. Su nombre deriva de sus propiedades en solución: las

moléculas de surfactante se acomodan preferentemente sobre las superficies o las interfases y dan lugar a un descenso significativo de la tensión superficial.

Existen dos parámetros utilizados para clasificar a un anfifilo iónico:

- 1 La facilidad del anfifilo a ser ionizado.
2. El balance entre las secuencias hidrofílica e hidrofóbica del anfifilo.

La primera se refiere a la facilidad para ionizar la parte hidrofílica del anfifilo. Este parámetro puede ser modificado cambiando el pH o agregando sales inorgánicas.<sup>(5)</sup>

El segundo parámetro es conocido como el *HLB* del anfifilo (balance hidrofílico – lipofílico por sus siglas en inglés). En alguna escala adecuada puede definirse el *HLB* total de una mezcla sumando el *HLB* de cada anfifilo o cosurfactante.<sup>(5)</sup> Ejemplos de cosurfactantes son los alcoholes y las aminas

Cambiando estos parámetros es posible producir cambios en la forma de la interfase.

## **II-b) Condiciones geométricas de estabilidad.**<sup>(4,5)</sup>

En sistemas agua – aceite – surfactante, los surfactantes se acomodan preferentemente en la interfase agua – aceite y disminuyen la tensión de la interfase ( $\sigma$ ). En muchos casos la disminución de  $\sigma$  se detiene en una determinada concentración de surfactante y la adición de surfactante no afecta a  $\sigma$  porque este prefiere acomodarse en el interior de una fase. Con valores de  $\sigma$  finitos y pequeños, es posible hacer emulsiones. Las gotas de una fase incluidas en otra tienen tamaños de  $10 \mu m$  de diámetro y son metaestables Sin embargo,

un sistema como estos puede incrementar el área interfacial y producir sistemas finamente divididos llamados microemulsiones que pueden caer en dos casos:

1. Las interfases forman micelas o lamelas que macroscópicamente forman fases viscosas. Un parámetro importante para entender la forma de estas interfases es el área de interfase por molécula de surfactante ( $\Sigma$ ). En una aproximación de primer orden  $\Sigma$  se mantiene constante con la concentración de surfactante, pero una mejor aproximación muestra un incremento de  $\Sigma$  con el contenido de agua. Otro parámetro importante es la curvatura ( $1/R$ ) de la interfase, con la convención de que es positiva para una micela normal (la parte hidrofóbica en el interior) y negativa para una micela invertida. Este parámetro está fuertemente controlado por impedimentos estéricos.

Llamando  $V$  al volumen de la cola de una molécula de surfactante y  $R_0$  al radio de una micela esférica hecha de  $p$  moléculas, el área total de la micela es  $4\pi R_0^2 = p\Sigma$  y el volumen de la micela es  $(4\pi/3)R_0^3 = pV$ . Suponiendo que las cadenas de surfactante tienen una longitud  $l_0$ , esta estructura se vuelve aceptable sólo cuando  $l_0$  y  $R_0$  se vuelven comparables ( $l_0 \sim 3V/\Sigma$ ). De la misma forma, para un cilindro  $l_0 \sim 2V/\Sigma$  y para estructuras lamelares  $l_0 \sim V/\Sigma$ .

Evaluando el parámetro  $\varepsilon = V/l_0\Sigma$  propuesto por Israëlachvili,<sup>(13)</sup> es posible predecir la forma de la interfase que se encontrará preferencialmente, como se muestra en la *Figura 3*. Las distancias características de las microfases y las medidas del tensoactivo son comparables ( $l_0 \cong R_0$ ) principalmente en mezclas ternarias con muy bajo contenido de agua o aceite y en mezclas binarias agua – tensoactivo.

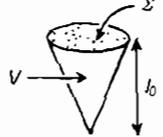
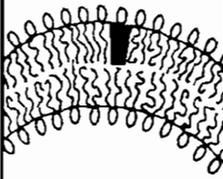
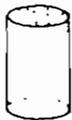
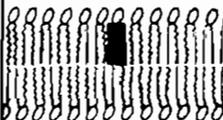
Valores del parámetro $\alpha = V/l_0 \Sigma$ propuesto por Israelachvili	Geometría de la molécula	Estructuras formadas	Ejemplos
< 1/3	Cono 	Micelas esféricas 	Surfactantes de una sola cadena hidrofóbica y una cabeza polar muy grande, p ej dodecilsulfóxido de sodio (SDS) en agua
1/3-1/2	Cono truncado 	Micelas cilíndricas 	Surfactantes de una sola cadena hidrofóbica con cabeza polar pequeña como el SDS en agua con sal y lípidos no iónicos
1/2-1	Cono truncado 	Bicapas flexibles, vesículas 	Surfactantes con dos cadenas hidrocarbonadas y cabeza polar grande, por ejemplo los lípidos fosfatidilserina y lecitina
~ 1	Cilindro 	Bicapas planas 	Surfactantes con dos cadenas hidrocarbonadas y cabeza polar pequeña como la fosfatidil-etanolamina
- 1	Cono truncado invertido 	Micelas invertidas 	Surfactantes con cabeza polar pequeña y dos cadenas hidrocarbonadas con varias insaturaciones cis, por ejemplo la fosfatidil-etanolamina insaturada

Figura 3 Evaluando el parámetro  $\alpha$  propuesto por Israelachvili<sup>(13)</sup> podemos predecir la forma preferencial que presenta la interfase

2. Las interfases forman micelas hinchadas a bajas concentraciones de aceite y estructuras más complejas como la fase esponja a concentraciones de aceite más altas. El tensoactivo provoca que  $\sigma$  se vuelva cero sin la inclusión previa del mismo en una fase. Estas fases son transparentes y presentan una viscosidad baja.

Si consideramos micelas esféricas monodispersas, el área de la interfase por molécula de surfactante ( $\Sigma$ ), puede encontrarse de la ecuación  $4\pi R^2 = n_s \Sigma$  y definiendo "n" (el número de moléculas por agregado) como  $n_s / \nu$ , donde  $n_s$  es el número moléculas de surfactante por centímetro cúbico y  $\nu$  los agregados de aceite en agua por centímetro cúbico (el agua como medio

continuo), se obtiene la ecuación:  $\frac{n_s}{\nu} = \frac{4\pi R^2}{\Sigma}$ . Llamando  $\phi_o$  a la fracción de volumen de aceite (volumen de aceite / volumen total), el volumen de aceite por agregado puede verse como  $\phi_o / \nu$  y como el volumen de aceite está

dentro de una micela esférica, obtenemos la ecuación.  $\frac{\phi_o}{\nu} = \frac{4\pi R^3}{3}$

Combinando estas dos ecuaciones, se obtiene la ecuación:  $R\Sigma = \frac{3\phi_o}{n_s}$ .

Un aspecto interesante es que en estas interfases la curvatura está en función de  $\phi_o$  y  $n_s$ . Este modelo geométrico no es suficiente para explicar interfases de este tipo, debido a que a valores bajos de  $n_s$  se observarían agregados muy grandes ( $R$  grande) y en una microemulsión el tamaño de los agregados permanece del orden de 100 Å. Experimentalmente se ha

encontrado que para  $n_s$  chico,  $\Sigma$  tiende a un valor límite  $\Sigma^*$  y la ecuación deja de ser válida, lo que indica que en estas mezclas la curvatura no es una característica de estabilidad.<sup>(4)</sup>

### II-c) Condiciones energéticas de estabilidad.<sup>(4,5)</sup>

El problema principal en los modelos geométricos para explicar las microemulsiones es la falta de consideración de los siguientes aspectos:

1. Las interfases son blandas y pueden curvarse ligeramente a grandes escalas. La energía por unidad de área necesaria para imponer la curvatura  $1/r_1$  y  $1/r_2$  a un objeto de dos dimensiones con curvatura espontánea  $c_0$  fue definida por Helfrich.<sup>(25)</sup>

$$E_{el} = \int \left[ \frac{1}{2} K (c_1 + c_2 - c_0)^2 + K c_1 c_2 \right] dA$$

y recibe el nombre de "Energía Libre de Helfrich"  $E_{el}$  es la energía necesaria para deformar un elemento de área  $dA$  con curvaturas  $c_1=1/r_1$  y  $c_2=1/r_2$  desde la curvatura espontánea  $c_0$   $K$  es el módulo elástico de doblamiento y  $K$  es el módulo elástico asociado a deformaciones de la bicapa en forma de silla de montar

En las emulsiones,  $E_{el}$  representa sólo una corrección menor y el comportamiento es dictado por  $\sigma$ , pero en las interfases con geometrías complicadas como la fase esponja, el valor de la energía asociada a la curvatura se vuelve relevante para las propiedades macroscópicas y el equilibrio de fases

2. En surfactantes iónicos hay que considerar la distribución de cargas provocada por el medio y la geometría de las partículas. Cuando la geometría de la interfase se aproxima a un plano es posible encontrar una constante llamada "Longitud de Debye" ( $D$ ), que cuantifica la longitud de la "vaina" iónica que rodea a la interfase:

$$D^2 = \frac{\varepsilon k_B T}{2n_0 q^2}$$

Donde  $\varepsilon$  es la permitividad eléctrica del medio,  $n_0$  es la concentración de iones en el medio,  $q$  es la carga eléctrica que transporta un ion,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura. Podemos ver ahora cómo la concentración y la carga de los iones provoca un cambio en la distancia que hay entre partes de la interfase separadas por un medio de permitividad eléctrica  $\varepsilon$ .

3. La interacción entre diferentes partes de la interfase es importante para la estabilidad de la interfase. Las fuerzas de van der Waals de largo alcance favorecen muchas veces un acercamiento de las interfases hasta que, en el caso de surfactantes iónicos, la repulsión electrostática se vuelve importante.<sup>(4)</sup>

Considerando las tres anteriores condiciones de estabilidad, es posible entender la formación y la estabilidad de las diferentes formas que toma la interfase:

## La fase $L_1$ .

Se usa el término  $L_1$  para las fases compuestas por agregados esféricos y cilíndricos porque la transformación de esferas a cilindros solamente incrementa la viscosidad pero no provoca un cambio de fase. Macroscópicamente la fase  $L_1$  es homogénea y ópticamente isotrópica

La energía requerida para imponer la curvatura  $1/r$  a un objeto de longitud  $dl$  está dada por la ecuación:  $dE_{c,t} = \frac{1}{2} K \frac{1}{r^2} dl$ , que es un caso particular de la ecuación mostrada anteriormente cuando uno de los radios de curvatura es igual a  $r_0$ ,  $r_0$  es despreciable en relación con  $r$  y un elemento de área no varía.  $dA = Ldl$  Cada extremo de un cilindro finito tiene una forma esférica que se pierde cuando cilindros separados de  $n'$  y  $n''$  agregados se unen en un cilindro de  $n' + n''$  agregados (Ver Figura 4.1), bajando la energía de la interfase.

El tamaño de los cilindros es determinado entonces por un balance entre la energía ganada  $\Delta E_{topas}$  en una unión y la disminución de la entropía de mezclado. No es difícil hacer cálculos estadísticos de estos grados de libertad porque  $\Delta E_{topas}$  no depende del tamaño del cilindro ni de la topología de la micela. El tamaño medio del cilindro  $\langle L \rangle$ , varía de una forma continua y de manera rápida con  $\Delta E_{topas}$ :  $L \propto e^{\frac{2N_{topas}}{k_p T}}$ .  $\Delta E_{topas}$  puede ser tan alto como  $30k_B T$  y  $\langle L \rangle$  ser de varias micras. El enredado entre estos cilindros se da desde una concentración muy baja y explica la alta viscosidad de la solución. Con un modelo propuesto por Talmon y Prager<sup>(24)</sup> se obtiene un parámetro llamado longitud de persistencia  $l_p$  para la interfase. La interfase es esencialmente plana a escalas

menores que  $l_p$  y piezas consecutivas de interfase de área  $l_p^2$  tienen orientaciones independientes (ver Figura 4.2).  $l_p$  y  $K$  están relacionados por la ecuación:

$$l_p = \frac{K}{k_b T} \quad (5)$$

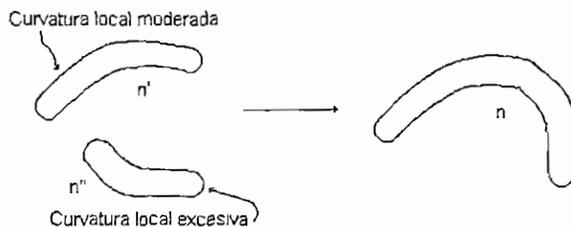


Figura 4.1. Muestra cómo disminuye la energía de la interfase eliminándose dos tapas cuando dos cilindros se unen

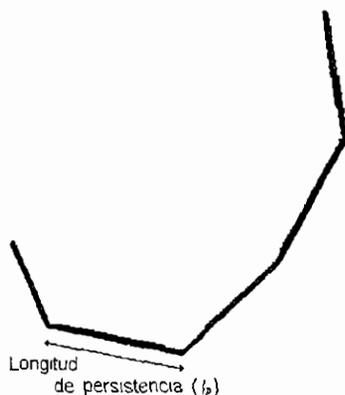
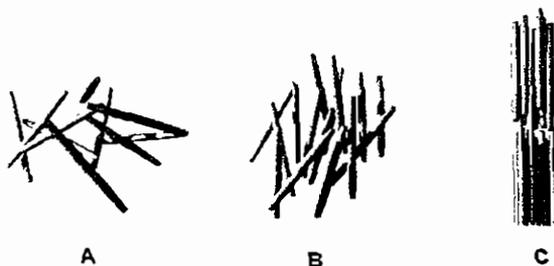


Figura 4.2 Muestra la longitud de persistencia, parámetro encontrado por Talmon y Prager<sup>(24)</sup> debajo del cual la interfase es plana y tiene una orientación independiente.

### La fase $L_\alpha$ .

La fase lamelar recibe el nombre de  $L_\alpha$ . Macroscópicamente esta fase es transparente con luz natural, pero cuando se ve a través de polarizadores

cruzados se ilumina de colores producidos por birrefringencia. Este fenómeno indica que la fase  $L_\alpha$  posee una estructura organizada a grandes distancias. Usando un microscopio óptico se encuentran en  $L_\alpha$  texturas características de los cristales líquidos esmécticos y experimentos de difracción muestran bicapas infinitas, planas, paralelas, periódicas y estables en soluciones diluidas (Ver *Figura 5*)



*Figura 5 Un líquido compuesto de moléculas alargadas puede encontrarse: A) En estado isotrópico con las moléculas totalmente desordenadas. B) En estado nemático, en el cual las moléculas están alineadas sólo a lo largo y C) En estado esméctico, en el cual las moléculas están alineadas a lo largo y por sus centros, formando capas*

Si consideremos la interfase hecha de objetos planos como discos, en la parte central de estos discos dicha interfase es llana y en los bordes tiene una forma cilíndrica. El exceso de energía que controla el crecimiento del disco es proporcional al largo de los bordes:  $\Delta E_{\text{borde}}(A) \sim A^{1/2}$ , donde  $A$  es el área total del disco. En este caso el exceso de energía relacionada con la fusión de dos discos se incrementa con el área de los discos originales. En el caso de soluciones micelares cilíndricas esto no sucede porque  $\Delta E_{\text{tapa}}$  no depende del tamaño del cilindro. Esta diferencia implica que después de algún valor de energía por unidad de longitud, la unión de discos prosigue hasta que un disco infinito se produce.

Considerando una superficie bidimensional de gran área,  $c_0$  está definida por cada monocapa y generalmente no es cero, pero la simetría que impone la bicapa la hace ser prácticamente cero.

W. Helfrich<sup>(5)</sup> explicó porqué en soluciones diluidas la fase  $L_\alpha$  mantiene un arreglo periódico. Consideró una sola membrana flexible confinada entre dos paredes separadas por una distancia  $2d$ ; así una gran cantidad de configuraciones que la membrana podría tener en ausencia de estas paredes se pierden por confinamiento. La reducción en la entropía decrece cada vez que decrece la distancia  $2d$  que confina la bicapa. A su vez, una bicapa también ejerce presión sobre las paredes que la confinan. Helfrich también calculó el cambio en la energía libre por unidad de área de la membrana asociada al confinamiento ( $\Delta F/A \approx T\Delta S/A$ )

$$\frac{\Delta F}{A} = \frac{3\pi^2}{128} (k_b T)^2 K d^2$$

En la fase lamelar la misma interacción estérica opera entre las bicapas sucesivas. El hecho de que la energía dependa de  $1/d^2$  confirma que este es un efecto de largo alcance y explica la periodicidad en soluciones diluidas. La entropía perdida por el ordenamiento de las bicapas se gana en la fluctuación de las moléculas en distancias cortas.

### **La fase $L_\beta$ .**

Esta fase es transparente, fluida y no es birrefringente salvo cuando se agita. Su estructura no está totalmente demostrada pero una gran cantidad de experimentos la avalan. Imaginemos dos membranas adyacentes que se tocan,

se funden y forman un paso. Imaginemos ahora una gran cantidad de este suceso y se obtiene la estructura de la fase  $L_3$  (Ver Figura 6).

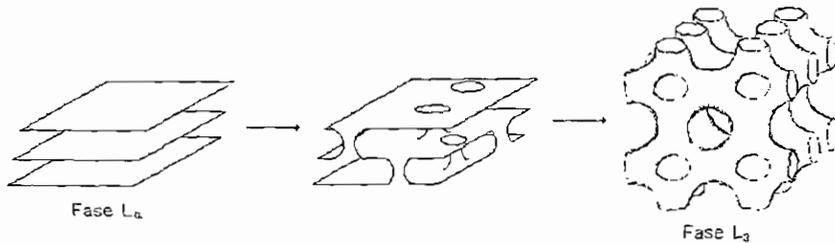


Figura 6 Cuando dos capas planas adyacentes forman un paso se inicia la obtención de la fase  $L_3$ .

Sus principales características son:

1. No hay orientación u orden a gran distancia.
2. La membrana infinita tiene aspecto de silla de montar en todas direcciones para conectar la estructura en el espacio.

Cada monocapa por sí misma no constituye una estructura simétrica y en general no tiene una curvatura espontánea de cero, pero dos monocapas idénticas pueden ser forzadas a una curvatura de cero. Cuando  $c_0$  es negativa (cóncavo hacia la fase acuosa) el antagonismo entre las bicapas puede removerse por deformación espontánea de la bicapa en una silla de montar. Si  $c_1 = -c_2$  la curvatura principal es cero, pero la curvatura espontánea está lo más cerca posible de  $|c_0|$

Si tomamos nuevamente la ecuación:

$$dE_{cl} = \left[ \frac{1}{2} K(c_1 + c_2)^2 + Kc_1c_2 \right] dA$$

y consideramos una deformación tal que  $c_1 = -c_2$  (notemos que  $c_1 + c_2 = 0$ ), podemos analizarla por medio del teorema de Gauss – Bonet. Este teorema muestra que la integral de la curvatura gaussiana  $c_1c_2$  sobre una superficie sin bordes es topológicamente invariante:

$$\int_{\Sigma} c_1c_2 dA = 4\pi(1 - n_h)$$

En esta integral  $n_h$  es una medida de la complejidad topológica de la superficie  $c_1c_2$  es una medida de la complejidad topológica de superficies sin bordes y  $K$  es una medida de la energía elástica puesta en juego durante una alteración topológica de la membrana. Aplicando este teorema podemos calcular la diferencia de la contribución de la estructura a la energía elástica:

$$\Delta E_{el}(L_\alpha \rightarrow L_3) = -4\pi KN$$

En donde  $N$  es la conectividad total de la fase  $L_3$ . Si  $K$  se incrementa o  $K$  disminuye se favorece la conectividad y la estructura  $L_3$ . Si  $K$  decrece o  $K$  aumenta se favorece la estructura  $L_\alpha$ .

#### II-d) Equilibrios trifásicos en mezclas agua – aceite – tensoactivo.<sup>(4,5)</sup>

La *Figura 7* muestra la variación de la tensión interfacial para un sistema de agua – aceite – tensoactivo.  $\Pi$  es cualquier parámetro que cambie la forma de la interfase, “M” se refiere a la fase de la microemulsión, “O” al aceite y “W” al agua. Las zonas I y II consisten en lamelas o agregados. La zona III presenta problemas geométricos con respecto a I y II porque los experimentos no revelan

arreglos geométricos elementales definidos. Se han utilizado dos caminos para intentar encontrar la forma de los objetos en esta zona:

1. La relación entre el área interfacial y el grado de división del sistema disperso. La estabilidad y las condiciones de movimiento de los sistemas finamente divididos han servido para modelar superficies mínimas. Si nosotros acercamos dos esferas hasta que se pongan en contacto, las formas poliédricas y el área superficial se pierden en las zonas de contacto. El área interfacial se reduce y aparece una fase bicontinua.
2. La termodinámica de los sistemas finamente divididos con tensión interfacial extremadamente baja. El modelo energético utilizado para explicar las microemulsiones es altamente degenerado y perturbaciones en la energía libre pueden provocar un equilibrio de tres fases.

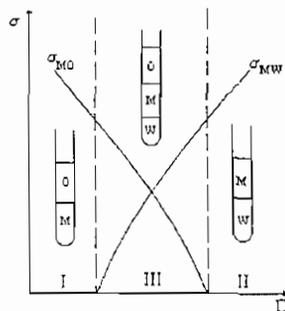


Figura 7

Aunque estas ideas ayudan a imaginar la forma de la interfase que existe en el equilibrio trifásico, los experimentos no revelan objetos definidos y no se conoce aún la forma de esta interfase

### Capítulo III. Diagrama de fases del sistema agua – isooctano – Metal/AOT

#### III-a) Diagrama de prisma y diagrama de pescado para un tensoactivo iónico.<sup>(2,3)</sup>

##### Diagramas ternarios.

A temperatura y presión constantes las mezclas de agua (A), aceite (B) y tensoactivo (C); pueden representarse en un triángulo de Gibbs como se muestra en la

Figura 8:

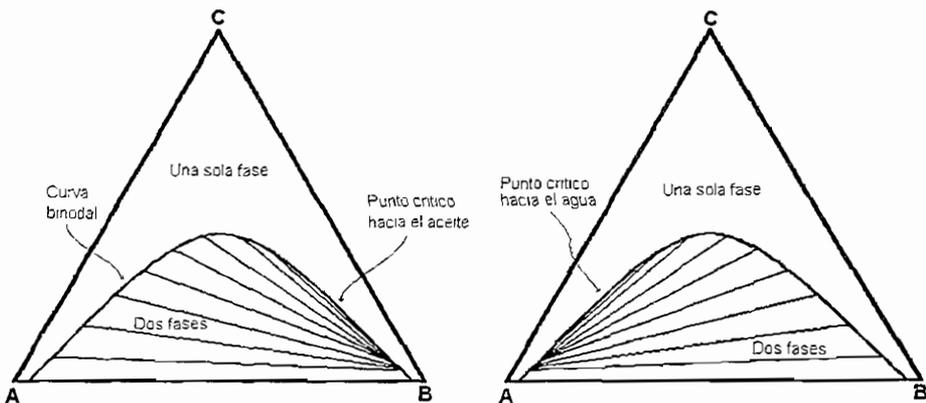


Figura 8 Triángulos de Gibbs representando el equilibrio de fases de un sistema agua – aceite – tensoactivo

La curva en el diagrama binario (binodal) representa el cambio de la solución a un sistema bifásico en la parte rayada. Las líneas de la parte rayada representan la composición de las fases del sistema sobre esa línea, que está dada por los puntos en que se intersecta esta línea con la binodal. La línea se convierte en un punto, llamado punto crítico (pc), sólo en un lugar de la binodal. En este punto la tensión interfacial entre el agua y el aceite desaparece, volviéndose monofásica la mezcla. Es muy importante notar que si el punto crítico se encuentra del lado rico en agua, el tensoactivo es más

soluble en el aceite. Si el  $pc$  se encuentra del lado rico en aceite, el tensoactivo es más soluble en agua.

Estas mezclas también pueden separarse en tres fases líquidas (Ver Figura 9) en un intervalo definido de temperatura: una fase acuosa, una fase rica en tensoactivo y una fase orgánica

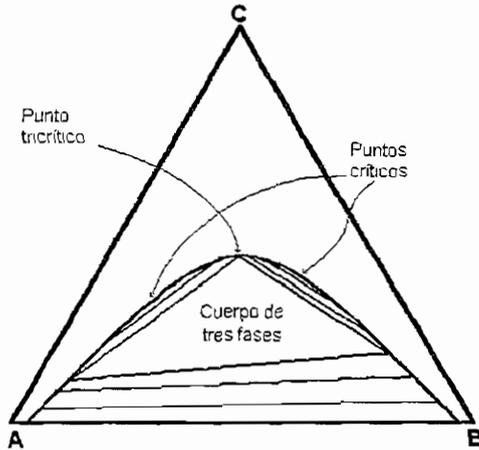


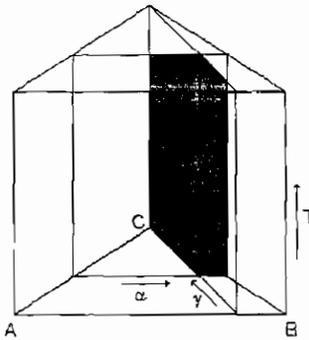
Figura 9 Triángulo de Gibbs en donde aparece un cuerpo de tres fases dentro de la zona bifásica

Notemos que en este diagrama hay dos puntos críticos y un punto sobre la binodal en el cual el cuerpo de tres fases toca el cuerpo homogéneo del diagrama. Este punto es el punto tricrítico ( $ptc$ ).

### Diagrama de prisma.

Si se mantiene la presión constante es posible representar el comportamiento de estos sistemas con la temperatura en un prisma triangular (los experimentos muestran que el cambio de estos sistemas con respecto a la presión es despreciable en comparación al cambio que presentan con respecto a la temperatura). La base del prisma

sería un triángulo de Gibbs con A, B y C como variables y la temperatura sería la altura del prisma como se muestra en la *Figura 10*.



*Figura 10* Prisma utilizado para representar el cambio de un sistema de tres componentes (A, B y C) con la temperatura (T). Se muestran los planos para  $\alpha$  constante o  $\gamma$  constante, cuya intersección a una temperatura dada define un punto en el diagrama de prisma

Para definir un punto en este prisma escogemos los tres parámetros siguientes:

1. La temperatura:  $T$
2. El porcentaje en peso del aceite en la mezcla binaria agua – aceite:  $\alpha$
3. El porcentaje en peso del tensoactivo en la mezcla ternaria agua – aceite – tensoactivo:  $\gamma$

Si el cuerpo de tres fases no se forma para alguna mezcla en particular, encontramos un diagrama de prisma como el mostrado en la *Figura 11*.

El conjunto de puntos críticos se conoce como la línea crítica ( $lc$ ), que tiene un punto de inflexión cuando el tensoactivo es igualmente soluble en agua y en aceite. Para un tensoactivo iónico la línea crítica va del lado del diagrama rico en agua a bajas temperaturas al lado rico en aceite a altas temperaturas. Para un tensoactivo no iónico el comportamiento es contrario (la línea crítica va del lado rico en aceite a bajas

temperaturas al lado rico en agua a altas temperaturas). Esta es la principal diferencia entre el diagrama de prisma de un tensoactivo iónico y uno no iónico.

Estudiar el comportamiento de las mezclas binarias tensoactivo – agua y tensoactivo – aceite en función de la temperatura será nuestra primera aproximación para entender el comportamiento de estos sistemas (la mezcla agua – aceite se considera

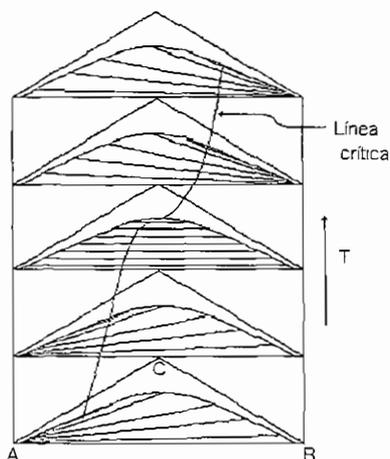


Figura 11 Diagrama de prisma mostrando la línea crítica de un sistema agua – aceite – tensoactivo iónico que no presenta cuerpo de tres fases.

inmiscible en todo el intervalo de temperatura estudiado).

Para tensoactivos iónicos, la mezcla tensoactivo – aceite muestra una temperatura que llamaremos  $T_{\alpha}$  después de la cual el tensoactivo y el aceite son totalmente miscibles (Ver Figura 12).  $T_{\alpha}$  se encuentra generalmente debajo de  $0^{\circ}\text{C}$ .

La mezcla tensoactivo – agua se vuelve completamente miscible después de una temperatura  $T_{\delta}$  que generalmente se encuentra entre el punto de fusión y el punto de ebullición del agua. Se ha encontrado que aunque a altas temperaturas tanto el agua

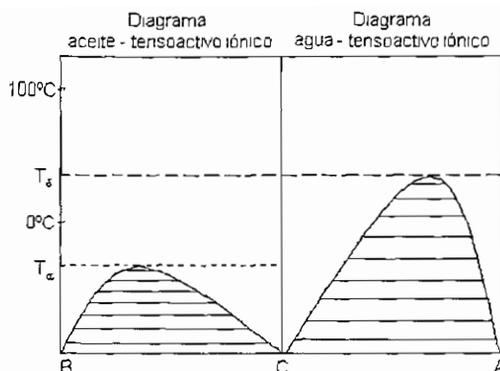


Figura 12. Diagramas de mezclas binarias aceite – tensoactivo iónico y agua – tensoactivo iónico que muestran los equilibrios de fases más comúnmente encontrados al variar la temperatura.

como el aceite pueden solubilizar a un tensoactivo iónico, el agua es mejor disolvente para un tensoactivo iónico. Esto hace que la línea crítica cambie del lado rico en agua hacia el lado rico en aceite. La mezcla ternaria agua – aceite – tensoactivo iónico puede presentar tres fases a bajas temperaturas debido a que debajo de  $T_\alpha$  el tensoactivo iónico es parcialmente soluble tanto en agua como en aceite.

A  $T_\delta$  el cuerpo heterogéneo del diagrama se desconecta del plano de la mezcla binaria agua – tensoactivo iónico y la línea crítica empieza a moverse dentro del diagrama del lado rico en agua hacia el lado rico en aceite, terminando en el punto crítico de la mezcla aceite – tensoactivo iónico.

Cuando el número de carbonos de un tensoactivo iónico se incrementa no afecta a  $T_\delta$  pero sí a  $T_\alpha$ . Esto provoca que el tensoactivo pueda disolverse mejor en aceite que en agua. En un cierto número de carbonos, esta línea crítica presenta un punto llamado "punto tricrítico". Este punto marca el principio de la zona de tres fases y esta zona se incrementa al incrementarse el número de carbonos del tensoactivo (Ver Figura 13). No

debemos perder de vista que el punto tricrítico está definido por unas coordenadas  $T$ ,  $P$ ,  $\alpha$ , y  $\gamma$ .

Para un tensoactivo iónico, el cuerpo de tres fases aparece en la isoterma  $T_i$  a baja temperatura. En  $T_i$  la fase rica en aceite se parte generando un cuerpo de dos y un cuerpo de tres fases en forma de triángulo. Cada vértice del triángulo se mueve sobre la línea binodal hasta que el triángulo desaparece en la isoterma  $T_u$  de lado rico en agua.

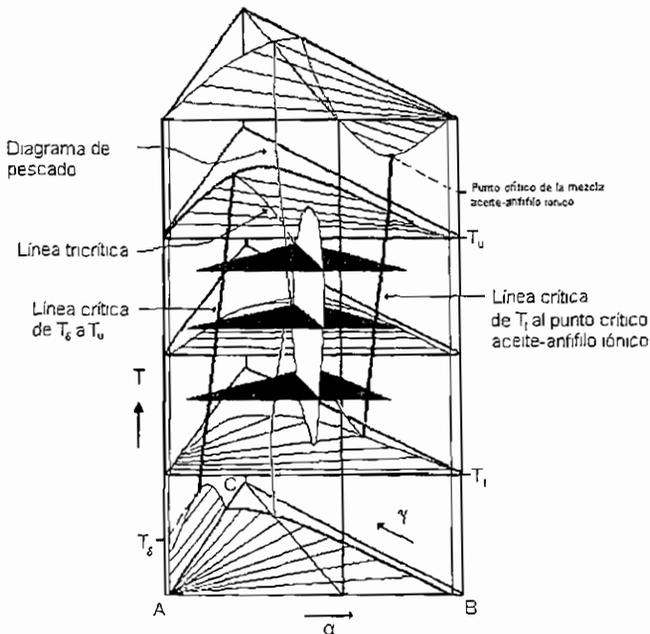


Figura 13. Diagrama de prisma para un tensoactivo iónico que presenta equilibrios trifásicos.

La unión de los puntos tricríticos dentro del diagrama generan una línea llamada línea tricrítica. Esta línea corre, para tensoactivos iónicos, del lado rico en aceite al lado rico en agua, y de  $T_i$  a  $T_u$  respectivamente. En este diagrama encontramos dos líneas críticas;

una del lado rico en aceite que corre desde  $T_\delta$  hasta  $T_u$  y otra del lado rico en agua que corre desde  $T_l$  hasta el punto crítico de la mezcla aceite – tensoactivo iónico.

### Diagrama de pescado para un tensoactivo iónico.

Idealmente, incrementando la temperatura en mezclas aceite – agua al 50% en peso y concentraciones muy bajas de tensoactivo, se encuentra la secuencia  $2 \rightarrow 2$  para tensoactivos iónicos. ( $\bar{2}$  indica que la mayor parte del tensoactivo está disuelto en el aceite,  $2$  indica que la mayor parte del tensoactivo está disuelto en la fase acuosa,  $1$  y  $3$  indican equilibrios de una y tres fases respectivamente). A concentraciones mayores de tensoactivo se encuentra la secuencia  $2 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ . Incrementando aún más la concentración de tensoactivo se encuentra la secuencia  $2 \rightarrow 1 \rightarrow 2$ . Este comportamiento nos da en una gráfica de  $\gamma$  en las abscisas y la temperatura en las ordenadas, a  $\alpha$  constante, la figura de un pescado como se muestra en las Figuras 13 y 14. Un punto importante del diagrama de pescado es  $x$ : La cantidad mínima de tensoactivo necesaria para obtener una mezcla monofásica para un valor de  $\alpha$ .

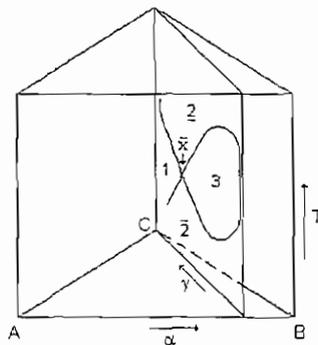


Figura 14 Plano de  $\alpha$  constante dentro de un prisma, dentro del cual se encuentra un diagrama de pescado que muestra la secuencia de fases obtenida cambiando la temperatura y/o el porcentaje de tensoactivo en la mezcla agua – aceite – tensoactivo iónico

### III-b) Trabajos en sistemas agua – isooctano – $M(AOT)_2$ realizados por otros grupos de investigación.

El primer trabajo con este tipo de sistemas lo hizo el grupo de Pileni<sup>(9)</sup> en 1991. Las propiedades físicas de los compuestos estudiados muestran pocas diferencias, pero el tensoactivo de cobre ha sido mucho más estudiado que el tensoactivo de cobalto o níquel,<sup>(14)</sup> tal vez porque es más fácil reducir al cobre que al níquel o al cobalto. La aplicación de estos sistemas para la obtención de micropartículas o microestructuras metálicas con fines catalíticos industriales ha sido uno de los motivos de estudios en estos sistemas. Este mismo grupo en compañía de B.W. Ninham<sup>(8, 9)</sup> determinó y explicó la microestructura del sistema con el cobre como el metal del tensoactivo en 1999.

El parámetro más importante que han utilizado para explicar estos sistemas es "w":

$$w = \frac{[H_2O]}{[AOT^-]}$$

Que puede entenderse como el número de moléculas de agua por molécula de tensoactivo que hay.

Trabajos en el sistema agua – isooctano – NaAOT muestran que debajo de  $w_{transición} = 60$ , este sistema forma estructuras monodispersas en una fase homogénea. Arriba de este valor se obtienen estructuras lamelares. El cuerpo de tres fases sólo se obtiene en este sistema cuando se adiciona un electrolito.<sup>(9)</sup>

En sistemas agua – isooctano –  $M(AOT)_2$ , la formación de estructuras monodispersas en una fase homogénea se da a valores de  $w_{transición}$  nunca mayores a 8. Para  $Co(AOT)_2$  y  $Cu(AOT)_2$ , el valor de  $w_{transición}$  a temperatura ambiente debajo del cual

se obtiene una solución homogénea es de 6.5 y de 7.5 respectivamente. Las diferencias entre  $w_{transición}$  para estos compuestos metálicos puede ser debida a las diferencias de hidratación del metal o al cociente carga/radio iónico; pero no deben ser descartada la formación de quelatos por los iones  $M^{2+}$ . El máximo de los espectros de absorción del  $Co(AOT)_2$  y  $Cu(AOT)_2$  decrecen con la cantidad de agua de la muestra, sin caer nunca al valor del metal en solución. Sin embargo el espectro del  $Cu(AOT)_2$  se acerca más al mínimo de la solución acuosa que el espectro del  $Co(AOT)_2$ ; lo que indica una menor hidratación de los iones  $Co^{2+}$  en comparación con los iones  $Cu^{2+}$  y explica la transición de fase del  $Co(AOT)_2$  a una  $w_{transición}$  menor.<sup>(9)</sup>

La conclusión más importante es que la estructura de los sistemas agua – isooctano –  $M(AOT)_2$  puede cambiarse incrementando el contenido de agua: A contenidos bajos de agua se forman micelas esféricas, incrementando el contenido de agua se obtienen micelas cilíndricas e incrementando aún más el contenido de agua se obtienen sistemas de dos fases, ambas isotrópicas y transparentes. Diferentes grupos de investigación han confirmado el comportamiento de estos sistemas con Cu, Co, Cd, Zn y Ni.<sup>(10)</sup>

### **III-c) Condiciones de empaquetamiento para el sistema agua – isooctano – $Cu(AOT)_2$ .**

Para el sistema agua – isooctano –  $Cu(AOT)_2$  los cambios de fase aparecen de manera natural debido a restricciones de empaquetamiento, de acuerdo con el trabajo realizado por el grupo de Pileni<sup>(7, 8)</sup> La curvatura local está predominantemente

determinada por la necesidad que tiene el cobre de aguas de hidratación, que provoca un cambio el área de la cabeza y los cambios de fase.

### Condiciones de empaquetamiento para arreglos en micelas.

Si calculamos la máxima fracción de volumen "ϑ" que puede tener un arreglo en un medio; encontramos que para esferas arregladas en estructuras cúbicas, cúbicas centradas en el cuerpo (*bcc*) y cúbicas centradas en las caras (*fcc*), ϑ toma los valores de 0.52, 0.68 y 0.74 respectivamente. Para cilindros en un arreglo hexagonal o en cuadrado, ϑ toma valores de 0.91 y 0.78 respectivamente. Finalmente, para cilindros interconectados arreglados en cubos o en *fcc*, ϑ toma el valor de 0.94 y 0.82 respectivamente. Ya habíamos definido *w*. Damos ahora otra definición de *w* equivalente y definimos *w* :

$$w = \frac{N_w}{N_s} \qquad w = \frac{\phi_w}{\phi_s} = \frac{N_w \nu_w}{N_s \nu_s}$$

Donde  $N_w$  y  $N_s$  son el número de moléculas de agua y de tensoactivo respectivamente.  $\nu_w$ ,  $\nu_s$ ,  $\phi_w$  y  $\phi_s$  son el volumen de una molécula de agua y de una molécula de surfactante y las fracciones de volumen de agua y surfactante. Definimos también la fracción de volumen del  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ :

$$\phi_s = C_{\text{AOT}} N_0 \nu_s$$

Donde  $C_{\text{AOT}}$  es la concentración de AOT,  $N_0$  es el número de Avogadro y  $\nu_s$  es el volumen de una molécula de surfactante. La fracción de volumen del agua, de aceite y polar se definen respectivamente como:

$$\phi_w = C_w N_0 \nu_w \qquad \phi_o = 1 - (\phi_s + \phi_w) \qquad \phi_p = \phi_w + 0.22 \phi_s$$

El volumen de una molécula de agua  $v_w$  en las micelas inversas de NaAOT se incrementa con el contenido de agua en la mezcla de manera logarítmica desde  $15 \text{ \AA}^3$  a  $w=1$  hasta tomar un valor constante similar al volumen del agua ( $30 \text{ \AA}^3$ ) a  $w \geq 20$ . La variación en el área de la cabeza polar en las micelas inversas de NaAOT,  $a_s$ , se incrementa con el contenido de agua en forma logarítmica desde  $30$  a  $55 \text{ \AA}^2$  a  $w=20$ . Arriba de  $w=20$ ,  $a_s$  permanece constante.  $\phi_p$  se determinó en cada fase por el pico debido al agua en el espectro de infrarrojo.

El volumen total de las micelas sobre líneas de  $w$  constante es:

$$\frac{4}{3} \pi (R_w + l_s)^3 = V_w + V_s + V_o^h$$

En donde  $R_w$ ,  $l_s$ ,  $V_w$ ,  $V_s$  y  $V_o^h$  son el radio del volumen acuoso interior de la micela, el largo del AOT, el volumen interior, el volumen del AOT y el volumen del isooctano ligado a la micela respectivamente. El volumen interior  $V_w$  es la suma del volumen del total de moléculas de agua sumado al volumen del cobre.

$$\frac{4}{3} \pi (R_w)^3 = V_w = N_w v_w + \frac{N_c}{2} v_{Cu^{2+}}$$

Si tomamos  $v_{Cu^{2+}} \approx 3v_w$ , el volumen interior que se obtiene es:

$$V_w \approx \left( \frac{3}{2} N_c + N_w \right) v_w$$

La superficie del interior acuoso de la micela es:

$$4\pi R_w^2 = N_c a_s$$

Con las dos ecuaciones anteriores y omitiendo el factor de corrección debido al  $\text{Cu}^{2+}$  llegamos a la ecuación:

$$\frac{R_w}{3l_s} \approx ws; \quad \text{en donde} \quad s(w) = \frac{V_s}{a_s(w)l_s}$$

En una primera aproximación  $v_s$  y  $l_s$  se asumen constantes e iguales a  $639 \text{ \AA}^3$  y  $10 \text{ \AA}$  respectivamente.

Con la ecuación de el volumen total de las micelas sobre líneas de  $w$  constante y del volumen interior  $V_w$ , obtenemos la ecuación:

$$4\pi \left[ \left( \frac{R_w}{l_s} \right)^2 + \frac{R_w}{l_s} + \frac{1}{3} \right] = N_s \frac{V_s}{l_s^3} + \frac{V_w^b}{l_s^3}$$

y combinando las dos últimas ecuaciones obtenemos:

$$\frac{\phi_w^b}{\phi_s} = \frac{1-s}{s} + \frac{1}{(3ws)s} + \frac{1}{3(3ws)^2 s}$$

Para un arreglo de esferas cúbico centrado en las caras existe la restricción:

$$\phi_w^b + \phi_s + \phi_w < 0.74$$

Combinando esta restricción y la ecuación anterior

$$\phi_w < X_w^{fcc} \quad X_w^{fcc} = 0.74 \frac{(ws)^3}{\left( ws + \frac{1}{3} \right)^3}$$

en donde  $X_w^{fcc}$  es la fracción de volumen que ocupa el agua ( $w$ ) en un arreglo de esferas cúbico centrado en las caras (*sfcc* por sus siglas en inglés).

También se puede encontrar el parámetro para el surfactante ("s" en vez de "w" en el subíndice de la fracción de volumen). El parámetro 0.74 puede ser reemplazado por 0.68 o 0.52 para un arreglo de esferas cúbico centrado en el cuerpo o un arreglo de

esferas cúbico simple. De la misma manera podemos encontrar fracciones de volumen para cilindros en arreglos hexagonal (*c-hcp*), cuadrado, etc.

**Condiciones de empaquetamiento para las esferulitas.**

Cuando se viola el parámetro “ $\phi$ ” de cilindros interconectados en arreglo cúbico ( $\phi=0.91$ ) es necesario un rearrreglo del sistema en estructuras multilamelares. Las esferulitas se forman cuando los cilindros no pueden crecer más y las cabezas polares están totalmente hidratadas.

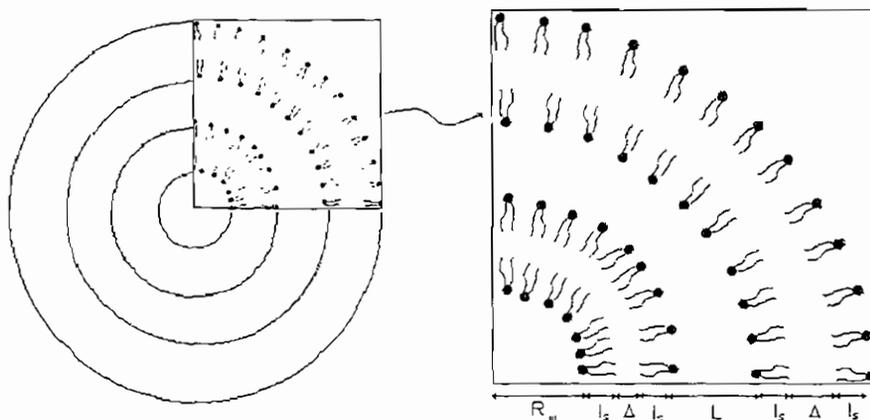


Figura 15 Esferulita mostrando los parámetros que la definen

Consideremos la estructura de la Figura 15. El radio del volumen acuoso interior, el largo del volumen acuoso entre las capas, el largo del isooctano libre y el largo de la bicapa están dados respectivamente por:  $R_w$ ,  $L$ ,  $\Delta$  y  $d=2l_s + \Delta + L$ ; donde  $l_s$  es el largo del AOT. Los volúmenes de agua interior, de la primera y la  $j$ -ésima capas de agua son:

$${}^0V_w = \frac{4}{3} \pi R_w^3$$

$${}^1V_w = \frac{4}{3} \pi [(R_w + 2l_1 + \Delta + L)^3 - (R_w + 2l_1 + \Delta)^3]$$

$${}^jV_w = \frac{4}{3} \pi [(R_w + 2jl_1 + j(\Delta + L))^3 - (R_w + 2jl_1 + j\Delta + (j-1)L)^3]$$

Despreciando el volumen acuoso interior, el volumen total de una esferulita con  $M$  capas es:

$$V_w' \cong \frac{4}{3} \pi \sum_{j=1}^M \{ [j(2l_1 + \Delta) + jL]^3 - [j(2l_1 + \Delta) + (j-1)L]^3 \}$$

Reemplazando la suma por una integral e integrando:

$$V_w' \cong \frac{4}{3} \pi \int_{j=1}^M \{ [j(2l_1 + \Delta) + jL]^3 - [j(2l_1 + \Delta) + (j-1)L]^3 \} dj$$

$$V_w' \cong \frac{4}{3} \pi \left\{ (2l_1 + \Delta + L)^3 \frac{M^4}{4} - \frac{[(2l_1 + \Delta + L)M - L]^4}{4(2l_1 + \Delta + L)} \right\}$$

Despreciando el primer término de la solución para un valor de  $M$  grande:

$$V_w' \cong \frac{4}{3} \pi [M^3 L(2l_1 + \Delta + L)^2]$$

Los volúmenes de surfactante, isooctano libre e isooctano asociado a las colas de surfactante en la estructura pueden obtenerse de la misma forma y ponerse en función de la cantidad de agua que tiene la estructura, dando como resultado:

$$\begin{aligned} V_s' + V_o' &= \frac{2l_1}{L} V_w' & V_i' &= \frac{\Delta}{L} \phi_w \\ \phi_s &= \frac{2l_1}{L} \phi_w & \phi_o &= \frac{\Delta}{L} \phi_w \end{aligned}$$

El parámetro "s" es cercano a la unidad, por lo que la bicapa plana prácticamente no contiene aceite, estando libre todo el aceite que existe.

### III-d) Diagrama de fases del sistema agua – isooctano – Cu(AOT)<sub>2</sub> en regiones ricas en isooctano realizado por el grupo de Pileni.<sup>(7,8)</sup>

El diagrama de fase (Figura 16) fue determinado por inspección visual entre polarizadores cruzados, medidas de dispersión de rayos X en ángulos bajos (SAXS), conductividad ( $\Lambda$ ) y microscopía electrónica de fractura en frío (FFEM).

Las mezclas se prepararon de la siguiente forma: el Cu(AOT)<sub>2</sub> se mezcló con isooctano en una concentración dada y a esta solución se le adicionó agua progresivamente. Para simplificar la notación, consideremos que "baja concentración de surfactante" se refiere a concentraciones de concentración inicial Cu(AOT)<sub>2</sub> en isooctano de  $1.2 \times 10^{-1} M$ , y "alta concentración de surfactante" se refiere a un valor de  $4.2 \times 10^{-1} M$ .

Las muestras fueron selladas, agitadas vigorosamente y centrifugadas. Se dejaron estabilizar varios días aunque las fases de equilibrio se formaban en varios minutos. Las muestras se sometieron a ciclos de temperatura para probar la reversibilidad de la mezcla.

Las fronteras de las fases aparecen a lo largo de líneas constantes de  $w$ , correspondiendo a incrementos en el área de la cabeza del tensoactivo que se hidrata paulatinamente. Dependiendo de la concentración inicial de Cu(AOT)<sub>2</sub> y del contenido de agua se encuentran regiones mono, bi y trifásicas.

#### Región I ( $w < 5$ ).

A  $w=2$  es una solución isotrópica y los experimentos muestran objetos esféricos con un radio de  $10 \text{ \AA}$  cuyas interacciones se incrementan con la concentración de Cu(AOT)<sub>2</sub>. Es difícil diferenciar con las técnicas empleadas la existencia de pequeños cilindros o elipsoides, por lo que estos están

probablemente presentes. La conductividad se mantiene en valores bajos (414 nS a  $4.2 \times 10^{-1} M$ ).

De  $w=2$  a  $w=4$  se observa el cambio de esferas a cilindros debido al incremento en el área de la cabeza polar. La conductancia cambia de 98.5 nS a  $5 \times 10^{-2} M$  de  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  a 433 nS a  $1.2 \times 10^{-1} M$ . Sin embargo, cuando la concentración de  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  se incrementa de pronto, la conductancia se incrementa en una escala exponencial. Esto indica un proceso de percolación en donde los cilindros empiezan a interconectarse.

El cambio de fase a  $w=5$  se asocia con el hecho de que el agua pasa de ser de hidratación a ser disolvente.

### **Regiones $I_b$ y $II$ ( $5 < w < 9$ ).**

A bajas concentraciones de surfactante se encuentra una fase isotrópica hecha de cilindros interconectados en coexistencia con isooctano (región  $I_b$ ). Un incremento en  $w$  provoca un menor volumen de la fase isotrópica, un aumento de isooctano y un ensanchamiento de los cilindros. La conductancia no es mucho mayor que la observada en la fase  $I$ ; por lo que se atribuye a un cambio en la hidratación de la cabeza polar que permite a las moléculas de agua moverse fácilmente en la estructura interconectada.

Incrementando la concentración de  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  sobre una línea constante de  $w$ , la fracción de volumen polar  $\phi_b$  en la fase inferior no cambia y el volumen de isooctano decrece hasta la obtención de una fase isotrópica (región  $II$ ). La fase está compuesta de cilindros con anchura igual a los obtenidos en la fase  $I_b$ . La conductancia se mantiene en  $0.5 \text{ mS} \pm 10\%$  en ambas fases, lo cual es consistente con la estructura de cilindros interconectados. *FFEM* muestra a  $w=7$  estructuras lamelares locales, que muestran cómo el sistema pasa de cilindros interconectados a una estructura lamelar local.

### Regiones III<sub>i</sub> y III<sub>b</sub> (9 < w < 10).

Un incremento de  $w$  en la fase II<sub>b</sub> causa la aparición de una región de tres fases III<sub>i</sub>: una fase isotrópica, una fase birrefringente e isoocetano en este orden. FFEM de la fase isotrópica revela que está formada de cilindros interconectados. El hecho de que la fase birrefringente sea menos densa que la fase isotrópica se debe a que está compuesta de dos fases birrefringentes: lamelar y esferulitas.

Las esferulitas no están aún totalmente organizadas y contienen pequeños objetos entre sus capas y en su interior. Las estructuras lamelares inicialmente formadas se colapsan en esferulitas como consecuencia de restricciones energéticas no cumplidas de las bicapas adyacentes: en una esferulita las cadenas hidrocarbonadas internas de la estructura tienden a extenderse con un largo característico  $l'_i$  y las cadenas hidrocarbonadas externas tienden a comprimirse con un largo característico  $l''_o$ .

El área de una monocapa interna, de una monocapa externa y su cociente son, respectivamente:

$$4\pi R^2 = N'_i a'_i \quad 4\pi(R + l'_i + l''_o + \Delta)^2 = N''_o a''_o \quad \frac{N''_o a''_o}{N'_i a'_i} = \left(1 + \frac{l'_i + l''_o + \Delta}{R}\right)^2$$

De la misma manera, el cociente de los volúmenes de las monocapas externa e interna, asumiendo que  $R$  es mucho mayor que  $l'_i + l''_o + \Delta$ , da como resultado:

$$\frac{N''_o v''_o}{N'_i v'_i} = \frac{l''_o}{l'_i} \left(1 + \frac{l'_i + l''_o + \Delta}{R} + \dots\right)$$

De los cocientes de las ecuaciones de área y volumen, obtenemos:

$$\frac{\left(\frac{v_p}{a, l}\right)^o}{\left(\frac{v_p}{a, l}\right)^r} = 1 - \frac{l^o + l^r}{R} + \dots$$

Así podemos ver que un cambio en la curvatura local se refleja en un cambio de área en la cabeza polar (manteniendo constante el volumen y el largo de la cadena del surfactante).

Incrementando el contenido de surfactante en la región  $III_t$  y manteniendo  $w$ , encontramos la región  $III_b$  con una fase inferior nebulosa y no birrefringente e isooctano arriba.

#### **Regiones $IV_t$ y $IV_b$ ( $10 < w < 15.5$ ).**

Incrementando  $w$  en la región  $III_t$  se obtiene la región  $IV_b$ , que se compone de una fase inferior birrefringente e isooctano. *FFEM* de la fase birrefringente muestra una fase lamelar distorsionada en coexistencia con esferulitas. Incrementando el contenido de surfactante en la región  $IV_b$  y manteniendo  $w$  constante se obtiene una sola fase birrefringente (región  $IV_t$ ) que se aclara a temperaturas mayores. *FFEM* muestra solo esferulitas.

A  $w \geq 10$ , la cabeza polar del surfactante se halla totalmente hidratada y su área permanece prácticamente fija. La unión de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  a la interfase decrece y el área de la cabeza polar fija por restricciones estéricas da la curvatura óptima para la formación de lamelas.

#### **Regiones $V_t$ y $V_b$ ( $15.5 < w < 26$ ).**

A bajas concentraciones de surfactante (zona  $V_t$ ), aparece una fase isotrópica en equilibrio con una fase birrefringente e isooctano. Incrementando  $w$  de 15.5 a 26, la fase

isotrópica se incrementa y desaparece la fase birrefringente. *FFEM* de la fase birrefringente muestra esferulitas con cilindros interconectados en su interior.

El isooctano desaparece progresivamente hacia altas concentraciones de  $\text{Cu(AOT)}_2$  (zona  $V_b$ ) hasta que desaparece totalmente y aparecen una fase isotrópica (zona  $V_{b1}$ ) hecha de pequeños objetos en equilibrio con otros objetos de mayor tamaño y una fase birrefringente (zona  $V_{b2}$ ) hecha de cilindros interconectados en el interior y el exterior de esferulitas.

Zona  $V_{b1}$ . *SAXS* y *FFEM* indican la presencia de cilindros en muy alta concentración. Por esta técnica también se midió el área de la cabeza polar, la cual es igual al área de la cabeza para  $\text{Na(AOT)}$  con alto contenido de agua. La conductancia en la fase isotrópica es alta y se incrementa con el contenido de agua, indicando un incremento en la conectividad de los cilindros con la adición de agua.

Zona  $V_{b2}$ . Los objetos de esta fase cambian mucho con la adición de agua. Para  $w$  baja se observa la presencia de objetos pequeños en el interior de las esferulitas o en la región intralamelar. Incrementando el contenido de agua encontramos un incremento en el orden de la fase lamelar y con una cantidad mayor de agua hay disminución en la distancia interlamelar. *FFEM* y *SAXS* muestran esferulitas rodeadas de cilindros interconectados que pierden capas externas y se comprimen progresivamente conforme se incrementa  $w$ .

De los datos obtenidos, podemos concluir que el agua y el surfactante se mueven de la fase inferior a la fase superior al aumentar  $w$ .

### **Regiones VI y VI<sub>b</sub> ( $26 < w < 28.5$ ).**

A  $w=26$  y bajas concentraciones de surfactante, la fase birrefringente de la región VI desaparece y aparece una fase isotrópica en equilibrio con isooctano (región VI<sub>b</sub>). Conforme aumenta la concentración de surfactante desaparece el isooctano y aparece una sola fase isotrópica (región VI). *FFEM* muestra para ambas fases grandes objetos. Fue imposible un mayor análisis estructural debido al rango tan pequeño de  $w$  en el que existen estas fases.

### **Región VII ( $28.5 < w$ ).**

A  $w > 28.5$  se obtiene una sola fase isotrópica no importando la concentración de surfactante. La conductancia de la fase decrece conforme se incrementa el contenido de agua. *SAXS* muestra cilindros a  $w=29$  y esferas a  $w > 32$ . Presumiblemente la transición está en  $w=32$ , pero es probable que esferas y cilindros coexistan. Aumentando el contenido de agua o disminuyendo el contenido de surfactante el sistema pasa por un proceso inverso a la percolación que lleva a micelas desconectadas.

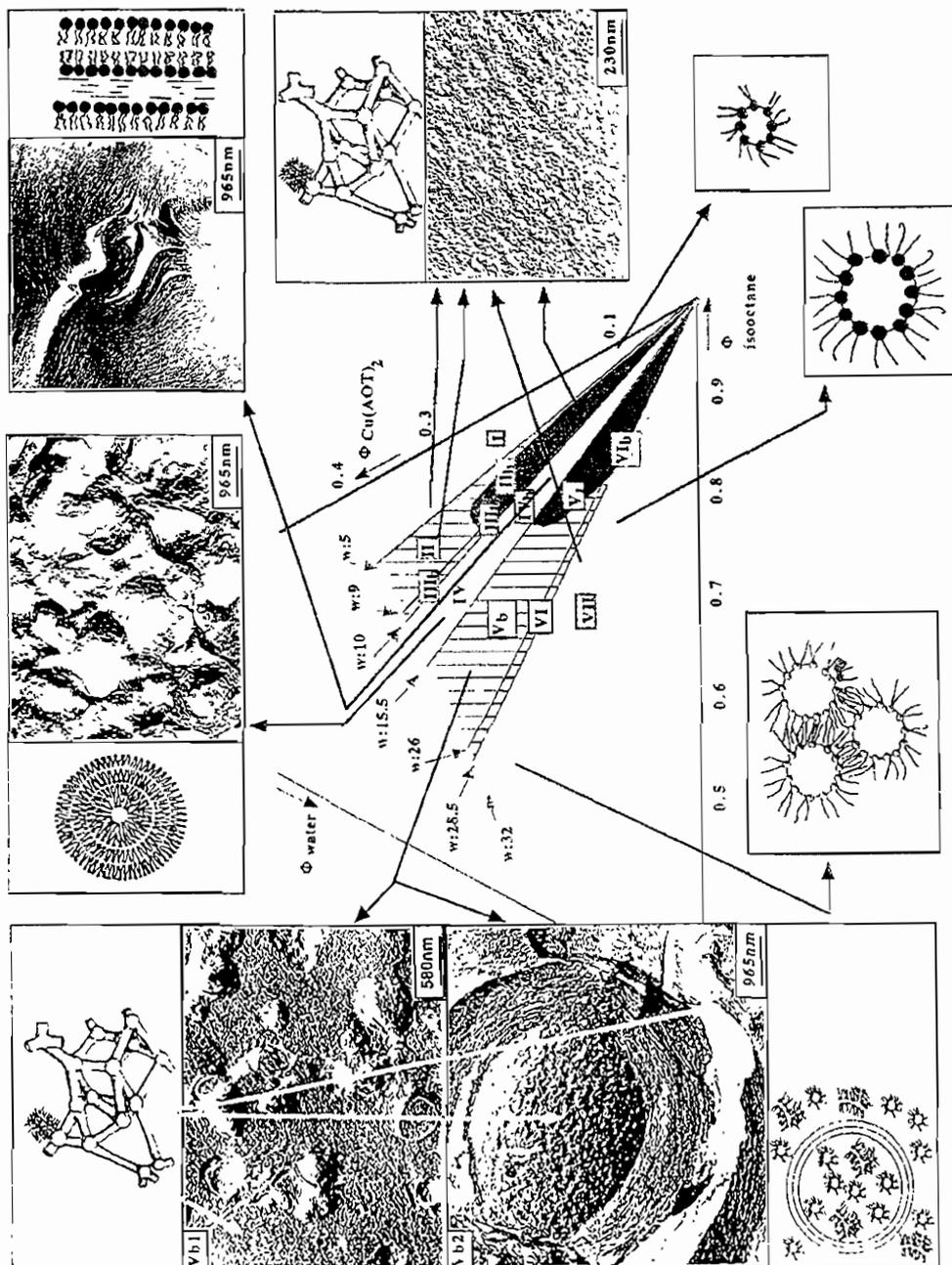


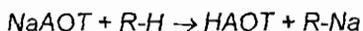
Figura 16 Diagrama de fases para el sistema agua – isooctano – Cu(AOT)<sub>2</sub>, en la región rica en isooctano, determinado por el grupo de Pileni<sup>(9)</sup>

## Capítulo IV. Experimentos

### IV-a) Síntesis de los tensoactivos.<sup>(15)</sup>

Los tensoactivos utilizados en este trabajo se sintetizaron de la siguiente forma:

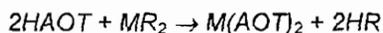
1. En 100 mL de una mezcla etanol/agua (50 % v/v) se disuelven aproximadamente 22 gramos de dioctilsulfosuccinato de sodio, NaAOT (98% de pureza), adquirido en Aldrich Chemicals (Milwaukee, USA).
2. La solución resultante se pasa por tres columnas (22 mm de diámetro interno y 360 mm de altura) acopladas en el siguiente orden:
  - Una primera columna de resina de intercambio tipo catiónica fuerte Amberlyst® de MERCK (Alemania), en su forma ácida previamente estabilizada en la mezcla etanol/agua ya descrita. En esta columna se lleva a cabo la siguiente reacción:



La resina en forma ácida (R-H) está en exceso para asegurar toda la conversión de NaAOT a HAOT.

- Una segunda columna con resina de intercambio catiónico débilmente ácida Bio-Rex 70® de Bio-Rad (California, USA) cargada con el metal deseado (cobre, níquel o cobalto) y estabilizada en la mezcla etanol/agua ya descrita. Para cargar esta columna se utiliza un litro de solución 0.2 M de los siguientes compuestos según el metal deseado. Para cobre se utilizó  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , para

níquel se utilizó  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y para cobalto se utilizó  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  adquiridos en MERCK (Alemania). En esta columna se lleva a cabo la siguiente reacción:



La especie resina cargada con el metal deseado ( $\text{MR}_2$ ) está en exceso para asegurar toda la conversión de HAOT a  $\text{M}(\text{AOT})_2$ .

- Una tercera columna igual a la anterior.

El intercambio en la primera columna se sigue midiendo el *pH* con un potenciómetro Cole-Parmer modelo 59003-00. La cantidad de sodio se sigue por absorción atómica con un espectrofotómetro de absorción atómica de Perkin – Elmer. El *pH* de salida inicial es de 4.76 (el *pH* de la solución de NaAOT es mayor a 7), cae hasta 1.79 y regresa a 2.66 al final de la conversión. La cantidad de sodio encontrada en la solución final es prácticamente nula (del orden de *ppm*) en comparación con la cantidad de sodio en la solución inicial (~0.5 M).

El intercambio de la segunda columna se sigue visualmente y por el *pH* de salida. La columna cargada de metal es del mismo color que el metal (azul para cobre, verde para el níquel y rosa para el cobalto) y la columna cargada de sodio es incolora. El color no se perdió de la parte baja de la columna cuando la solución de salida ya era incolora. Esto asegura que todo el HAOT reaccionó. El *pH* de salida es 5, lo cual confirma la ausencia de la forma ácida del dioctilsulfosuccinato.

La tercera columna se coloca para asegurar que nada de la especie HAOT se colecte como producto. Al final de esta columna un matraz en hielo recibe la

solución. La recolección termina cuando la solución que sale de la tercera columna es incolora.

3. La solución se destila a presión reducida sin subir el baño a más de 28°C. El producto de esta primera destilación es una pasta opaca.
4. En el mismo matraz se adiciona isooctano hasta solubilidad del producto y se vuelve a destilar en las mismas condiciones.
5. El paso anterior se repite hasta obtener un producto transparente (es necesario del orden de 6 destilaciones).

El producto se guarda a -5°C en atmósfera de nitrógeno hasta que es utilizado.

Los rendimientos obtenidos son prácticamente del 100% para los tres metales.

#### **IV-b) Caracterización de los tensoactivos.**

En colaboración con el Dr. Marcos Martínez del Instituto de Química, los tensoactivos sintetizados se caracterizaron cuantitativa y cualitativamente.

Cuantitativamente los tensoactivos se caracterizaron por análisis elemental realizado en los laboratorios Galbraith (Knoxville, USA) y por HPLC realizados usando un equipo Waters Delta Preparative System con columna Luna 5 $\mu$ m C18(2) 15cm/4.6mm a una velocidad de elusión de 1 mL/min. Se utilizó un detector de UV en el máximo de absorción de cada tensoactivo determinado previamente

Cualitativamente los tensoactivos se caracterizaron por las siguientes técnicas:

1. Espectro de infrarrojo (*IR*) realizado con un Espectrómetro *Nicolet FT-IR Magna 700*.
2. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno *RMN-<sup>1</sup>H* realizada con un equipo *Varian Unity 500*.
3. Espectrometría de Masas *FAB+* realizada con un Espectrómetro de Masas *JEOL JMS AX505 HA*.

Los estudios de masas y *RMN-<sup>1</sup>H* se hicieron para dos diferentes síntesis de cada producto así como para el producto de la primera columna (presumiblemente HAOT).

Los otros métodos de caracterización se hicieron por lo menos para una síntesis. Se analizó también el tensoactivo de  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  antes y después de ser usado para la obtención de las fases de la mezcla ternaria por Espectros de Infrarrojo (*IR*), Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno *RMN-<sup>1</sup>H* y Espectrometría de Masas.

#### **IV-c) Cálculos para preparar la mezcla agua – isooctano – Metal/AOT.**

Para hacer la mezcla ternaria se partió de una disolución de tensoactivo en isooctano. Llamamos *D* al peso de la solución de tensoactivo en isooctano;  $X_C$  e  $X_I$  a la fracción en peso de tensoactivo e isooctano, respectivamente, en esta solución. Es necesario hacer notar que:

$$X_C + X_I = 1$$

En la mezcla ternaria agua – isooctano – tensoactivo, llamamos  $A$  al peso de agua,  $B$  al peso de isooctano y  $C$  al peso de tensoactivo. Tenemos entonces por definición:

$$\alpha = \frac{B}{A+B} \qquad \gamma = \frac{C}{A+B+C}$$

Donde  $\gamma$  es el porcentaje en peso del tensoactivo en la mezcla ternaria agua – isooctano – tensoactivo y  $\alpha$  es porcentaje en peso de isooctano en la mezcla binaria agua – isooctano. Al peso final de la microemulsión lo llamamos “ $m$ ”.

Dados  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $m$ ,  $X_c$  e  $X_i$ ; calculamos el peso de solución binaria isooctano – tensoactivo ( $D$ ), de isooctano ( $I$ ) y de agua ( $W$ ) necesarios para obtener la mezcla ternaria deseada.

La cantidad de tensoactivo,  $C$ , se calcula con la fracción en peso de tensoactivo en la mezcla binaria isooctano – tensoactivo:  $C = X_c D$ . La cantidad de isooctano ( $I$ ), está dada por la resta de la cantidad de isooctano que agregamos con el tensoactivo en la mezcla binaria isooctano – tensoactivo ( $X_i D$ ) a la cantidad total de isooctano en la mezcla ternaria ( $B$ ):  $I = B - X_i D$ . Finalmente, se agrega la cantidad de agua necesaria:  $W=A$ .

- Para calcular el peso de la solución de tensoactivo en isooctano ( $D$ ) que tenemos que agregar:

$$\gamma = \frac{C}{A+B+C} = \frac{X_c D}{m} \Rightarrow D = \frac{m\gamma}{X_c}$$

- Para calcular el peso de agua ( $W$ ) que tenemos que agregar:

$$\alpha = \frac{B}{A+B} = \frac{I + X_i D}{W + I + X_i D} \dots\dots\dots(1) \qquad m = W + I + D \dots\dots\dots(2)$$

Rearreglando (1) obtenemos la ecuación (3) y multiplicando (2) por  $-(\alpha-1)$  obtenemos la ec. (4):

$$\alpha W + (\alpha - 1)I = (1 - \alpha)X_c D \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$-(\alpha - 1)W - (\alpha - 1)I = -(\alpha - 1)(m - D) \dots\dots\dots(4)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (3) y (4) para  $W$ , obtenemos:

$$W = (1 - \alpha)[m - X_c D]$$

- Para calcular el peso de iso octano ( $I$ ):

$$I = m - (W + D)$$

- Para calcular el parámetro “w” de la mezcla:

$$w = \frac{[H_2O]}{[AOT^-]} = \frac{n_{H_2O}}{n_{AOT^-}} \quad \text{donde} \quad [x] = \frac{n_x}{V_{total}}$$

Siendo  $n_x$  las mol de la especie  $x$  y  $V_{total}$  el volumen total de la microemulsión.

Pero  $n_x = (\text{Peso de } x / \text{Peso molecular de } x)$ , el peso del agua en la microemulsión es  $W$  y que el peso del tensoactivo en la microemulsión es  $X_c D$ .

Tomando el tensoactivo con una fórmula molecular de  $M(AOT)_2$  donde  $M$  es Cu, Ni ó Co,  $w$  queda de la forma:

$$w = \frac{\left( \frac{W}{P \cdot M_{H_2O}} \right)}{2 \left( \frac{X_c D}{P \cdot M_{M(AOT)_2}} \right)}$$

#### **IV-d) Preparación de las mezclas y obtención de las fases.**

Los componentes fueron pesados bajo atmósfera de nitrógeno en tubos de vidrio. La mezcla preparada se congeló en nitrógeno líquido y el tubo fue cerrado con soplete y al vacío en estas condiciones. Posteriormente se puso la mezcla en un baño a temperatura constante desde  $0^{\circ}\text{C}$  hasta la obtención de una microemulsión isotrópica transparente en equilibrio con isooctano (el tensoactivo disuelto en la fase acuosa), subiendo  $2^{\circ}\text{C}$  la temperatura del baño cada día en unos casos y dejando varios días en otros casos. Después de cada medida la mezcla se agitaba vigorosamente. Se hicieron mezclas incrementando en  $0.02$  el valor de  $\gamma$ , desde  $\gamma=0.02$  hasta  $\gamma=0.22$  para valores de  $\alpha$  de  $0.50$ ,  $0.75$  y  $0.90$ . Para definir mejor algunas zonas de cambio de fase se realizaron muestras con valores de  $\gamma$  intermedios a los hechos anteriormente y se midieron cada tercer día.

#### **IV-e) Medición de las fases encontradas.**

Las fases presentes en la mezcla se midieron de manera visual cada vez que se cambiaba la temperatura. Se anotaron las siguientes cosas de cada fase en cada temperatura:

1. El número y color de las fases encontradas
2. Si la fase era opaca o transparente.
3. Si la fase presentaba birrefringencia cuando se veía entre polarizadores cruzados

Cuando las medidas se realizaron cada tercer día la muestra se agitaba cuidando de no deshacer las fases formadas, no de manera vigorosa.

#### IV-f) Medición de la densidad de las fases.

##### Principio físico de un densímetro de tubo vibratorio.<sup>(16)</sup>

La frecuencia natural de vibración de un tubo resonante hueco puede relacionarse con su masa ( $m_T$ ) y con su constante de restauración "c":

$$(\text{frecuencia de oscilación del tubo } f) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m_T}}$$

Introduciendo un fluido en el interior del tubo, cambia la frecuencia natural de vibración y es posible calcular la densidad del fluido. Utilizando la ecuación anterior y las ecuaciones:

$$(\text{masa total } "m_T") = (\text{masa del tubo } "m_o") + (\text{masa del fluido dentro del tubo } "m")$$

$$f = (\text{Periodo de oscilación } \tau)^{-1}$$

$$(\text{Densidad de un fluido } "d") = (\text{masa del fluido } "m")/(\text{volumen del fluido } "V")$$

llegamos a las ecuaciones:

$$(m_o + Vd) = \tau^2(c/4\pi^2)$$

$$d = \frac{m_o}{V} + \tau^2 \left( \frac{c}{V4\pi^2} \right)$$

Simplificando la última ecuación:

$$\boxed{d = A\tau^2 - B}$$

donde:

$$B = (m_o/V), \quad A = c/(V4\pi^2)$$

Determinando las constantes  $A$  y  $B$  del aparato se puede conocer fácilmente la densidad del fluido.

#### **Determinación de la densidad.**

Para determinar la densidad se utilizó un densímetro de tubo vibratorio Sodev,<sup>(17)</sup> Modelo 03-Dpr (Quebec, Canadá), con control de temperatura ( $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ). Las muestras se prepararon en la forma descrita por el apartado **IV-d** y se dejaron estabilizar a la temperatura deseada hasta por dos meses. Para conocer las constantes  $A$  y  $B$  del aparato se utilizaron como fluidos de densidad conocida agua<sup>(18)</sup> e isooctano.<sup>(19,20)</sup>

## Capítulo V. Resultados y discusión

### V-a) Análisis de los tensoactivos.

#### Análisis elemental.

Los análisis elementales para los tres tensoactivos se muestran en la *Tabla 1*.

Tensoactivo de cobre				Tensoactivo de níquel				Tensoactivo de cobalto			
Elemento	Porcentaje en peso	2AOT	3AOT	Elemento	Porcentaje en peso	2AOT	3AOT	Elemento	Porcentaje en peso	2AOT	3AOT
Carbono	47.59	52.99	54.26	Carbono	49.58	53.27	54.45	Carbono	51.67	53.26	54.44
Hidrógeno	8.81	8.23	8.42	Hidrógeno	8.73	8.27	8.45	Hidrógeno	8.55	8.27	8.45
Cobre	3.94	7.01	4.78	Níquel	5.26	6.51	4.44	Cobalto	5.54	6.53	4.45
				Sodio	0.54	0.00	0.00				
				Azufre	6.90	7.11	7.27				

*Tabla 1* Resultados del análisis elemental para los tres tensoactivos. Las columnas 2AOT y 3AOT se refieren a los porcentajes en peso para los compuestos  $M(AOT)_2$  y  $M(AOT)_3$ .

Es necesario recordar tres puntos para interpretar correctamente el análisis:

1. Se partió de soluciones acuosas de las sales metálicas hidratadas para cargar la columna.
2. Tanto el  $Na(AOT)$  del que partimos para la síntesis del tensoactivo como la resina cargada con el metal en la columna estaban suspendidos en una mezcla de etanol – agua 50% v/v.
3. El tensoactivo se secó haciendo varias destilaciones con isoctano.

Como se partió de metales hidratados y soluciones acuosas para la síntesis, seguramente hay moléculas de agua de hidratación en el producto. La mezcla etanol – agua 50% v/v usada para favorecer la disolución del AOT

durante su paso por las columnas, así como los lavados con isooctano sugieren la posibilidad de que el etanol y el isooctano se encuentren en el producto final.

Por el porcentaje de metal de transición en cada tensoactivo, podemos ver que el tensoactivo de níquel y cobalto están cerca de la relación estequiométrica para los compuestos  $\text{Ni}(\text{AOT})_2$  y  $\text{Co}(\text{AOT})_2$ . El cobre se encuentra más cerca de la relación estequiométrica  $\text{Cu}(\text{AOT})_2 \cdot (\text{HAOT})$ . La ausencia de sodio en cantidades estequiométricas asegurada tanto por análisis elemental en el níquel como por absorción atómica en los tres tensoactivos sintetizados, obliga a considerar al hidrógeno como el único catión que puede existir en el producto final aparte del metal de transición. Si existe esta sustitución tiene que darse por una competencia con el metal en la segunda columna de intercambio ( $n\text{HAOT} + \text{MR}_2 \rightarrow \text{M}(\text{AOT})_2 \cdot (\text{HAOT})_{n-2} + 2\text{HR}$ ), ya que una posterior hidrólisis del agua queda descartada por la baja solubilidad que presentan los hidróxidos de los metales alcalinos ( $pK_{\text{solubilidad}}^{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 18.8$ ,  $pK_{\text{solubilidad}}^{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 15.8$ ,  $pK_{\text{solubilidad}}^{\text{Co}(\text{OH})_2} = 15.6$ )<sup>(21)</sup> y que provocarían una solución turbia. Hay que notar que la adición de cualquier molécula orgánica baja el porcentaje de metal.

En todos los productos obtenidos se observa un menor porcentaje de carbón y un mayor porcentaje de hidrógeno que los esperados para productos con fórmula  $\text{M}(\text{AOT})_2$ . Agregar moléculas de agua en la fórmula  $\text{M}(\text{AOT})_2$  baja su porcentaje de carbón y eleva su porcentaje de hidrógeno. Cuando ya no es posible agregar aguas de hidratación porque la adición de más hidrógeno provoca un porcentaje de carbono menor, o un porcentaje de hidrógeno mayor a los encontrados en el producto final, es posible agregar etanol hasta igualar el

porcentaje de carbono o alcanzar el porcentaje de hidrógeno. Si continúa estando abajo el porcentaje de carbono, la suposición de que hay menos de una molécula de agua, etanol o isooctano por molécula de tensoactivo acercaría tanto como se quiera el porcentaje de carbón e hidrógeno al resultado del análisis. Evidentemente la cantidad de combinaciones es enorme y no es posible, ni necesario para la explicación de las fases encontradas, conocer tan detalladamente la fórmula molecular del tensoactivo sintetizado.

Las fórmulas de los tensoactivos sintetizados, calculadas con ayuda de los argumentos discutidos anteriormente se muestran en la *Tabla II*, de donde se concluye que los compuestos sintetizados escritos de manera abreviada son los tensoactivos  $\text{Ni}(\text{AOT})_2$ ,  $\text{Co}(\text{AOT})_2$  y  $\text{Cu}(\text{AOT})_2 \cdot (\text{HAOT})$ .

Fórmula	Porcentaje de carbono	Porcentaje de hidrogeno	Porcentaje de metal
$\text{Cu}(\text{AOT})_2(\text{HAOT}) \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	47.46	9.09	3.92
$\text{Ni}(\text{AOT})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	49.46	8.70	5.76 (6.29 % de azufre)
$\text{Co}(\text{AOT})_2 \cdot (3/2)\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	51.75	8.78	5.57

*Tabla II Fórmulas de los tensoactivos obtenidas de la interpretación del análisis elemental*

## HPLC

El cromatograma del tensoactivo de cobre muestra una relación  $\text{Cu}(\text{AOT})_2:\text{HAOT}$  en peso de de 6:1 aproximadamente. Para los tensoactivos de níquel y cobalto los cromatogramas muestran un solo pico, asegurando una alta pureza para los compuestos  $\text{Ni}(\text{AOT})_2$  y  $\text{Co}(\text{AOT})_2$

## Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno $\text{RMN}^{-1}\text{H}$ .

Los espectros de  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  confirman que la parte orgánica del tensoactivo no sufre descomposición por tratamiento térmico en el caso del tensoactivo de cobre ni por la síntesis en el caso de los tres tensoactivos.

### **Espectros de infrarrojo (IR).**

Los espectros de los tensoactivos de cobalto y níquel presentan los mismos picos que el espectro del HAOT.

El espectro del tensoactivo de cobre muestra una gran diversidad de picos de pequeña intensidad aparecen de  $848$  a  $525\text{ cm}^{-1}$  que se mantienen en el tensoactivo usado para la obtención de fases. Estas diferencias deben ser atribuidas a interacciones del AOT con el metal que no aparecen en los otros tensoactivos. La gran cantidad de picos (9 por lo menos) muestra que el cobre interactúa con varias partes de la cabeza polar, debido a que no es posible asignar tantos modos de vibración a un solo enlace. Esta puede ser la explicación de que haya un HAOT unido de alguna forma con el metal en el caso del cobre y explica la diferencia entre la fórmula del tensoactivo de cobre en relación con los otros metales.

### **Espectrometría de masas (FAB+).**

El espectro de masas muestra la presencia de agregados que involucran más de dos moléculas de  $\text{AOT}^-$  en los tensoactivos sintetizados. Muchas de las masas en los espectros incluyen sodio porque la presencia de este metal es necesaria para lograr la ionización del compuesto.

El espectro de HAOT muestra el ion molecular en  $423$  como se esperaba y el pico base en  $112$ .

Los espectros del tensoactivo de cobre antes y después de ser usado para la obtención de las fases, muestra la posibilidad de agregados con 3, 4 y 5

moléculas de AOT y muestran el pico base en 467 que corresponde al ion  $[Na_2AOT]^+$  ó en 57.

Los espectros de los tensoactivos de níquel y cobalto muestran también la posibilidad de agregados con 2, 3 y 4 moléculas de AOT

### V-b) Notación utilizada.

Como ya se mencionó anteriormente, muchos de los equilibrios de fases en los sistemas estudiados nunca habían sido descritos antes, por lo que hemos creado una notación en forma visual para describir las fases.

Utilizaremos pequeños tubos de ensayo cerrados para describir los equilibrios de fases y usaremos diferentes símbolos para reconocer las fases. La fase en la parte superior siempre será la fase vapor.

Se usará el símbolo  si la fase es acuosa o rica en isooctano. No pueden confundirse debido a la diferencia de densidad entre el agua y el isooctano (la fase rica en isooctano siempre está arriba de la fase acuosa). Un tubo que contuviese una fase acuosa, una fase rica en isooctano y la fase vapor se notará como:

.

Se usará el símbolo  si la fase en la que está disuelto el tensoactivo es

isotrópica. El símbolo 2 de Kahlweit, , indica que el tensoactivo está disuelto en

isooctano y esta fase isotrópica está en equilibrio con una fase acuosa. La

notación de un cuerpo de tres fases líquidas y vapor sería: .

Se usará el símbolo  si la fase en la que está disuelto el tensoactivo es opaca.

Se usarán los símbolos  si la fase en la que está disuelto el tensoactivo es opaca birrefringente y transparente birrefringente, respectivamente. De aquí en adelante obviaremos la fase vapor y sólo nos referiremos a las fases líquidas.

Para referirnos a una muestra en particular usaremos el símbolo del metal de transición que tiene el tensoactivo, seguido del valor de  $\alpha$  en porcentaje y al final el valor de  $\gamma$  en porcentaje. Si nos queremos referir, por ejemplo, a una muestra que fue preparada con el tensoactivo de cobalto, con  $\alpha=0.50$  y  $\gamma=0.07$ ; su notación abreviada es *Co50/07*.

### V-c) Resultados obtenidos.

Se determinaron los diagramas de pescado para los tres tensoactivos sintetizados con valores de  $\alpha$  de 0.50 (*Figuras 17, 18 y 19*), 0.75 (*Figuras 20, 21 y 22*) y 0.90 (*Figuras 23, 24 y 25*); entre  $\gamma=0.02$  y  $\gamma=0.22$  en todos los casos.

Visualmente es difícil observar el color que da el metal del tensoactivo a una fase para  $\gamma < 0.04$  porque este es muy tenue, pero en todos los diagramas se

dibuja una línea que cierra la cabeza del pescado para  $\gamma < 0.02$ . Aunque esta línea nunca se determinó debido a la dificultad visual descrita y a la verticalidad de la línea en el diagrama, los sistemas estudiados por Kahlweit<sup>(2,3)</sup> describen la



secuencia aumentando la temperatura para concentraciones muy bajas de tensoactivo.

Es importante mencionar también que conforme aumenta la concentración de tensoactivo, las secuencias de fases obtenidas se vuelven muy dependientes de la forma en que se maneja la muestra. Agitar fuertemente la muestra o dejar de hacerlo puede ser la diferencia entre la obtención de una o dos fases. Podemos entonces concluir que las secuencias de fases encontradas son más reproducibles a concentraciones de tensoactivo intermedias ( $0.04 < \gamma < \gamma_x$ ).

Finalmente, hay que hacer notar las diferencias en el procedimiento utilizado para determinar los diagramas de pescado:

- 1) Los diagramas de  $\text{Ni}(\text{AOT})_2$  y  $\text{Co}(\text{AOT})_2$  fueron hechos después de los diagramas de  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ . Había ya más experiencia para observar y anotar las secuencias de fases.
- 2) Las medidas de los diagramas de  $\text{Co}(\text{AOT})_2$  y  $\alpha=0.90$  de  $\text{Ni}(\text{AOT})_2$  se hicieron cada tercer día con el fin de acercar las secuencias de fases al equilibrio y así definir y simplificar las zonas en que distintas fases coexisten. Como se verá en los diagramas de pescado, esto no se logró.

Considerando las sutiles diferencias entre el manejo de cada muestra, la variación del tiempo entre medidas y la experiencia que se adquiría con cada

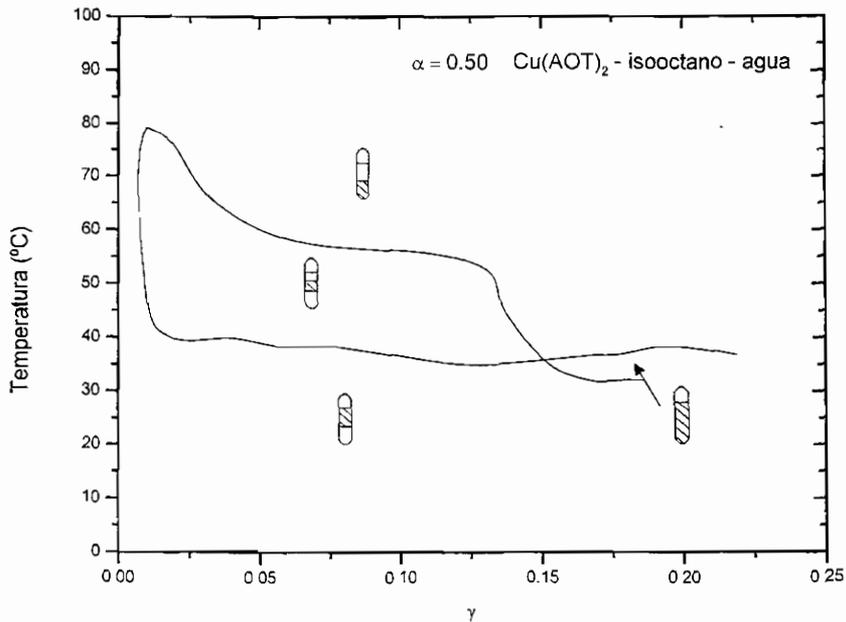
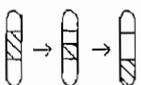


Figura 17. Diagrama de pescado para el sistema agua - isooctano -  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$   
 $\alpha=0.50$ ,  $x \approx (0.15, 35)$

nueva medida, así como otros comportamientos de estos sistemas detallados en el apartado **V-e**; no podemos asegurar que los diagramas de pescado determinados son los diagramas de fases del sistema.

### Diagramas de pescado para $\alpha=0.50$

Presentan el comportamiento general de un tensoactivo iónico. A

concentraciones bajas de  $\gamma$  se obtiene la secuencia  al aumentar la

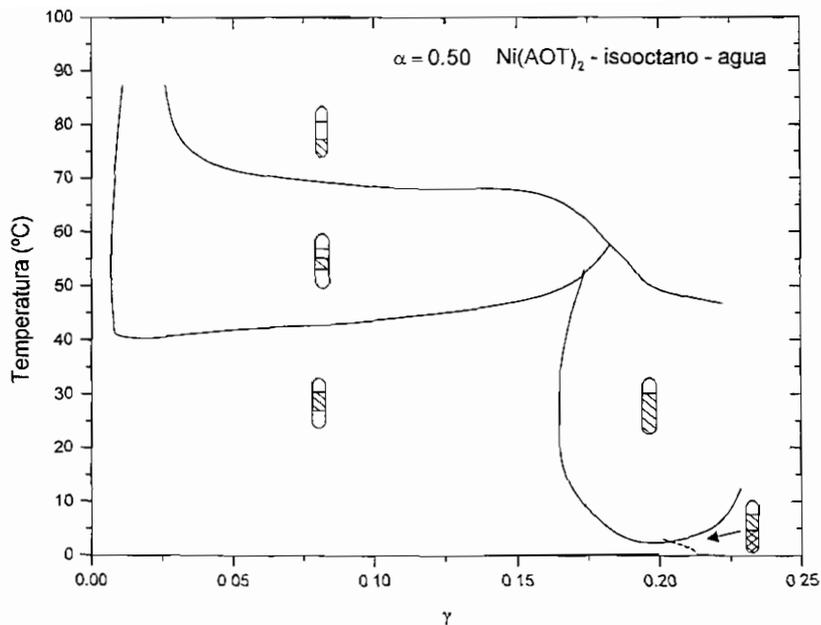
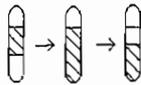


Figura 18. Diagrama de pescado para el sistema agua - isooctano -  $Ni(AOT)_2$ ,  $\alpha=0.50$

temperatura. En el paso  el cuerpo de tres fases se forma principalmente a partir de la fase superior cuando esta segrega isooctano, el volumen de agua prácticamente no varía.

A concentraciones mayores de  $\gamma$  se obtiene la secuencia  aumentando la temperatura. Antes de  $\gamma \leq 0.22$  no se encuentra la fase  $L_a$  (lamelar) en estos diagramas.

Para  $\gamma = 0.06$ , como se muestra en la *Gráfica 1*, en los tres tensoactivos existe un mínimo en la densidad de la microemulsión del cuerpo de tres fases.

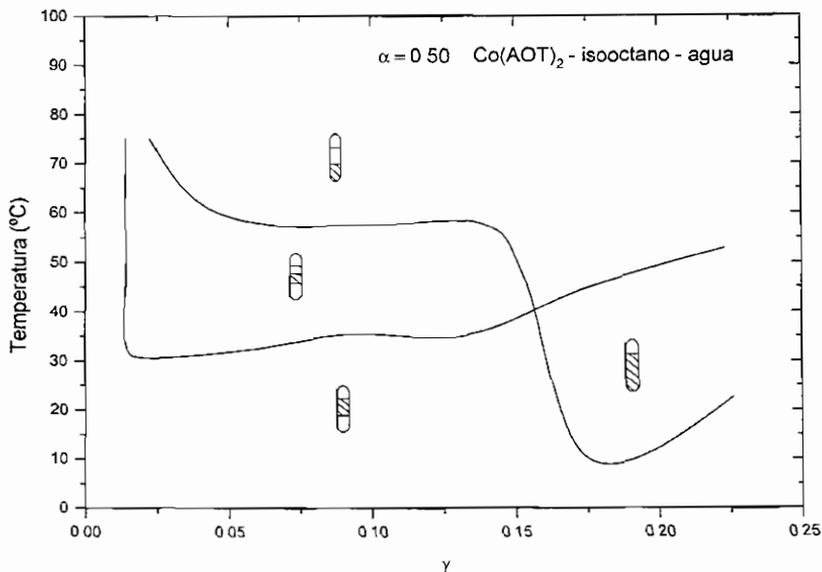
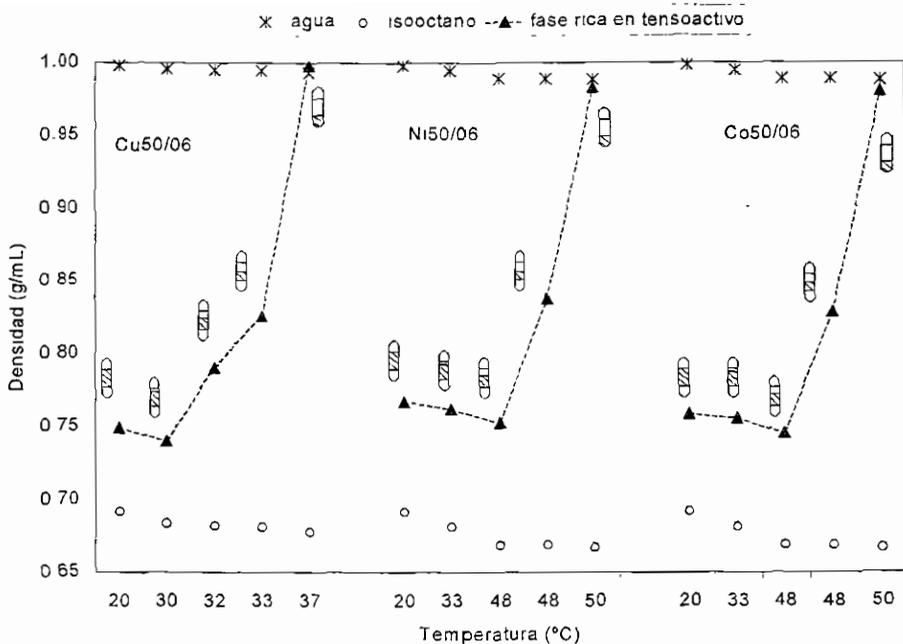


Figura 19. Diagrama de pescado para el sistema agua – isooctano – Co(AOT)<sub>2</sub>,  $\alpha=0.50$

Como se discute en el siguiente párrafo, posiblemente este mínimo esté asociado a un cambio en la forma de la interfase dentro de esta fase.

Si consideramos que por alguna causa el isooctano empieza a ser segregado en pequeñas cantidades de la microemulsión representada por: ; la densidad de la fase rica en tensoactivo debe variar de la misma forma en que varía la de densidad del isooctano puro con la temperatura (la densidad del isooctano disminuye al aumentar la temperatura) porque la fase rica en tensoactivo se compone principalmente de isooctano. Incrementando aún más la temperatura o manteniéndola por algún tiempo, existe un punto en el cual la



Gráfica I. Al aumentar o mantener la temperatura en la microemulsión del cuerpo de tres fases, se observa un mínimo en la densidad que puede estar asociado a un cambio en el empaquetamiento de la interfase

microemulsión segrega mucho isooctano. Esto provoca un aumento en la densidad de la microemulsión que, a partir de esta temperatura, continúa incrementándose y provoca el mínimo observado. Considerando constante la cantidad de agua presente en la microemulsión del cuerpo de tres fases (lo cual parece ser una muy buena suposición), el mínimo en la densidad puede interpretarse como una disminución de la distancia entre interfases con distintas orientaciones

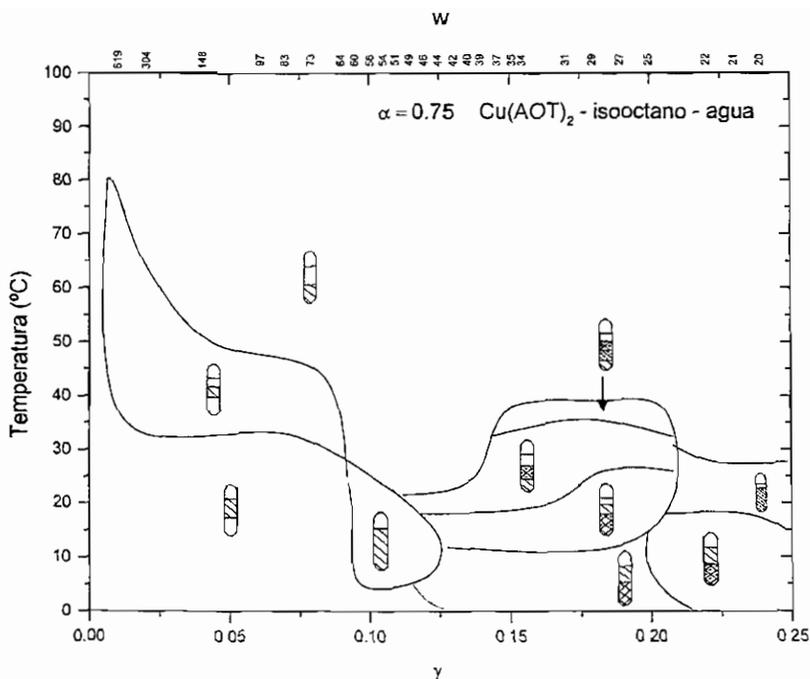


Figura 20. Diagrama de pescado para el sistema agua - isooctano -  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ ,  $\alpha=0.75$

### Diagramas de pescado para $\alpha=0.75$

Para concentraciones bajas de  $\gamma$  observamos una serie de Winsor, pero en la "cola" del pescado, estos diagramas presentan una gran cantidad de fases y comportamientos asociados a la fase  $L_\alpha$  difíciles de explicar.

En la "cola" del pescado, el equilibrio de dos fases, , precede a cualquier secuencia de fases. Esto no debe parecer extraño porque Kahlweit<sup>(3)</sup> menciona que debajo de  $T_\alpha$  (temperatura después de la cual el tensoactivo y el aceite son

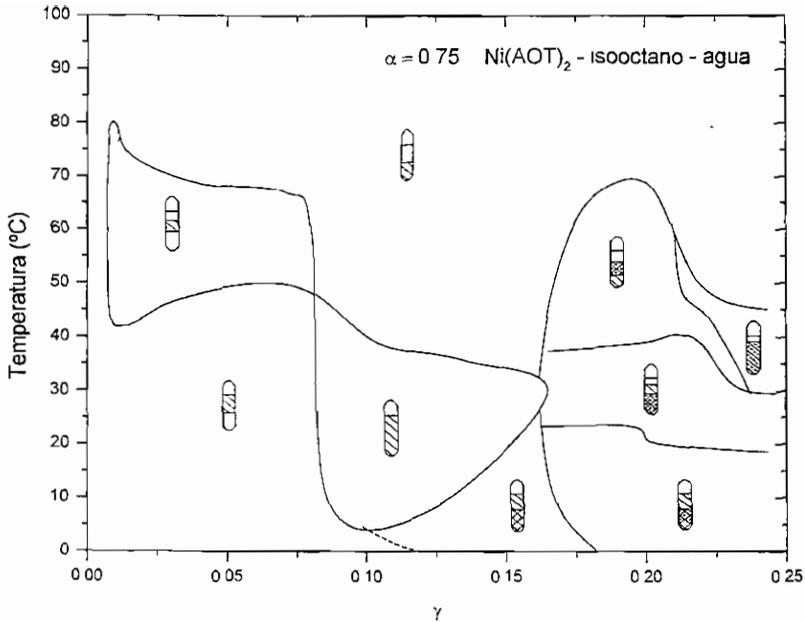


Figura 21. Diagrama de pescado para el sistema agua - isooctano - Ni(AOT)<sub>2</sub>,  $\alpha=0.75$  totalmente miscibles) el tensoactivo es parcialmente soluble en agua y en aceite, desapareciendo este comportamiento en  $T_{\alpha}$ .

En la cola de pescado se encuentran principalmente dos comportamientos con diferentes secuencias de fases:

Primer comportamiento.

Al aumentar la temperatura, las muestras simbolizadas por: , segregan isooctano y la fase opaca se vuelve birrefringente: . Conforme aumenta la temperatura la fase opaca birrefringente cambia de densidad, quedando en

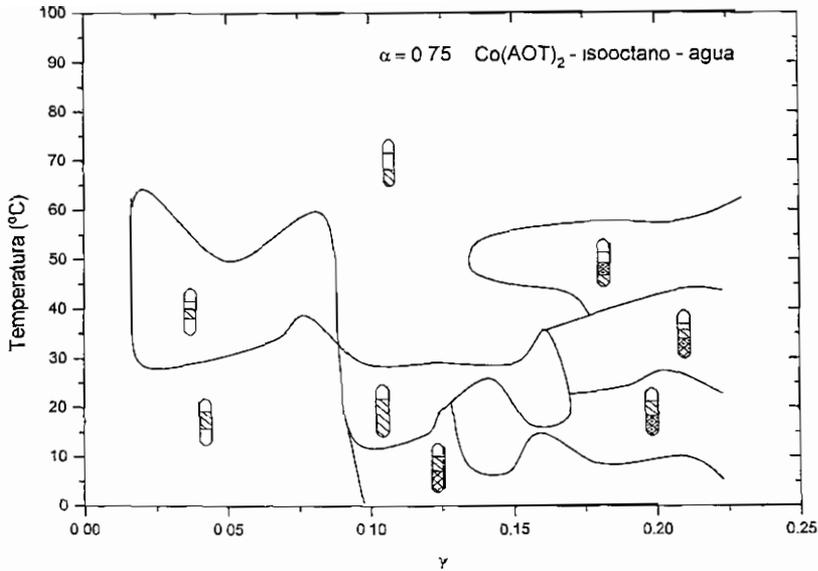


Figura 22. Diagrama de pescado para el sistema agua – isooctano –  $\text{Co(AOT)}_2$ ,  $\alpha=0.75$

coexistencia con el isooctano: . A temperaturas mayores, puede suceder que la fase birrefringente se parta en dos fases: una opaca birrefringente en contacto con isooctano y una transparente birrefringente en contacto con la fase isotrópica:

. Conforme aumenta la temperatura, la fase transparente birrefringente aumenta de volumen y la fase opaca birrefringente disminuye de volumen.

Finalmente las muestras llegan al equilibrio representado por: .

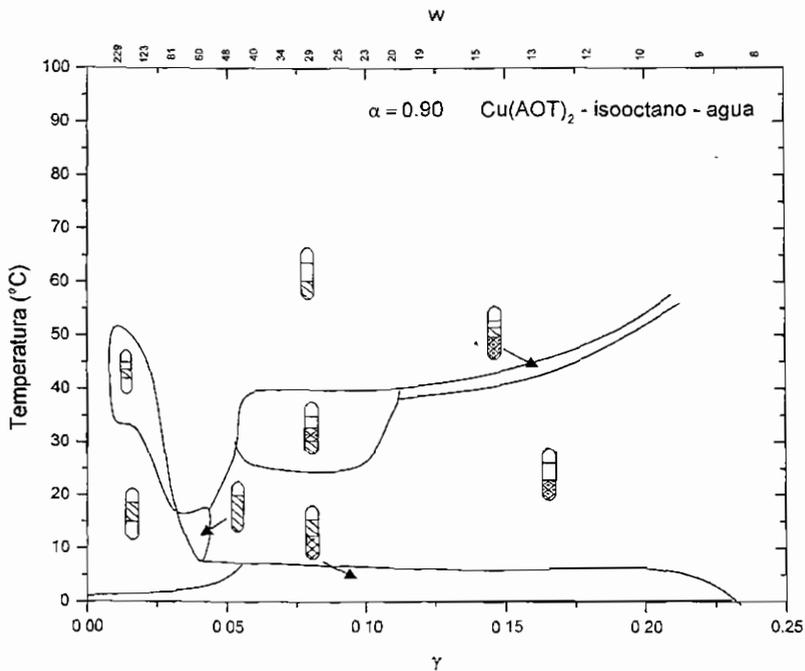


Figura 23 Diagrama de pescado para el sistema agua – isooctano –  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ ,  $\alpha=0.90$

Entre la secuencia  y el equilibrio  se encuentra algunas veces la secuencia : la fase transparente birrefringente se mueve a la parte baja del tubo.

Es importante hacer notar que en el caso del  $\text{Ni}(\text{AOT})_2$  y el  $\text{Co}(\text{AOT})_2$ , el equilibrio de cinco fases, , está prohibido por la regla de las fases de Gibbs. Aunque este equilibrio es más común en el caso del tensoactivo de cobre que presenta una gran cantidad de HAOT como impureza, la presencia de este

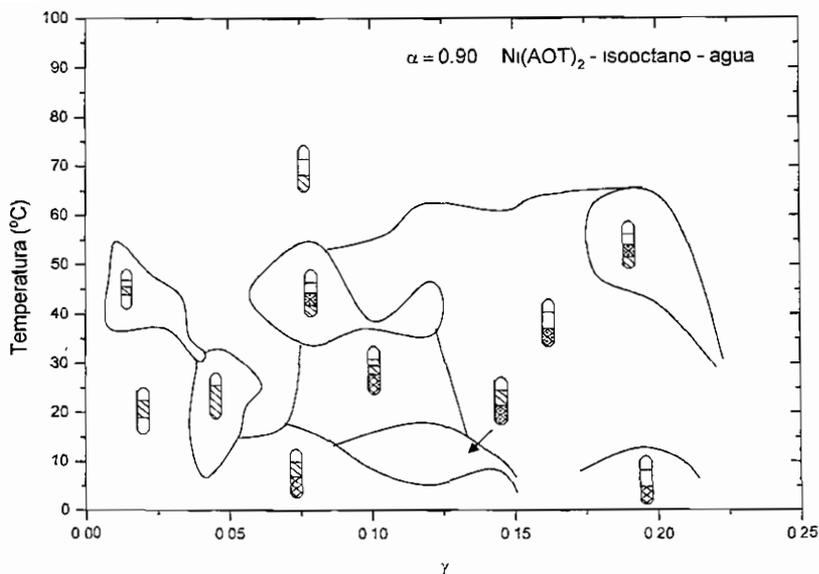


Figura 24. Diagrama de pescado para el sistema agua – isooctano –  $\text{Ni}(\text{AOT})_2$ ,  $\alpha=0.90$  equilibrio muestra la posibilidad de que las fases encontradas estén fuera del equilibrio; como se discutirá más adelante.

Segundo comportamiento.

Al aumentar la temperatura, la fase opaca del equilibrio  se vuelve birrefringente sin segregar isooctano: . A mayor temperatura se aclara y aumenta de volumen la fase opaca birrefringente, segregando isooctano:  = .

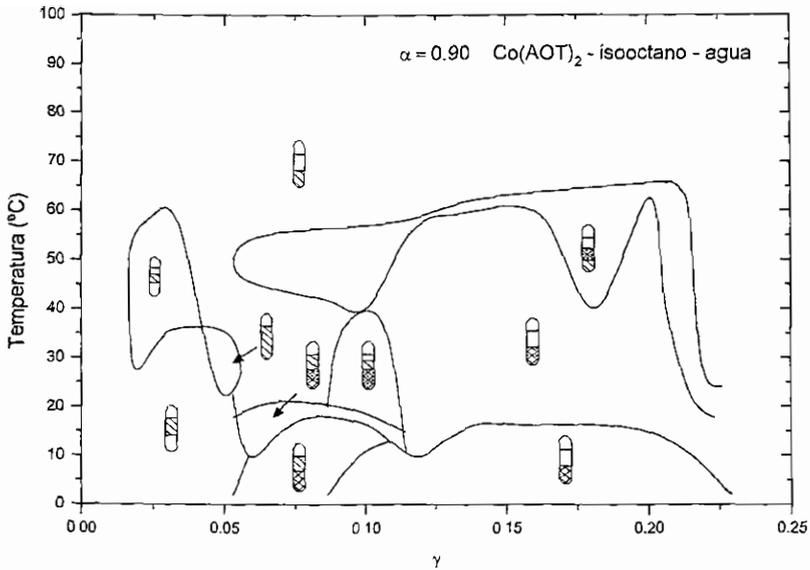


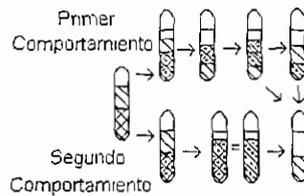
Figura 25 Diagrama de pescado para el sistema agua – isooctano –  $\text{Co(AOT)}_2$ ,  $\alpha=0.90$

Conforme  $\phi$  aumenta, se encuentra menos isooctano segregado y es posible

obtener una sola fase birrefringente:

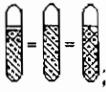


Estos dos comportamientos se encuentran en los tres tensoactivos y pueden resumirse en la forma siguiente:



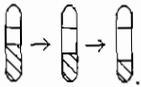
Existen también similitudes entre los comportamientos antes descritos:

1) La fase opaca birrefringente aumenta de volumen y se aclara de abajo hacia

arriba conforme se incrementa la temperatura: ; con lo cual se podría

pensar que la secuencia  y la secuencia  son en realidad la misma secuencia, lo cual se discutirá más tarde.

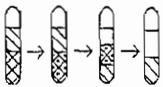
2) La fase isotrópica del equilibrio  disminuye conforme se incrementa la

temperatura: .

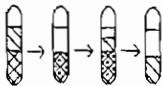
### Diagramas de pescado para $\alpha=0.90$

Presentan una serie de Winsor para valores de  $\gamma$  pequeños. En este

diagrama sí podemos observar el paso del equilibrio  al equilibrio  para valores bajos de  $\gamma$ . Se encuentran dos secuencias de fases aumentando la temperatura. Para valores intermedios de  $\gamma$  se encuentra la secuencia



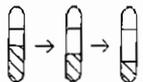
y para valores mayores de  $\gamma$  se obtiene la secuencia



3) Se observa también fases birrefringentes menos opacas conforme aumenta la temperatura. En estos diagramas de pescado la birrefringencia de la fase

opaca aumenta de  $5 < \gamma < 11$  y disminuye de  $11 < \gamma < 20$  La fase isotrópica del

equilibrio  también disminuye conforme se incrementa la temperatura:



#### **V-d) Relación de los datos obtenidos con los estudios realizados por el grupo de Pileni.**

##### **Observaciones sobre los estudios realizados por el grupo de Pileni.**

Este es el grupo que más ha trabajado con estos sistemas, proporcionando explicaciones e información muy valiosa sobre ellos. El modelo que este grupo construyó para explicar estos sistemas,<sup>(7,8)</sup> presenta sin embargo algunas restricciones e inconsistencias que quiero hacer notar; así como resaltar información que puede ayudar a superarlas.

##### Restricciones del parámetro $w$ .

El valor del parámetro  $w$  puede verse como el número de moléculas de agua que una molécula de tensoactivo solubiliza.<sup>(23)</sup> El uso de este parámetro queda entonces restringido a los equilibrios en los cuales el tensoactivo y el agua se encuentran en la misma fase y no puede usarse para explicar equilibrios en los que hay una fase acuosa.

Por otra parte, el sistema agua – isooctano – NaAOT presenta la primera transición de fase en  $w=60^{(9)}$  y no presenta equilibrios trifásicos salvo cuando se

agrega un electrolito inorgánico al sistema.<sup>(27)</sup> La misma transición de fase para los sistemas agua – aceite –  $M^{2+}$ /AOT se da a una  $w$  no mayor de 8 para el cobre, níquel y cadmio.<sup>(9)</sup> ¡La diferencia es de 52 moléculas de agua por molécula de AOT! Esta diferencia es demasiado grande, no puede ser atribuida a aguas de hidratación y revela nuevamente que el parámetro  $w$  posiblemente no sea el más apropiado para explicar los cambios de fase de estos sistemas. Aquí cabe mencionar que la fuerza iónica del medio, modificada por la adición de un electrolito al medio y que genera equilibrios trifásicos en el caso del sistema agua – isooctano – NaAOT; parece jugar un papel tan importante como  $w$ .

#### Inconsistencias en la forma de utilizar “ $w$ ” para explicar los cambios de fase

Los cambios de fase no ocurren realmente con los cambios de “ $w$ ”. Muchas veces el “cambio de fase debido a  $w$ ” se divide en un cambio de fase que depende de la concentración de isooctano (descrita como alta y baja) y manteniendo “ $w$ ” constante (Ver Figura 16). El grupo de Pileni también menciona que “*la curvatura local está predominantemente determinada por la necesidad que tiene el cobre de aguas de hidratación, lo que cambia el área de la cabeza y provoca los cambios de fase*”.<sup>(7,8)</sup> El mismo estudio menciona un incremento logarítmico de la cabeza polar conforme se adiciona el agua hasta que, después de  $w=10$ , el cobre está totalmente hidratado. Sin embargo, los valores de  $w$  que marcan los cambios de fase no siguen una secuencia logarítmica; de donde se concluye que las aguas de hidratación del cobre no son el único parámetro importante que provoca los cambios de fase. Probablemente sea importante considerar la cantidad de isooctano que hay en la mezcla y diferenciar la

hidratación del cobre de la hidratación del grupo orgánico de la cabeza polar del tensoactivo. Otro punto que no aparece claro en los artículos del grupo de Pileni es cómo lograban soluciones de  $w=2$ . El número de aguas de hidratación en nuestro tensoactivo de cobre es de 11, la síntesis se hace en fase acuosa y resulta difícil obtener mezclas con exactamente 2, 4 o 5 moléculas de agua por molécula de AOT. Los artículos del grupo de Pileni hacen pensar que para el cálculo de  $w$  se toman en cuenta las moléculas de agua de hidratación pero no se menciona de manera explícita la forma de calcular  $w$ .

#### El tensoactivo usado por el grupo del Pileni.

Cuando se empezó este estudio no sabíamos que teníamos un tensoactivo de fórmula  $\text{Cu}(\text{AOT})_2 \bullet (\text{HAOT})$ . Se pensó que el tensoactivo que utilizábamos tenía la fórmula  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  porque seguimos la misma síntesis que utilizó el grupo de Pileni. Sin embargo, nunca se había reportado el análisis químico de la síntesis de estos tensoactivos. El estudio que está por publicarse<sup>(23)</sup> deja abierta la posibilidad de que el grupo de Pileni, sin saberlo, hubiese trabajado en realidad con el tensoactivo  $\text{Cu}(\text{AOT})_2 \bullet (\text{HAOT})$ . Ya hemos visto en el *Capítulo IV* la forma en que calcularemos  $w$ . Su valor no cambia en más de 0.5 para valores de  $w$  menores a 30, suponiendo que la fórmula del tensoactivo utilizado es  $\text{Cu}(\text{AOT})_2 \bullet (\text{HAOT})$ , ya que para calcular el número de mol de AOT habría que multiplicar por tres el número de mol de  $\text{Cu}(\text{AOT})_2 \bullet (\text{HAOT})$  adicionado y la mayor parte del peso molecular del tensoactivo está dado por el AOT.

### Relación de las fases obtenidas por el grupo de Pileni en el sistema agua – isooctano – Cu<sup>2+</sup>/AOT con las obtenidas en este estudio.

Con la intención de proponer la microestructura de algunas de las fases encontradas en este estudio se hizo la *Tabla III*. En ella se resumen las fases encontradas por el grupo de Pileni<sup>(7,8)</sup> y las fases encontradas en este estudio a ~22°C. La relación de los valores de  $w$  y las secuencias de fases de este estudio están en las *Figuras 20 y 23*.

No dividimos nuestros datos en “altas” y “bajas” concentraciones de tensoactivo para hacer la *Tabla III* porque las cantidades de nuestro estudio están en peso y la molaridad de nuestro tensoactivo en isooctano cambia con  $\gamma$ . Sin embargo, es posible localizar cualquier punto de nuestro diagrama de pescado utilizando los valores de  $w$  y definiendo el parámetro  $\alpha_V$ : el porcentaje en volumen de isooctano en la mezcla binaria agua – isooctano. La ecuación para relacionar  $\alpha_V$  y  $\alpha$  es la siguiente:

$$\alpha_V = \frac{V_B}{V_A + V_B} = \left[ \frac{\rho_B}{\rho_A} (\alpha^{-1} - 1) + 1 \right]^{-1}$$

Donde  $\rho_A$  y  $\rho_B$  son las densidades del agua y el isooctano respectivamente. Con esta ecuación obtenemos un valor de  $\alpha_V=0.93$  para  $\alpha=0.90$  y  $\alpha_V=0.81$  para  $\alpha=0.75$  a 22°C.

w	Fases encontradas por el grupo de Pilen <sup>(7,8)</sup>		Fases encontradas en este estudio			
	Bajas concentraciones de tensoactivo	Altas concentraciones de tensoactivo				
w < 5			(No hay datos)			
5 < w < 9	 II <sub>b</sub>	 II	 28°C	 22°C		
9 < w < 10	 III <sub>t</sub>	 III <sub>b</sub>	 (17 y 27°C; poca birrefringencia)			
10 < w < 15.5	 IV (Se aclara a temperaturas mayores)	 IV <sub>b</sub>	 (17 y 27°C; opaca y se aclara a temperaturas mayores)			
15.5 < w < 26	 ó V <sub>t</sub> (El estudio no dice dónde está la fase birrefringente)	 ó V <sub>b</sub> (El estudio no dice dónde está la fase birrefringente)	 Cu 75/ 20 22° C	 Cu 90/ 12 22° C	 Cu 90/ 12 26° C	 Cu 90/ 10 28° C
26 < w < 28.5	 VI <sub>b</sub>	 VI				
28.5 < w			 22°C	 26°C		

Tabla III Comparación de las fases obtenidas en nuestro estudio con las fases obtenidas en los estudios del grupo de Pileni en las mismas condiciones experimentales.

Con los datos presentados en el apartado III-d de este trabajo y la *Tabla III*, podemos proponer la microestructura de la interfase que presentan algunas de las fases encontradas en los diagramas de pescado del tensoactivo de cobre:

1) La fase  $II_b$  aparentemente corresponde al equilibrio  para valores de  $\gamma$  altos,  $\alpha=90$ . La fase isotrópica de  $II_b$  está formada de cilindros interconectados.

2) La fase  $III_b$  aparentemente corresponde al equilibrio  para valores de  $\gamma \geq 20$ ,  $\alpha=90$ . La fase opaca de  $III_b$  está formada de estructuras lamelares distorsionadas y esferulitas.

3) La fase  $IV_b$  aparentemente corresponde al equilibrio  para valores de  $14 < \gamma < 18$ ,  $\alpha=90$  ó  $\gamma \geq 20$ ,  $\alpha=75$ . La fase opaca de  $IV_b$  está formada de estructuras lamelares distorsionadas y esferulitas.

4) La fase  $V_t$  aparentemente corresponde al equilibrio  para valores de  $5 < \gamma < 11$ ,

$\alpha=90$  o al equilibrio  para valores de  $12 < \gamma < 20$ ,  $\alpha=75$ . Los experimentos muestran que la fase opaca birrefringente inferior cambia de densidad lentamente hasta situarse en equilibrio con el isooctano, así que es muy probable que los objetos que las forman sean los mismos que presenta la fase opaca birrefringente de  $V_t$ : esferulitas con cilindros interconectados en su interior.

5) La fase VII aparentemente corresponde a la fase  para valores de  $4 < \gamma < 5$ ,  $\alpha = 90$ , y está formada de "objetos muy grandes".

Por la similitud entre los diagramas de pescado de los tres tensoactivos estudiados para cada  $\alpha$ , es muy posible que las fases de los tensoactivos de níquel y cobalto presenten la misma microestructura de las fases del tensoactivo de cobre.

#### **V-e) Fases fuera del equilibrio y equilibrios no reversibles en los diagramas de pescado.**

Hasta el momento hemos visto cómo al variar la temperatura se obtiene una secuencia de fases en el sistema agua – isooctano –  $M^{2+}/AOT$  que depende de  $\gamma$  y que coincide con el comportamiento de los tensoactivos iónicos que se han estudiado.<sup>(3)</sup> Sin embargo, estos equilibrios no son reversibles después de varios días de haber aumentado la temperatura. Aún más, dejando el sistema a la misma temperatura, las fases en equilibrio evolucionan como si se aumentase la temperatura. Estos dos comportamientos nunca había sido observado en estos sistemas. Los trabajos anteriores<sup>(7,8)</sup> mencionan sin comprobar que las fases de estos sistemas son estables por varios días y reversibles con la temperatura. Un tiempo de "varios días" debe ser más explícito cuando en estos sistemas se observan cambios de fase en tiempos hasta de cuatro meses.

A continuación presentamos los principales cambios de los sistemas estudiados no atribuibles a comportamientos antes descritos:

1) Como ya se ha descrito, el equilibrio de fases a  $0^{\circ}\text{C}$  es  ó  en todos

los casos, y todas las muestras llegan al equilibrio . Pero no regresan a

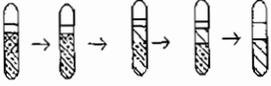
 ó  cuando se ponen a  $0^{\circ}\text{C}$ ! En la mayoría de los casos la muestra

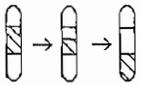
permanece como . Además algunas muestras presentan un cambio en sus propiedades físicas: Las muestras de  $\gamma=14, 16, 18$  y  $20$ ;  $\alpha=75$  de  $\text{Ni}(\text{AOT})_2$  y  $\text{Cu}(\text{AOT})_2 \cdot (\text{HAOT})$  (no se ha hecho para el tensoactivo de cobalto), generan una fase transparente, homogénea, muy viscosa y reversible cuando son agitadas vigorosamente (este comportamiento no se observa cuando la muestra recién preparada se agita vigorosamente). Hubo tres muestras,  $\text{Ni}75/10$ ,  $\text{Ni}75/12$  y  $\text{Ni}75/14$  que llegaron al equilibrio

 a menos de  $50^{\circ}\text{C}$ . Varios meses después de estar a temperatura

ambiente, estas muestras mostraban el equilibrio  que no había sido observado anteriormente en esta muestra (Ver Figura 21). Esto muestra que los sistemas pueden “regresar” siguiendo otra secuencia de fases.

2) Al empezar este estudio, pensábamos que un día era suficiente para que las muestras llegaran al equilibrio. La experiencia demostró después de varios meses de trabajo que un día no bastaba para llegar al equilibrio y se decidió utilizar tres días entre cada medida. Lo que se obtuvo fue un pescado aproximadamente 15°C debajo de lo esperado. Algunas muestras que se mantuvieron por más de tres días a una misma temperatura

mostraron la secuencia: . Que es la secuencia de fases propuesta con la temperatura... pero sin variación de esta.

A la fecha, es posible obtener la secuencia de fases  a temperatura ambiente por tiempos muy largos (varias semanas). Se ha

observado también el regreso  con el descenso de la temperatura cuando

el equilibrio  no ha segregado mucho isooctano ni se ha elevado mucho la temperatura. La pregunta es evidente: ¿Qué tanto es mucho isooctano y cuánto es mucha temperatura? La respuesta no es simple, pues varía para una misma mezcla preparada con diferente síntesis de tensoactivo.

#### **V-f) Indicaciones sobre cómo explicar el comportamiento observado en los sistemas agua – isooctano – $M^{2+}/AOT$ .**

Si bien no hay mucha información sobre los sistemas agua – isooctano –  $M^{2+}/AOT$ , sí hay mucha información sobre el sistema agua – isooctano – NaAOT que me parece posible de aprovechar para proponer posibles explicaciones para los comportamientos observados en los sistemas trabajados.

#### **Descomposición del ion (AOT)<sup>-</sup>.**

El tensoactivo no muestra descomposición de la parte orgánica y el espectro de IR del tensoactivo de cobre usado para la obtención de las fases, no hay cambio en los enlaces del metal a la cabeza orgánica (para el cobre por lo menos).

Sin embargo, está muy bien documentada la descomposición del NaAOT:<sup>(12)</sup> se observan cambios en el diagrama de fases con el tiempo, asociados a la formación del 2-etilhexanol, encontrándose 0.1 mol de 2-etilhexanol por mol de AOT después de un mes de preparada la microemulsión a 25°C. Después de un mes a 40°C se encontraron 0.4 mol de 2-etilhexanol.

Los productos de descomposición serían muy evidentes en el estudio de  $RMN^{-1}H$  y deberían poder confirmarse con IR. Sin embargo, no encontramos evidencia de descomposición del tensoactivo con estos estudios y el estudio de HPLC no estuvo diseñado para observar los productos de descomposición. Suponiendo que los productos de descomposición del NaAOT no se generen en estos sistemas, por alguna causa los tensoactivos  $M^{2+}/AOT$  son más estables

que el tensoactivo NaAOT. Esto puede deberse a enlaces metal – oxígeno que no existen en el tensoactivo de sodio y propician la hidrólisis del NaAOT.

Evidentemente esta explicación no ayuda a entender porqué el sistema no es reversible. Si la descomposición del ion  $AOT^-$  no se da en nuestros sistemas, no debería haber movimiento en el diagrama de fases y los equilibrios deberían ser reversibles. Lo único que estos resultados muestran es que las especies químicas se mantienen.

### **Sistema cuaternario agua – isoocetano – $M^{2+}/AOT$ – etanol.**

Sager<sup>(12)</sup> encontró que cuando se mantiene constante la razón  $M^{2+}/AOT$  – alcohol, siendo el alcohol utilizado más soluble en la fase aceitosa, el diagrama de pescado de un tensoactivo no iónico se deforma: la “cabeza” del pescado sube y la “cola” del pescado baja.

Como los estudios de Kahlweit<sup>(2,3)</sup> muestran, el comportamiento de los tensoactivos no iónicos con la temperatura es inverso al comportamiento de los tensoactivos iónicos. Puede entonces suponerse que para tensoactivos iónicos se vería una deformación en el diagrama de pescado parecida a la descrita por Sager<sup>(12)</sup> cuando el alcohol fuese más soluble en la fase acuosa. Este es exactamente el caso que tenemos: una proporción constante de  $M^{2+}/AOT$  y etanol.

Desgraciadamente la evidencia de que tenemos etanol en el sistema sólo está soportada por el hecho de que utilizamos en la síntesis del tensoactivo etanol – agua (1:1) como disolvente. Aunque la suposición es buena, esto sólo explicaría la deformación del pescado y deja sin responder la pregunta de porqué los equilibrios no son reversibles

## Metaestabilidad de las secuencias de fases obtenidas.

Descartando la idea de una reacción química, debido a que nunca encontramos evidencia de ella en los análisis químicos hechos al tensoactivo de cobre usado para la obtención de las fases, todo parece indicar que las secuencias de fases observadas son muchas veces equilibrios metaestables.

¿Cómo se explican los largos tiempos que utilizan las muestras para llegar al equilibrio?

Podemos empezar recordando que al final de la síntesis del tensoactivo, se enriquece sucesivamente el medio hidrofílico agua/etanol con isooctano. Esto provoca que el agua y el etanol cercanos a la cabeza del tensoactivo quedan rodeados por un medio hidrofóbico, lo favorece la existencia de "estructuras" más solubles en medios hidrofóbicos. Al hacer la mezcla ternaria, el medio hidrofóbico en el que está disuelto el tensoactivo, así como su carácter iónico, favorecen la disolución del tensoactivo en isooctano.

Un aumento en la temperatura provoca gradualmente el cambio del tensoactivo hacia un medio hidrofílico. El cambio se realiza cada vez más rápido catalizado por la temperatura. Se da entonces un balance entre el cambio de forma de la interfase provocado por las termodinámica del sistema y la velocidad a la cual se lleva a cabo este proceso. El resultado de este balance son las secuencias de fases metaestables encontradas.

Sin embargo, no sabemos en realidad cuales son las coexistencias de fases que están en el equilibrio: es probable que llegando al equilibrio , el

sistema no puede provocar un cambio hacia el equilibrio  con la misma velocidad debido a la menor temperatura a la cual debe llevarse a cabo el proceso termodinámico. El resultado sería la permanencia del sistema en el

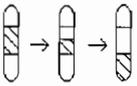
equilibrio , que algunas veces ha intentado regresar por otros caminos hacia el

equilibrio .

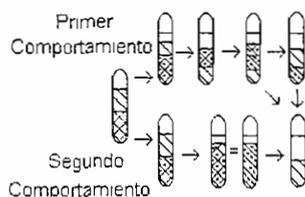
Todas las anteriores indicaciones sobre la forma de explicar el comportamiento de los sistemas estudiados son especulativos y se necesita mucho trabajo antes de asegurar cualquiera de ellas.

## Capítulo VI. Conclusiones

- a) El sistema agua – isooctano – M(II)/AOT presenta series de Winsor.<sup>(2)</sup> Este comportamiento nunca había sido observado antes en este tipo de compuestos y es una contribución original en el estudio de los tensoactivos del tipo  $M(AOT)_2$ . La “cabeza” del diagrama de pescado disminuye y la “cola” del pescado aumenta de tamaño desde  $\alpha=0.50$  hasta  $\alpha=0.90$ , comportamiento que también coincide con el comportamiento reportado por Kahlweit<sup>(3)</sup> para los tensoactivos iónicos (ver *Figura 13*). Los grupos que anteriormente habían trabajado con estos sistemas no observaron la

secuencia de fases:  debido a que, como puede observarse en los diagramas de pescado, (*Figuras 17 y 18*), estos grupos trabajaron a valores de  $w$  muy pequeños

- b) Para  $\alpha=0.75$ , se determinaron las secuencias en que aparecen las fases de la “cola” del pescado al aumentar la temperatura:



Las secuencias de fases en los diagramas de pescado con  $\alpha=0.90$ , pueden ser descritos combinando estos dos comportamientos. Al aumentar la

temperatura siempre se obtiene la misma secuencia de fases. Es importante notar que la mayoría de los estados que representan estas secuencias podrían ser estados metaestables, pues muchas veces los estados son irreversibles, son reversibles solo bajo ciertas condiciones o regresan siguiendo otra secuencia de fases.

c) Basándonos en los estudios hechos por el grupo de Pileni (ver **IIId** y *Tabla III*), se sospecha la microestructura de algunas fases encontradas:

i) La fase , aparentemente está formada por estructuras lamelares distorsionadas y esferulitas. Esta fase se aclara y aumenta de volumen

aumentando la temperatura hasta el equilibrio , presumiblemente porque el sistema forma lamelas que incrementan la distancia entre sus capas.

ii) En la secuencia representada por: , se propone que el cambio de densidad en la fase opaca birrefringente ocurre por la formación de lamelas a partir de esferulitas. Una posibilidad es que los cilindros interconectados en el interior de las esferulitas y las esferulitas mismas no pueden incluir en su estructura tanto isooctano como lo pueden hacer las lamelas al aumentar su distancia interlamelar. Como el isooctano es menos denso que el agua, la densidad de la fase baja

- iii) El equilibrio  se colapsa en el equilibrio  aparentemente cuando la temperatura favorece la disolución del tensoactivo en agua, formándose una fase micelar a partir de la fase lamelar.
- iv) Finalmente, sospechamos que la fase  está formada de una estructura bicontinua. Los "objetos muy grandes" posiblemente sean las micelas hinchadas que forman, a mayores concentraciones de surfactante, una fase  $L_3$ .

La determinación de la microestructura juega un papel central en los cambios de fase y este trabajo exploratorio se realizó, para determinar la posición de las fases en el diagrama y la forma de obtenerlas.

A la fecha, se están haciendo experimentos de rayos X rasantes para conocer la forma de los agregados de cada fase y mediciones de propiedades características de cada fase como la densidad, viscosidad y conductividad. La metaestabilidad de los equilibrios, así como la confirmación de la integridad química de las especies durante las condiciones y los tiempos utilizados, quedan aún por confirmar

## Capítulo VII. Bibliografía

- (1) P.G. de Gennes; *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Great Britain, **1974**.
- (2) M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen and R. Schomäcker; *Langmuir* **1988**, 4, 499 – 511.
- (3) M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomäcker and D. Haase; *Langmuir* **1989**, 5, 305 – 315.
- (4) P.G. de Gennes y C. Taupin; *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2294 – 2304.
- (5) M. Daoud & C. E. Williams (Eds.); *Soft Matter Physics*, Springer-Verlag Berlin, Germany, **1999**.
- (6) J. Tanori and M.P. Pileni; *Langmuir* **1997**, 13, 639 – 646.
- (7) I. Lisiecki, P. André, A. Filankembo, C. Petit, J. Tanori, T. Gulik-Krzywicki, B.W. Ninham and M.P. Pileni; *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9168 – 9175.
- (8) I. Lisiecki, P. André, A. Filankembo, C. Petit, J. Tanori, T. Gulik-Krzywicki, B.W. Ninham and M.P. Pileni; *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9176 – 9189.
- (9) C. Petit, P. Lixon and M.P. Pileni; *Langmuir* **1991**, 7, 2620 – 2625.
- (10) J. Eastoe, G. Fragneto, B.H. Robinson, T.F. Towey, R.K. Heenan and F.J. Leng; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 88(3), 461.
- (11) J. Eastoe, B. H. Robinson and R. K. Heenan; *Langmuir* **1991**, 9, 2820 – 2824.
- (12) W.F.C. Sager; *Langmuir*, **1998**, 14, 6385 – 6395

- (13) Jacob Israëlachvili; *Intermolecular and Surface Forces*, 2ª. Ed., Academic Press, **1991**.
- (14) J. Tanori, T. Gulik-Krzywicki, and M.P. Pileni; *Langmuir* **1997**, 13, 632 – 638.
- (15) Procedimiento desarrollado por Cristina Garza basado en C. Petit, P. Lixon and M.P. Pileni; *Langmuir*, **1991**, 7, 2620 – 2625.
- (16) O. Kratky, H. Leopold and H. Stabinger, *Angew. Phys.* **1969**, 27, 273 – 277.
- (17) High precision flow densimeter, Model 03-Dpr, Instruction Manual, Rock Forest, Quebec, Canada.
- (18) Datos obtenidos del NIST: <http://webbook.nist.gov/>
- (19) G. Egloff; *Physical Constants of Hydrocarbons Vol. 5*, Am. Chem. Soc. Monograph Series, New York, USA, **1953**.
- (20) C. B Kretschmer, J. Nowakowska and R. Wiebe; *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 1785 – 1790.
- (21) D.B Summers; *Manual de Química*, 2ª. Ed., Gpo. Ed. Iberoamericana, México, **1983**.
- (22) M.P. Pileni, T. Zemb and C. Petit; *Chem. Phys. Letters*, **1985**, 118-4, 414 – 420.
- (23) Artículo por publicarse en *Tetrahedron*, 2001
- (24) Y. Talmon and S. Prager; *J. Chem. Phys.*, 69(7), 1 Oct. **1978**, 2984 – 2991.
- (25) Helfrich, W.Z. *Naturforsch* **1973**, 28c, 693

- (26) R. Feynman, R.B. Leighton and M. Sands; *Física, Volumen II*, Adisson-Wesley, U.S.A, 1964.
- (27) S.H. Chen and S.L. Chang; *J. Chem. Phys.*, 93(3), 1 Aug. 1990, 1907 – 1918.