

# MEDICION DE LA TENSION INTERFACIAL EN MICROEMULSIONES A LO LARGO DE UN CAMINO EN LA REGION DE FASES MEDIAS HASTA LAS CERCANIAS DEL PUNTO TRICRITICO

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

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

Las medidas de tensiones interfaciales ultrabajas,  $\sigma$ , fueron efectuadas utilizando un tensiómetro de gota rotante. El camino termodinámico elegido, estaba situado en la región de fases medias, entre el lugar común de los puntos críticos finales, llegándose a la proximidad del punto tricrítico. El valor de  $\sigma$  crece al acercarnos a este punto, lo que puede ser indicativo de una discontinuidad.

## INTRODUCCION

Es un hecho bien conocido que no existen en la actualidad modelos teóricos que puedan explicar de manera satisfactoria las tensiones interfaciales ultrabajas que se observan en sistemas ambifílicos. Esto es explicable por la naturaleza compleja de las interacciones moleculares presentes, la dificultad en modelar la microestructura, el gran número de especies químicas presentes, etc. Por este hecho existen diferentes enfoques del problema, no siempre concordantes entre sí y tampoco susceptibles de una corroboración experimental directa<sup>1</sup>. Por otra parte, cuando se estudia el comportamiento crítico de un sistema, el análisis se hace independiente de su naturaleza físico-química específica puesto que, bajo estas condiciones, el sistema muestra ciertas propiedades de universalidad. Este hecho se refleja en la posibilidad de describir al fenómeno bajo leyes de escala.

En microemulsiones podemos observar la aparición de los así llamados puntos críticos finales y puntos tricríticos. Supongamos que tenemos un sistema líquido con tres fases,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , donde  $\beta$  es la fase media. Si  $\alpha$  y  $\beta$  se hallan en un punto crítico de su propio equilibrio de fases con la fase  $\gamma$ , el sistema está en un estado que es llamado "punto crítico final  $\alpha\beta$ ". Una definición simétrica es utilizada para el caso donde  $\beta$  y  $\gamma$  están en un punto crítico de su propio equilibrio. Cuando dos líneas de puntos críticos finales se intersectan, el sistema está en un "punto tricrítico", lo cual físicamente significa que las tres fases se convierten simultáneamente en una sola. Evidentemente se puede arribar al punto tricrítico siguiendo diferentes caminos termodinámicos a lo largo de la región delimitada por las líneas de puntos críticos finales (fase intermedia). Por razones tanto científicas como tecno-

lógicas, estamos interesados en el estudio de las microemulsiones "óptimas", esto es aquellas en las cuales la tensión interfacial aceite-microemulsión ( $\sigma_{m-o}$ ) es la misma que la agua-microemulsión ( $\sigma_{M.W}$ ). El objeto de este trabajo es el estudio del comportamiento de dicho sistema, a lo largo del camino termodinámico especial determinado por las microemulsiones óptimas, hasta el punto tricrítico. Nuestra variable termodinámica de campo (de acuerdo a la nomenclatura de Griffiths<sup>2</sup> debe ser el potencial químico ( $\mu$ ) porque hemos variado la concentración de surfactante y cosurfactante, mientras que las otras variables termodinámicas (presión, temperatura, concentración de hidrocarburo y concentración de solución salina) fueron mantenidas constantes.

Dado que al pasar de un sistema trifásico a uno monofásico las interfaces desaparecen en el punto tricrítico, la tensión interfacial debería anularse, no pudiendo preverse "a priori" si esta transición es continua o discontinua. Para conocer esta cuestión se realizaron las medidas de  $\sigma$ , no existiendo en la literatura referencia a experiencias similares.

## METODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

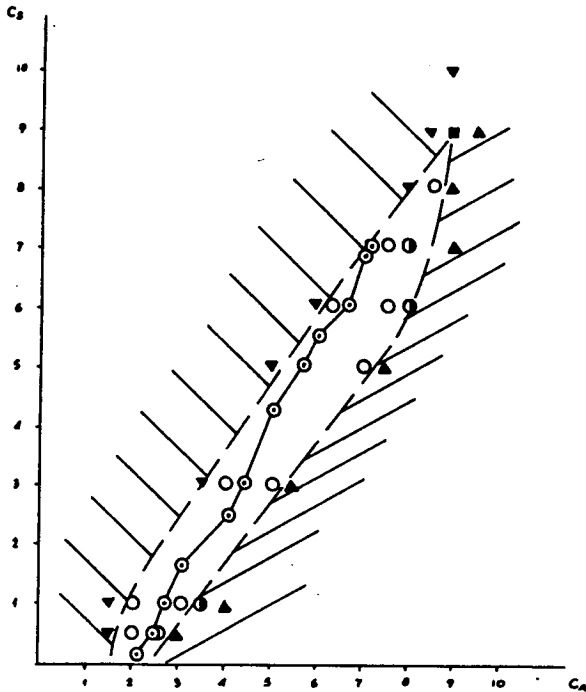
Las microemulsiones fueron preparadas utilizando dodecano, agua (ClNa), dodecibenceno, sulfanato de trietanolamina y alcohol amílico normal. La relación hidrocarburo/solución salina fue mantenida constante (=1) a fin de disminuir el número de componentes independientes.

El diagrama de fases está representado en la Fig. 1.

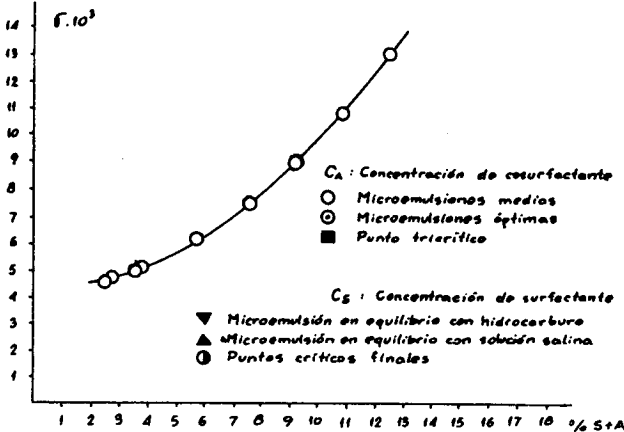
Las tensiones interfaciales se obtuvieron usando el tensiómetro de la gota rotante (Modelo 500 de la Universidad de Texas). Las condiciones experimentales hacen posible aplicar la fórmula (3)

$$\sigma = (\Delta\rho) \omega^2 r^3 / 4$$

donde  $\Delta\rho$  = diferencia de densidad entre las fases;  
 $\omega$  = frecuencia angular;  $r$  = radio de la gota cilíndrica.



**Figura 1: Diagrama de Equilibrio de fases**  
**C:** Concentración de surfactante  
**C<sup>s</sup>:** Concentración de cosurfactante  
**▽:** Microemulsión en equilibrio con hidrocarburo  
**△:** Microemulsión en equilibrio con solución salina  
**○:** Puntos críticos finales  
**⊙:** Microemulsiones medios  
**⊖:** Microemulsiones óptimas  
**■:** Punto Tricrítico



**Figura 2: Tensión interfacial en función del % concentración de materia activa.**

Consideramos que el error en la medición de  $\sigma$  fue menor del 10%. Nuestra estimación se basa en estudios previos así como en la reproducibilidad de nuestras medidas.

En la Fig. 1 se muestra el diagrama de equilibrio de fases obtenido variando las concentraciones.

## DISCUSION

Como se puede ver en la Fig. 2, la tensión interfacial crece cuando nos acercamos al punto tricrítico por el camino termodinámico que corresponde a las microemulsiones "óptimas". Ahora bien, debido a que la tensión interfacial no puede diverger y debe anularse por la fase única, podríamos estar en presencia de una transición finita pero discontinua. Esto es cualitativamente similar a lo predicho por la teoría del campo medio en el caso de la capacidad calorífica a volumen constante para la transición líquido-vapor en un fluido de un solo componente<sup>4</sup>. No obstante, para llevar a cabo un análisis similar al hecho en la teoría de los fenómenos críticos nos encontramos con varios problemas. Como es bien conocido las teorías de escala proponen leyes simples del tipo

$$\sigma = \sigma_0 \epsilon^x$$

donde  $\sigma_0$  es un factor de escala,  $\epsilon$  la "distancia" al punto crítico en el diagrama de fases y  $x$  un exponente ("crítico") cuyo valor puede proveer información física sobre este problema, puesto que puede ser comparado con valores predichos por diferentes modelos. En nuestro caso es la variación de la composición química-conservando presión y temperatura constantes - lo que provoca la aparición de una fase única. El potencial químico sería entonces el parámetro de orden natural a ser utilizado, pero es experimentalmente difícil determinar esta magnitud termodinámica. De acuerdo a Fleming<sup>5</sup>, otro parámetro de orden sería la concentración de sustancia activa ( surfactante + cosurfactante) de cada microemulsión ( $c$ ) y la concentración de la fase crítica única ( $c_{cr}$ ). Análogamente, podemos utilizar  $|\rho - \rho_{cr}|$  donde  $\rho$  es la densidad. Tenemos así leyes del tipo

$$s \sim |c - c_{cr}|^{x_1}$$

$$s \sim |\rho - \rho_{cr}|^{x_2}$$

donde  $x_1 = -0.33$  y  $x_2 = -0.34$ . Por razones experimentales es imposible hacer mediciones en zonas muy cercanas a los puntos críticos, por lo cual estos exponentes no son exponentes críticos en el sentido usual del término.

Finalmente, el comportamiento de  $\sigma$  puede ser explicado utilizando el modelo de De Gennes<sup>6</sup> en el cual el espacio es dividido en cubos adyacentes de arista llenados al azar, ya sea con hidrocarburo o con agua. Este modelo propone la fórmula

$$\xi = \frac{6\phi_o\phi_w}{C_s\Sigma}$$

donde  $\phi_w$  = fracción en volumen de agua;  $C_s$  = número de moléculas de surfactante por unidad de volumen;  $\Sigma$  = área cubierta por molécula de surfactante;  $\phi_o$  = fracción en volumen de hidrocarburo.

Por otra parte se ha propuesto la relación siguiente<sup>7</sup>

$$\sigma \sim k_B T / \xi^2$$

y se supone que  $\Sigma \rightarrow \Sigma^*$  (estado saturado) el cual tiene un valor constante. Por consiguiente, al aumentar  $\sigma$ ,  $\xi$  debe disminuir, así como el produc-

to  $\phi_o\phi_w$ . Esta hipótesis ha sido verificada experimentalmente.

## REFERENCIAS

1. "Molecular Theory of Capillarity", J. S. Rowlinson and B. Widom - Clarendon Press - Oxford (1982).
2. R. B. Griffiths; J. Chem. Phys. 60 (1), 195 (1974)
3. H. M. Princen, I. Z. Zia and S. G. Olason; J. of Colloid and Interface Science 23, 99 (1967)
4. H. E. Stanley "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena" - Oxford - Clarendon Press- (1971).
5. P. D. Fleming III, J. E. Viniateri and G. R. Glinsman J. Phys. Chem. 84, 1526 (1980).
6. P. G. De Gennes and C. Taupin; J. Phys, 86, 2294 (1982).
7. D. Langevin; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 138, 259 (1986).

CEILAP  
CITEFA - CONICET  
ZUFRIATEGUI Y VARELA  
1603 - VILLA MARTELLI  
REPUBLICA ARGENTINA