

Trayectorias en diagramas ternarios

Alma Miriam Novelo-Torres y Jesús Gracia-Fadrique*

ABSTRACT (Ternary diagrams paths)

Dilution, emulsification, continuous and semi-continuous chemical reactions, assessment of equilibrium diagrams and in general, formulation procedures, require the addition of pure liquids or binary mixtures to other mixtures or pure compounds. These processes follow defined ternary diagrams paths. The path tracking and the corresponding balance material allow the determination of both the composition and the process tendency at each discreet or differential addition of one or more components. The graphical representation justifies the balance material and the position within the equilibrium diagram provides a clear idea of the experimental trajectory, which is an aspect not often addressed in the common literature on equilibrium and process design.

KEYWORDS: Ternary diagrams, ternary systems, ternary mixture, equilibrium diagrams

1. Introducción

Cuando se requiere dar seguimiento a una propiedad fisicoquímica en sistemas de tres componentes, los diagramas ternarios constituyen una de las herramientas más comunes en el ámbito de la química, la farmacéutica y la ingeniería química. Así, los cambios en los índices de refracción, viscosidad, evaporación, equilibrio de fases, estados de agregación, estructura, textura, solubilización y color pueden ser estudiados en relación a la proporción de los componentes del sistema ternario (Gómez-Díaz, *et al.*, 2002; 2003). En especial, estos diagramas se emplean tradicionalmente para mostrar el equilibrio entre diversas fases en sistemas líquido-vapor, líquido-líquido y sólido-líquido, ya que indican las zonas donde los tres componentes son solubles en todas las proporciones y donde se presenta segregación.

Entre las aplicaciones de los diagramas ternarios se encuentran las operaciones de extracción o purificación de alguno de los constituyentes o solutos, las cuales se basan en el conocimiento de los sistemas de equilibrio líquido-líquido con regiones de una sola fase o dos fases líquidas (Ince, 2005, 2006; Yue *et al.*, 2004). Además, se pueden extender a más de tres componentes (sistemas multicomponentes), de manera que uno de los vértices del diagrama triangular representa una mezcla binaria de composición fija (Hsiu-O Ho, *et al.*, 1996) o una mezcla de diversos constituyentes (Gramajo de Doz, *et al.*, 2007). También se emplean para el seguimiento de algunas reacciones como polimerización en emulsión (Texter, 2004), mientras que en materia geológica son utiliza-

dos para la caracterización morfológica, de textura y composición de suelos (Vila-Sánchez, *et al.*, 2004); en el área metalúrgica, muestran equilibrios de fases sólidas entre aleaciones ternarias utilizadas en la industria nuclear (Nieva, *et al.*, 2001, 2003).

Dentro del quehacer cotidiano existen sistemas multicomponentes. Tal es el caso de las mezclas agua/etanol/aceites esenciales, agua/café/azúcar, agua/azúcar/limón, bicarbonato de sodio/cloruro de sodio/agua, agua/etanol/NaCl, agua/vinagre/vegetales, entre otros; en estos casos la proporción ideal de cada uno dependerá del gusto del consumidor. En otros casos dependerá de la consistencia final del producto; por ejemplo, en el sistema azúcar/grenetina/agua, se obtiene una gelatina blanda o dura. El sistema sosa/agua/aceite vegetal, empleado en la fabricación de jabones, se formula a través de diferentes trayectorias. El resultado de cada composición produce diferentes presentaciones: jabón en pasta, gel o líquido.

El presente trabajo muestra aspectos de propiedades de diagramas de equilibrio de fases que no son aprovechados en la literatura convencional, como las trayectorias más frecuentes que ocurren al viajar en el espacio ternario, las cuales son de utilidad para la formulación y el diseño de experimentos. En primer lugar se definirá lo que es un diagrama ternario y se explicará su representación; después se expondrán algunos tipos de trayectorias.

Diagrama ternario

Un diagrama ternario es la representación gráfica del comportamiento de una propiedad característica con relación a la composición de un sistema de tres o multicomponente, generalmente a presión y temperatura constantes. En esta representación de triángulo equilátero (figura 1), cada vértice *A*, *B* o *C* es un componente puro; en algunos casos puede indicar la relación constante de dos componentes. La escala que recorre cada uno de los lados del triángulo señala la fracción porcentual entre los componentes del sistema binario correspondiente.

* Facultad de Química, Depto. de Fisicoquímica. Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Ciudad Universitaria 3000, colonia Copilco Universidad, 04510, México, DF, México.

Correos electrónicos: omeollin@unam.mx y jgraciaf@unam.mx

Fecha de recepción: 10 diciembre 2009.

Fecha de aceptación: 8 de febrero de 2010.

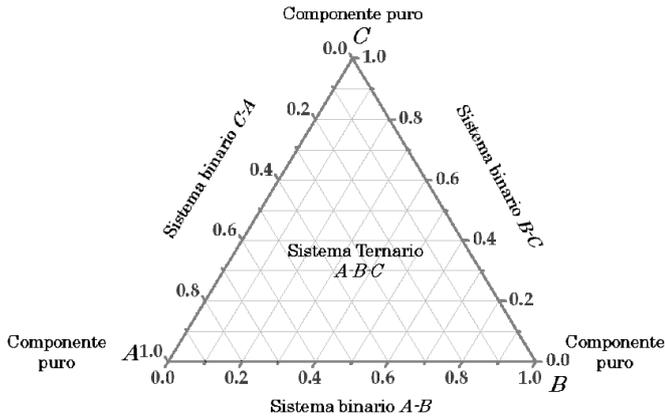


Figura 1. Constitución del diagrama ternario.

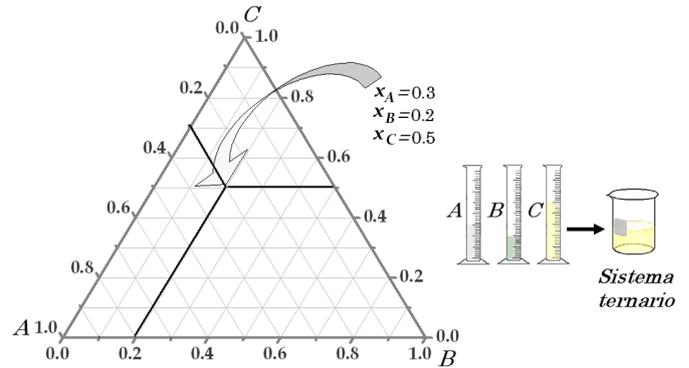


Figura 2. Composición fraccionaria en un punto dado del diagrama.

En la figura 1, los vértices A , B y C indican el 100 % de cada componente. La trayectoria $A \rightarrow B$ indica que la proporción del componente A disminuye mientras que la de B aumenta. De forma análoga, la trayectoria $B \rightarrow C$ muestra que la sustancia B disminuye y C aumenta. La trayectoria $C \rightarrow A$ indica un aumento del componente A o la disminución del componente C .

Cualquier punto al interior del diagrama representa la composición global del sistema ternario, donde la suma de las fracciones de los componentes está acotada por la siguiente ecuación:

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (1)$$

en donde la composición, expresada en moles, masa o volumen de cada componente, se denota en términos porcentuales o fraccionarios (figura 2). La suma de las tres fracciones (mol, peso o volumen) es la unidad (ecuación 1).

2. Trayectorias en el diagrama ternario

Dentro de los diagramas ternarios es posible seleccionar diversas trayectorias lineales (figura 3). De esta manera se localizan las zonas donde la viscosidad, el estado de agregación o alguna otra característica cambian para un mismo sistema, en función de la proporción de cada componente.

2.1 Trayectoria paralela

Cualquier línea paralela hacia cualesquiera de los lados del diagrama ternario indica una proporción constante del componente opuesto a la base.

Esta trayectoria muestra el conjunto de las mezclas donde sólo la composición de uno de los componentes es constante. Sea como ejemplo, una trayectoria dentro del área ternaria paralela a la base o sistema binario AB (figura 4), entre los sistemas binarios AC y BC .

De izquierda a derecha, esta ruta indica que la cantidad x_C (fracción de C) es una constante (α) en cada punto ($x_C = 0.4$, en el ejemplo):

$$x_C = \alpha \quad (2)$$

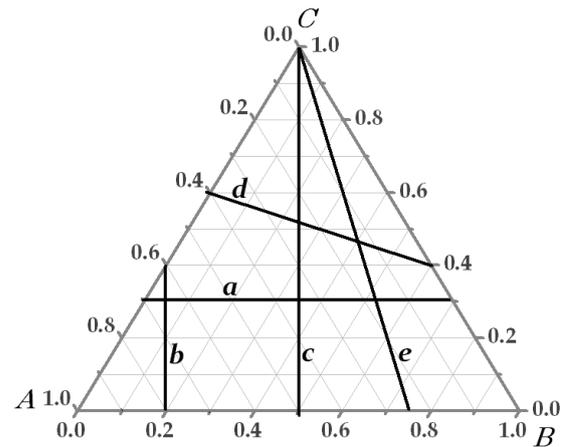


Figura 3. Diversas trayectorias en el diagrama ternario: a trayectoria paralela; b y c trayectorias perpendiculares; d y e trayectorias diagonales.

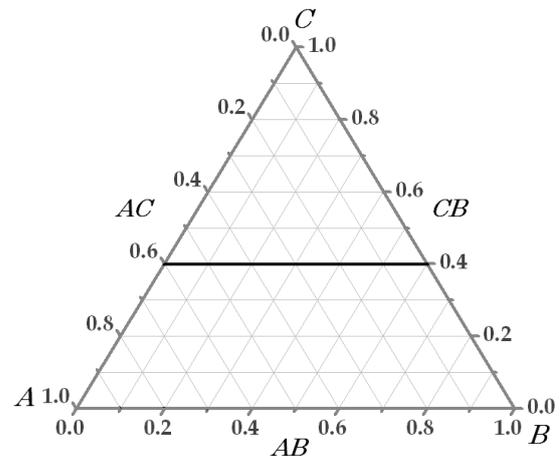


Figura 4. Trayectoria horizontal entre sistemas binarios.

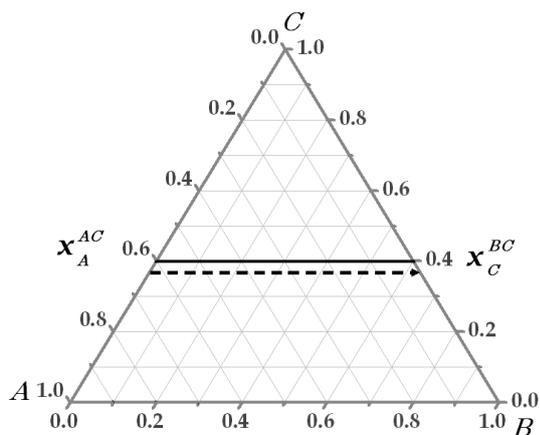


Figura 5. Proporción de componentes en cada sistema binario.

Por tanto, la ecuación 1 puede ser expresada en los siguientes términos:

$$x_A + x_B + \alpha = 1 \quad (3)$$

De acuerdo con la ecuación 3, el incremento de **B** corresponde al decremento del componente **A**.

El lector puede notar que para los extremos (mezclas binarias) de esta trayectoria, la suma también es la unidad (figura 5).

Para la mezcla binaria **AC**: $x_A^{AC} + x_C^{AC} = 1$ (4)

y para la mezcla binaria **BC**: $x_B^{BC} + x_C^{BC} = 1$ (5)

se cumple que $x_C^{AC} = x_C^{BC} = \alpha$,

por lo tanto, $x_A^{AC} + x_C^{BC} = 1$

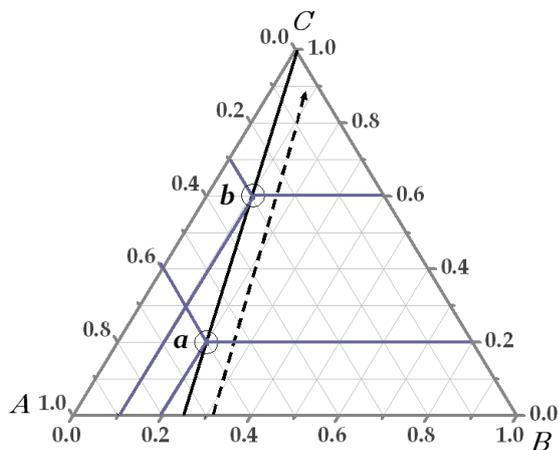


Figura 6. La trayectoria paralela está denotada entre los puntos **a** y **b**.

Tabla 1. Composición de sistemas binarios y ternarios.

Sistema	x_A	x_B	x_C
AC	0.6	0	0.4
Ternario en a	0.4	0.2	0.4
Ternario en b	0.2	0.4	0.4
BC	0.0	0.6	0.4

El subíndice indica el componente puro, x es la composición o fracción del componente y el superíndice, la mezcla binaria de la que procede.

Sea el siguiente ejemplo donde los binarios **AC** y **BC** tienen la siguiente proporción de componentes:

$$x_A^{AC} = 0.6, \quad x_C^{AC} = 0.4 \quad \text{y} \quad x_B^{BC} = 0.6; \quad x_C^{BC} = 0.4$$

Las coordenadas de izquierda a derecha de la trayectoria descrita en la figura 6 se muestran en la tabla 1.

El análisis de los valores de composición confirma que x_C es constante ($\alpha = 0.4$) en toda la trayectoria y se observa, que la suma y también es constante (0.6 en el ejemplo).

$$x_A + x_C = \beta \quad (6)$$

2.2 Trayectoria diagonal

Una trayectoria en diagonal o transversal, parte de un punto de las bases y se dirige hacia el vértice opuesto. En la figura 7, el punto inicial se encuentra en el binario **AB** y se dirige hacia el vértice **C**.

En el punto **a** se tiene la composición siguiente:

$$x_A = 0.6, \quad x_B = 0.2 \quad \text{y} \quad x_C = 0.2$$

Para el punto **b**, corresponde a:

$$x_A = 0.3, \quad x_B = 0.1 \quad \text{y} \quad x_C = 0.6$$

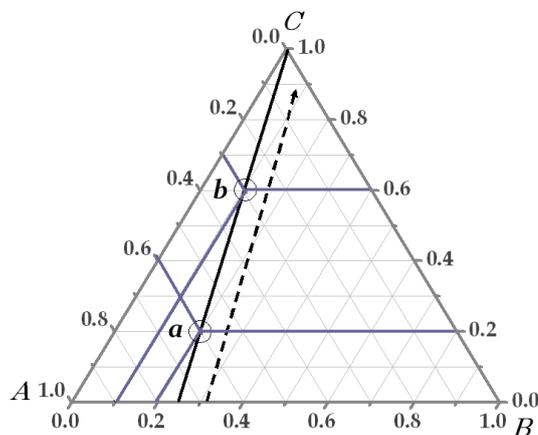


Figura 7. Trayectoria transversal.

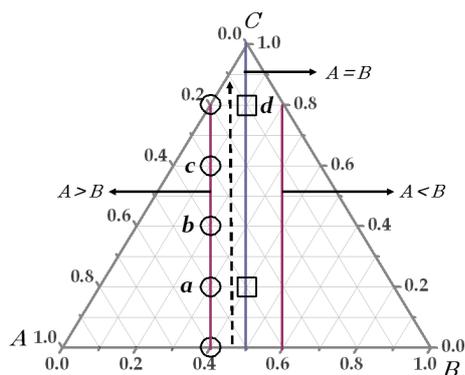


Figura 8. Trayectorias perpendiculares a la base o mezcla binaria.

Nótese que el cociente entre x_B y x_A es una relación constante (0.3 en el ejemplo)

$$\frac{x_A}{x_B} = \gamma$$

Sustituyendo estas expresiones en ecuación 1:

$$\gamma x_B + x_B + x_C = 1$$

Finalmente, la trayectoria diagonal queda expresada como:

$$(1 + \gamma)x_B + x_C = 1 \quad (7)$$

2.3 Trayectoria perpendicular a la mezcla binaria

Considerando al sistema binario **A-B** como referencia, tenemos tres casos de trayectoria perpendicular, como se muestra en la figura 8.

2.3.1 Trayectoria perpendicular cuando $A > B$

Considere un punto en el sistema binario **A-B** dentro del sector donde $A > B$ y trace una trayectoria perpendicular a partir de este punto, donde A corresponda a una proporción de 0.6 y B sea 0.4 (figura 8). La tabla 2 muestra la composición de varios puntos dentro de esta trayectoria.

En la tabla 2, la fracción de los componentes **A** y **B** disminuye conforme se avanza hacia el vértice **C**, mientras que aumenta. El lector podrá notar que la diferencia es una constante: 0.2.

$$x_A - x_B = \delta \quad (8)$$

Reescribiendo la ecuación 8 se expresa como

Tabla 2. Composición de los sistemas.

Sistema	x_A	x_B	x_C
Binario A-B	0.6	0.4	0.0
Ternario a	0.5	0.3	0.2
Ternario b	0.4	0.2	0.4
Ternario c	0.3	0.1	0.6
Binario A-C	0.2	0.0	0.8

$$x_A = \delta + x_B \quad \text{ó} \quad x_B = x_A - \delta$$

Al sustituir cualquiera de estas expresiones en la ecuación 1, se obtiene:

$$\delta + x_B + x_B + x_C = 1 \quad \text{ó} \quad x_A + x_A - \delta + x_C = 1$$

La expresión de la trayectoria perpendicular cuando $A > B$, es, por tanto,

$$\delta + 2x_B + x_C = 1 \quad (9a) \quad \text{ó} \quad 2x_A - \delta + x_C = 1 \quad (9b)$$

2.3.2 Trayectoria perpendicular simétrica ($A = B$)

Para esta trayectoria con dirección al vértice **C** (figura 8), cuando la proporción de la mezcla binaria es igual ($x_A = x_B$), con base en la ecuación 3, la ecuación de la trayectoria en términos de **A** o de **B** es:

$$2x_A + x_C = 1 \quad (10a) \quad \text{ó} \quad 2x_B + x_C = 1 \quad (10b)$$

Hay dos formas de transitar por esta trayectoria, la primera es la adición gradual y constante del componente **C** al sistema binario **AB**. En la segunda forma, se agrega la mezcla binaria **AB** a un volumen constante del componente **C** (figura 9).

3. Otras trayectorias

3.1 Trayectoria diagonal entre binarios

Sea una trayectoria lineal entre los binarios **AC** y **BC** como muestra la figura 10.

La expresión general para ésta trayectoria es como:

$$\left(x_A^{AC} + x_C^{AC}\right)y^{AC} + \left(x_B^{BC} + x_C^{BC}\right)y^{BC} = 1 \quad (11)$$

donde " y^{AC} " y " y^{BC} " corresponden a la proporción de cada binario en la mezcla.

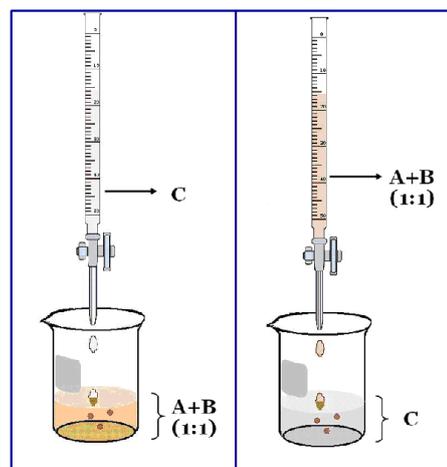


Figura 9. Adición del tercer componente a la mezcla binaria (izquierda).

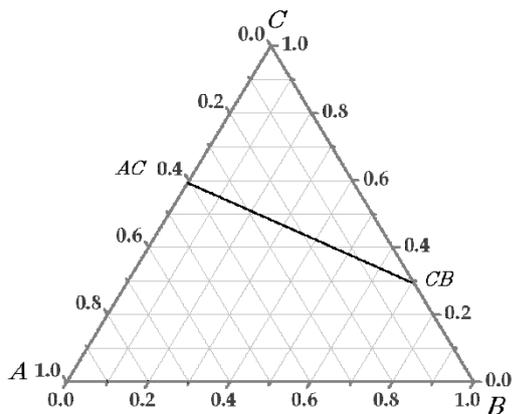


Figura 10. Trayectoria transversal entre binarios AC y BC.

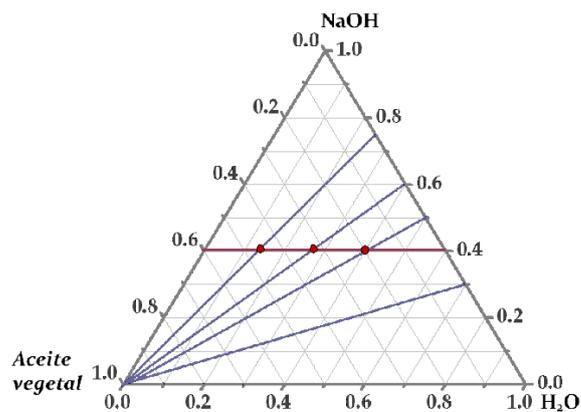


Figura 12. Diagrama ternario simple que muestra diferentes trayectorias de saponificación.

Intersección de dos trayectorias

Sea el intercepto entre una trayectoria horizontal y una trayectoria diagonal como se muestra en la figura 11.

Para determinar la composición en el cruce de las trayectorias considérense las ecuaciones de trayectoria correspondientes:

$$\text{Trayectoria 1: } x_A + x_B + \alpha = 1 \quad (3) \quad \text{ó} \quad \beta + \alpha = 1$$

$$\text{Trayectoria 2: } (1 + \gamma)x_A + x_C = 1 \quad (12a) \quad \text{ó}$$

$$(1/y + 1)x_B + x_C = 1 \quad (12b)$$

La ecuación 12a se resuelve para la fracción A:

$$x_A = \frac{1 - x_C}{1 + \gamma}$$

y ahora se resuelve la ecuación 12b en términos de B:

$$x_B = \frac{1 - x_C}{1 + \frac{1}{\gamma}}$$

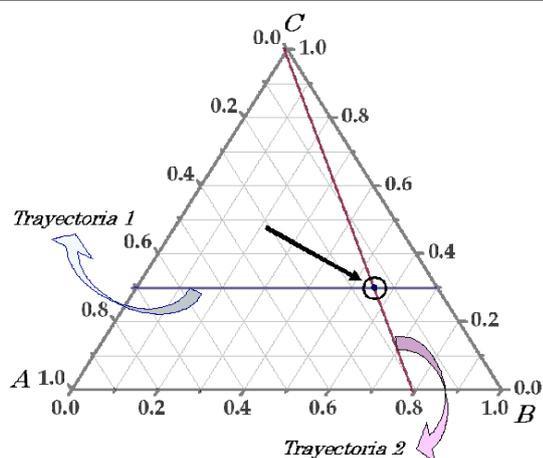


Figura 11. Cruce de dos trayectorias diferentes.

Al sustituir cada término en la ecuación 3, donde se sabe que $\alpha = x_C$, se obtiene la expresión de este cruce de trayectorias:

$$\frac{1 - x_C}{1 + \gamma} + \frac{1 - x_C}{1 + \frac{1}{\gamma}} + x_C = 1 \quad (13)$$

En general, la formulación de emulsiones, suspensiones, geles, etc., de cualquier área industrial, puede efectuarse con un estudio de composición usando un diagrama ternario. Un ejemplo de aplicación de diversas trayectorias para un proceso, es el caso de la fabricación de jabón. Las reacciones de saponificación pueden analizarse mediante un diagrama ternario (figura 12) para determinar la proporción de los componentes de acuerdo a las características de apariencia que se desea elaborar (pasta, espuma, líquido, gel). El sistema puede ser ternario o multicomponente si además se añade tensoactivos o alguna otra sustancia.

La figura 12 representa cuatro trayectorias de incorporación de soluciones de hidróxido de sodio a un volumen dado de aceite vegetal o la adición del aceite vegetal a cuatro soluciones de sosa, de diferente concentración cada una, los puntos rojos en cada línea corresponden a la proporción estequiométrica de sosa y aceite donde ocurre la saponificación.

Conclusión

Las Trayectorias en los diagramas ternarios permiten el seguimiento, diseño y registro de la variación simultánea de la proporción de los componentes y su condición a lo largo de diferentes trayectorias, además de indicar la región y posición sobre una propiedad determinada cuando intervienen tres componentes en una mezcla o el mostrar composiciones de equilibrio entre las fases. De esta forma, en la práctica cotidiana la adición de terceros componentes y el análisis de trayectoria permiten conocer los diferentes estadios en composición y la forma de aproximación al estado final.

Referencias

Artículos

- Gómez-Díaz, Diego; Mejuto, Juan C.; Navaza, José M. and Rodríguez-Álvarez, Antonio, Viscosities, Densities, Surface Tensions, and Refractive Indexes of 2,2,4-Trimethylpentane + Cyclohexane + Decane Ternary Liquid Systems at 298.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **47**, 872-875, 2002.
- Gómez-Díaz, Diego; Mejuto, Juan C.; Navaza, José M. and Rodríguez-Álvarez, Antonio, Effect of composition and Temperature upon Density, Viscosity, Surface Tension, and Refractive Index of 2,2,4-Trimethylpentane + Cyclohexane + Decane Ternary Liquid Systems", *Journal of Chemical and Engineering Data*, **48**, 231-235, 2003
- González-Hernández, J.; Pérez-Robles, J.F.; Ruiz, F. and Martínez, J.R., Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión, *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*, **11**, 1-16, 2000.
- Gramajo de Doz, Mónica B., Cases, Alicia M., Díaz, Pablo A. and Sólamo, Horacio N., (Liquid-Liquid) Equilibria for Water + Ethanol + Citral Multicomponent System at 303.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **32**, 1710-1714, 2007.
- Hsiu-O Ho, Chih-Chuan Hsiao and Ming-Thau Sheu, Preparation of Microemulsions Using Polyglycerol Fatty Acid Esters as Surfactant for the Delivery of Protein Drugs, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **85**(2), 138-143, 1996.
- Ince E., Liquid-Liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl succinate, *Fluid Phase Equilibria*, **238**, 33-38, 2005.
- Ince E., (Liquid + Liquid) equilibria of the (water+ acetic acid + dibasic esters mixture) system, *Fluid Phase Equilibria*, **38**, 1669-1674, 2006.
- Nieva N. y Arias D., Sistema Zr-Sn-Fe. Nuevo compuesto ternario identificado y trazado del diagrama de fases para el corte isotérmico de 900°C, *Jornadas SAM-CONAMET-AAS*, pp. 339-344, 2001.
- Texter J. and Ziemer P., Polyurethanes via Microemulsion Polimerizacion, *Macromolecules*, **37**, 5841-5843, 2004.
- Vila-Sánchez, A.R., Díaz-Martínez, R., Proenza, J.A. y Megarejo, J.C., Caracterización morfológica, textural y composicional de las partículas de oro reveladas en placeres marinos de las playas Mejías y Jiguani (NE de Cuba Oriental) en *Geociências*, **23**, 43-53, 2004.
- Yue Liu, Xin Wang, Jing-Kang Wang and Chi Bun Ching, Structural Characterization and Enantio Separation of the Quiral Compound Praziquantel, *Journal of Pharmaceutical Science*, **93**(12), 3039-3046, 2004.

Libros

- Martin, A. *Physical Pharmacy*, Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, 1993, pp. 43-46.
- Sydney Ross and Ian Douglas Morrison, *Colloidal Systems and Interfaces*, Wiley-Interscience Publications, 1988, pp. 175-177.