

Estudio de surfactantes polietoxilados usados en recuperaciones petroleras por HPLC

*Bélgica Bravo, Gerson Chávez, Fredy Ysambertt y Nelson Márquez**

Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, La Universidad del Zulia, Apdo. 526. Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 19-02-01 Aceptado: 12-06-01

Resumen

Se determinó la distribución de oligómeros en surfactantes polietoxilados por HPLC en fase normal en columnas de amino usando mezclas de fases móviles polares y apolares y variando la temperatura de la columna. La adición de solventes polares a la fase móvil apolar mejoró la separación de los oligómeros hidrofílicos sin afectar el tiempo de retención de los oligómeros lipofílicos. Consecuentemente, la retención absoluta y la selectividad son disminuidas, lo cual favorece la separación de los oligómeros individuales. Por otro lado, a medida que se aumenta la temperatura de la columna, los oligómeros surfactantes se hacen más lipofílicos y migran a la fase móvil, disminuyendo la interacción con la fase estacionaria polar. De tal manera que la resolución y el tiempo de elución de los oligómeros surfactantes puede ajustarse fácilmente variando simplemente la temperatura de la columna. Como una aplicación de nuestra técnica cromatográfica, se analizó el fraccionamiento complejo de los surfactantes alquilfenol polietoxilados en las fases microemulsión, aceite y agua en sistemas de Winsor III a formulación óptima.

Palabras clave: Análisis de microemulsiones; efecto de la temperatura; HPLC de surfactantes.

Study of non-ionic polyethoxylated surfactants used in enhanced oil recovered by HPLC

Abstract

The oligomer distribution in polyethoxylated surfactants was determined by normal-phase HPLC on amino column using a mixture of nonpolar and polar mobile phase and changing the column temperature. The addition of a polar solvent to the nonpolar mobile phase improve the separation of the hydrophilic oligomers without affecting the retention time of the lipophilic oligomers. Consequently, both the absolute retention and selectivity are lower, which in this instance favours the separation of the individual oligomers. On the other hand, as the temperature of the column increases, the surfactant oligomers become more lipophilic and migrate to the mobile phase, decreasing the interaction with the polar stationary phase. Therefore, the resolution and elution times for the surfactant oligomers can be easily adjusted by simply changing the column temperature. As an application of our chromatographic tech-

* Autor para la correspondencia. E-mail: nelsonm@luz.ve/nelsonmarquez@hotmail.com

nique, we analysed the complex fractionation of polyethoxylated alkyl phenol surfactants in microemulsion, oil, and water phases of a Winsor III system at optimum formulation.

Key words: Analysis of microemulsions, temperature effect; HPLC of surfactants.

Introducción

Los surfactantes son compuestos anfifílicos con propiedades peculiares, tales como adsorción en las interfaces, formación de micelas en solución y disminución de la tensión superficial. Estos químicos se usan a menudo como agentes de mojado superficial, emulsionantes y detergentes. En los últimos diez años, se ha despertado interés en el estudio de mezclas de surfactantes por dos razones: 1) los sistemas reales son mezclas, generalmente por razones comerciales, y 2) las mezclas permiten obtener un efecto promedio o cinérgico, es decir, el mejoramiento de alguna propiedad. Debe recordarse que en el negocio de surfactantes, una impureza puede ser la causa de un problema. En muchas aplicaciones es de primera importancia conocer la composición de una mezcla de surfactantes.

La mayoría de los surfactantes no-iónicos del tipo poliéter se sintetizan adicionando óxido de etileno a las sustancias con un átomo de hidrógeno reactivo, como el alquilfenol (1). Durante el proceso de etoxilación, la adición al azar produce una mezcla de oligómeros con un grado variable de etoxilación que es a menudo una distribución Poisson. Como consecuencia de la distribución de su número de óxido de etileno (EON), un surfactante comercial puede contener sustancias con propiedades extensamente diferentes; por ejemplo, un nonilfenol comercial con un promedio de 5 grupos EO por molécula del nonilfenol contiene aproximadamente 50% de sustancias que no son solubles en agua. En presencia de una fase oleica como de una fase acuosa se puede producir una conducta independiente de cada molécula de surfactante. Cuando todas las especies de surfactantes en una mezcla no se comportan colectivamente, los de EON bajos tienden a migrar a la fase acei-

te, y puede ocurrir un severo fraccionamiento. Esta situación a menudo se empeora por la práctica actual de la preparación del surfactante, es decir, mezclas de diferentes surfactantes para obtener algún valor promedio o algún efecto cinérgico. Tales mezclas pueden resultar con una distribución muy amplia de EON.

Se han propuesto varios métodos cromatográficos para el análisis de surfactantes polietoxilados. La mayoría de estos estudios se han realizado por cromatografía líquida de alta precisión- fase normal (HPLC) usando sílica gel (2-5), amino-enlazada (6-19), ciano-enlazada (3, 4, 12, 20-23), diol-enlazada (4, 24-27). En particular, nosotros hemos realizado el análisis de surfactantes alquilfenol polietoxilados por HPLC-fase normal en columnas amino y de sílica, en modo isocrático y gradiente (5, 16). Los datos cromatográficos se han usado para obtener el coeficiente de partición de estos surfactantes entre la microemulsión-agua-aceite de un sistema de Winsor III (17). Por otro lado, los surfactantes no-iónicos han sido estudiados por cromatografía de fase reversa. Se han usado diferentes columnas alquil-enlazadas y varias fases móviles polares con elución isocrática (28, 29) y elución de gradiente (3, 4, 9-11, 23, 30-35). Trabajos anteriores del análisis de alcoholes grasos polietoxilados condensados mostraron que era imposible estudiar la distribución de las cadenas polietoxiladas contra el número de óxido de etileno usando columnas C8 o C18 y metanol-agua como fase móvil (36, 37). Bajo estas condiciones, la separación obtenida es en función de la longitud de la cadena grasa. La separación en función del número de unidades de óxido de etileno es posible en columnas C2 usando acetonitrilo como solvente aditivo, siempre que exista sólo una cadena del alcohol grasos (38).

Efecto de la temperatura en la afinidad de los surfactantes

Winsor (39) notó la existencia de sistemas de tres fases y encontró que cuando el surfactante es puro, la mayoría de este se localiza en la fase media. En este caso el sistema se le denomina Tipo III con la fase microemulsión en el medio, la cual está termodinámicamente estable y en equilibrio con las fases de aceite y agua en exceso. Los sistemas Winsor I son aquellos en los que el surfactante está en la fase acuosa (la microemulsión en equilibrio con el aceite en exceso) y Winsor II, los sistemas que contienen la microemulsión (el surfactante en la fase de aceite) en equilibrio con el agua en exceso. Es posible efectuar una transición Winsor I-III-II (o viceversa) cambiando una de las variables del sistema. Se han realizado estudios extensos de esta transición y se ha establecido una correlación entre la salinidad, aceite, tipo y concentración del alcohol, estructura de los surfactantes y la temperatura (40-42). Todos estos parámetros cambian la afinidad relativa del surfactante por el aceite y el agua y por consiguiente tienden a influir en el tipo de sistema. En presencia de agua y aceite, los surfactantes forman micelas acuosas a la más baja temperatura y las micelas inversas a la temperatura más alta. El término de Shinoda de la temperatura de inversión de fase (PIT), es el índice útil para evaluar la propiedad hidrofílica-lipofílica de un surfactante no-iónico en un sistema dado (43).

En este trabajo, el objetivo es separar por HPLC los surfactantes polietoxilados con amplia distribución de EON con longitudes de cadenas poli-EO muy diferentes, yendo de muy solubles en aceite a muy solubles en agua, usando mezclas de solventes no polares y polares como fase móvil y cambiando la temperatura de la columna. Como una aplicación de nuestra técnica, se estudió el fraccionamiento complejo de un surfactante alquilfenol polietoxilado en un sistema a formulación óptima.

Materiales y Método

La separación por HPLC se realizó usando un sistema Multisolvente de la Water 600E, un inyector U6K Associates de la Water, un Detector arreglo de Fotodiodos Water serie 996 operado a 276 nm acoplado a una computadora ACER con software Milenio. Se usó una columna Adsorbosphere NH₂, 10 µm.

Los alquilfenoles comerciales fueron proporcionados por Stepan Chemicals (Makon), Kao Atlas Japan (Emulgen), y Hoesht (Arkopal). Todos estos productos se encontraron similares, con una misma distribución de número de óxido de etileno (EON) cerca de la distribución Poisson esperada. Ellos se denominan NPX donde X es un número que indica el número promedio de grupos óxido de etileno por molécula de nonilfenol, calculado en base a la fracción molar, de acuerdo a nuestros datos HPLC. La identificación de cada pico se hace por comparación del tiempo de retención con el oligómero alquilfenol polietoxilado monodisperso (sintetizado en IRCHA-Francia).

El cambio en la formulación fisicoquímica a través de la transición por las tres fases se logró realizando un barrido de EON, principio que se describe en otra parte (40). La fase acuosa es agua destilada y desionizada, la fase oleica es n-heptano, y los surfactantes no iónicos son de la familia Makon. La relación agua a aceite fue de 1. De un sistema al próximo, la única diferencia fue el EON promedio del surfactante nonilfenol etoxilado. El EON promedio se varía al mezclar dos surfactantes comerciales más cercanos, por ejemplo, Makon 4 con Makon 6, ambos disueltos en n-heptano al 3%. El incremento del EON resulta en la transición Winsor I-III-II del comportamiento de fase (40). Los tubos de ensayo se sellaron herméticamente con tapas de baquelita y se introdujeron en un baño de temperatura constante a 25°C. Los tubos se agitaron suavemente una vez por día por un periodo de una semana para mejorar el contacto de las fa-

ses; luego se dejaron equilibrar totalmente durante dos semanas. Las fases microemulsión, aceite y agua se evaporaron a sequedad en una estufa a 60°C o usando un Rotavaporador bajo vacío. El residuo del surfactante se disolvió en metanol y alícuotas de 10 µL de esta solución se analizaron por HPLC.

Resultados y Discusión

Efecto de las mezclas de fase móvil polar y no polar en la separación de surfactantes no-iónico por HPLC

La HPLC en modo isocrático es la primera opción a ser considerada debido a sus rasgos atractivos para el análisis rutinario, simplicidad y bajo costo.

Según los datos publicados (1), los surfactantes no-iónicos exhiben una mayor afinidad hacia el aceite que hacia el agua cuando ellos contienen menos de ocho grupos de óxido de etileno por molécula. En consecuencia, si se usa un solvente no polar como fase móvil para fraccionar una mezcla de es-

pecies de surfactante, los lipofílicos (EON < 8) eluyen con el frente del solvente mientras que los hidrofílicos se retienen fuertemente en la columna. Por otro lado, si se usa una fase móvil polar, eluyen las especies hidrofílicas del surfactante con el frente del solvente. En consecuencia, el problema práctico en HPLC es encontrar una fase móvil apropiada para que las especies hidrofílicas puedan separarse totalmente de las lipofílicas. Esta separación en fase normal se basa en la diferencia de afinidad de la cadena polieter de las especies del surfactante con respecto a la fase estacionaria (amino) y la fase móvil. La variable a optimizar es la polaridad del solvente que puede lograrse mezclando cantidades diferentes de un solvente no polar (n-heptano) con uno polar (metanol o acetonitrilo), junto con un tercer solvente (isopropanol). Se encontró que una mezcla n-heptano-isopropanol-metanol 10:70:20 produce el mejor compromiso entre separación y retención. La Figura 1 muestra que la resolución es buena hasta EON = 20, pero esa retención se hace demasiado severa más allá de EON = 25. Para reducir el tiempo de re-

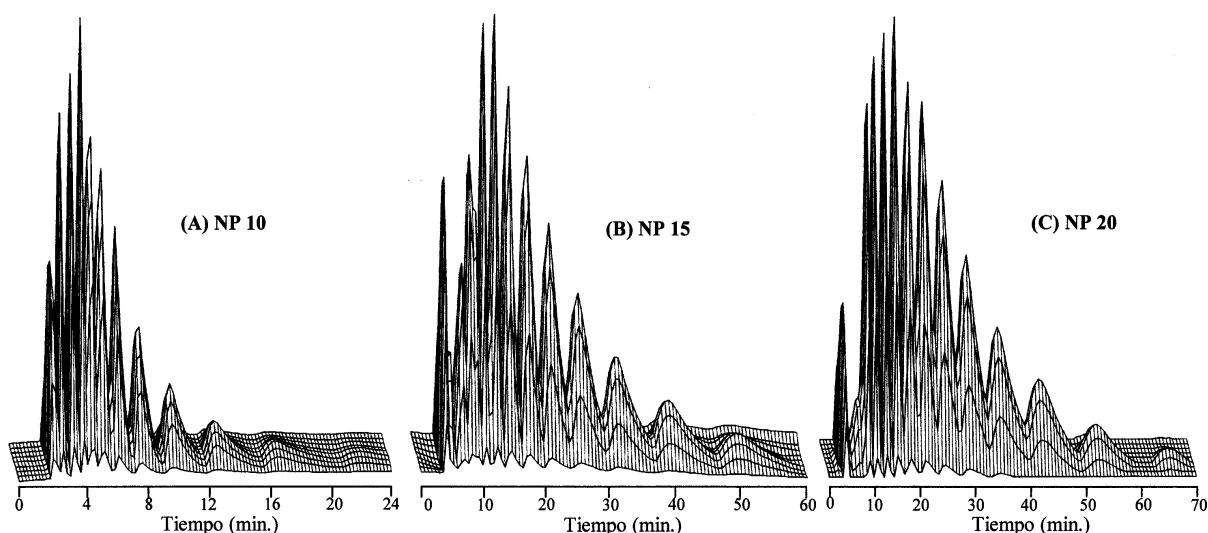
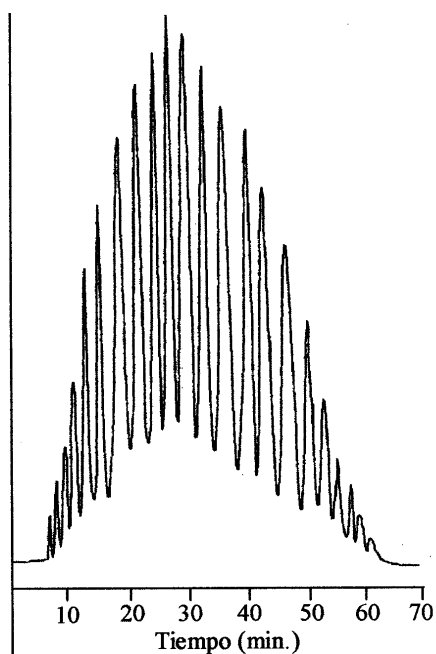
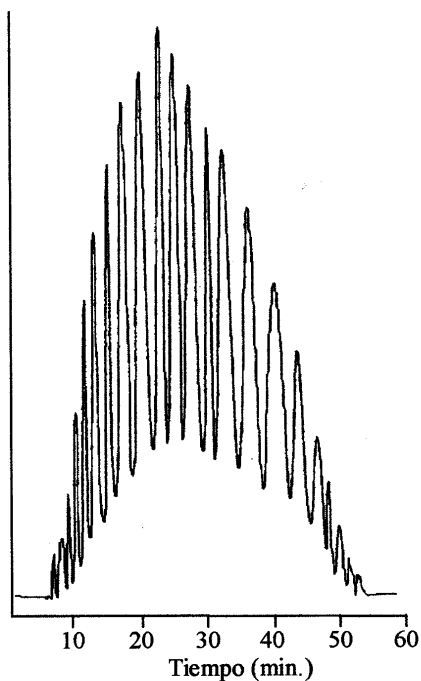


Figura 1. Cromatogramas Tridimensionales (Arreglo de Fotodiodos) de NP10 (A), NP15 (B), y NP20 (C). Condiciones: columna, Adsorbosphere NH₂, 250 x 4.6 mm, tamaño de partícula, 10 µm; Fase móvil, n-heptano-isopropanol-metanol (10:70:20); detección UV a 276 nm; Flujo, 1 mL/min.; volumen de inyección, 10 µL.



NP20
Columna NH₂
Modo Gradiente con MeOH



NP20
Columna NH₂
Modo Gradiente con ACN

Figura 2. Cromatogramas de la separación del NP20 en la columna NH₂ con detección UV. (A) Separación del NP20; iniciando el gradiente con el solvente A (n-heptano-isopropanol-metanol 10: 70: 20) y agregando el solvente B (metanol) según un programa de gradiente lineal de 0% a 15% en 40 min. (B) Separación del NP20 iniciando el gradiente con el solvente A (n-heptano-isopropanol-metanol 10: 70: 20), y agregando el solvente B (acetonitrilo) según un programa de gradiente lineal de 0% a 15% en 40 min. Otras condiciones como en la Figura 1.

tención de los oligómeros de alto EON, sin afectar el tiempo de retención de los oligómeros de bajo EON, debe usarse la técnica gradiente de solvente. La columna es todavía la misma, pero esta vez la variable a optimizar es la naturaleza de los solventes A y B y el programa de gradiente. El solvente A es la mezcla n-heptano-isopropanol-metanol 10:70:20 que permitirá la separación excelente de los oligómeros de bajo EON. El solvente B (metanol o acetonitrilo) debe ser más polar, pero su mezcla con el solvente A no debe ser demasiado polar, porque eluirían juntos los oligómeros de alto EON. Experimentos de ensayo y error se llevaron a cabo con la mezcla de surfactante nonilfenol etoxilado con 20 EON. La mejor separación se logró con un programa de gradiente lineal de 0% a 15% de solvente B en 40 minutos. La Figura 2(A) indica que esta separación es mejor que la obtenida en el modo isocrático, con una buena resolución de los picos. La Figura 2 (B) muestra el efecto más fuerte del acetonitrilo.

Puesto que se ha encontrado que la absorbancia UV es independiente de la cadena etoxilada (44), las áreas de pico se pueden usar para calcular la fracción molar de cada oligómero alquilfenol etoxilado. Estos resultados se muestran en la Tabla 1 para el NP20, cuyo EON promedio encontrado fue de 19,78, muy cercano a 20. Cuando se comparan las distribuciones de EON experi-

Tabla 1
Distribución de EON del NP-20

EON	Área	Fracción Molar x 100%	Fracción Molar x EON
10	135771	0,40	0,04
11	322719	0,96	0,11
12	507276	1,50	0,18
13	802969	2,38	0,31
14	1242754	3,69	0,52
15	1750221	5,19	0,78
16	2306221	6,84	1,09
17	2801135	8,31	1,41
18	3122100	9,26	1,67
19	3314700	9,84	1,87
20	3249027	9,64	1,93
21	3040769	9,02	1,89
22	2729356	8,10	1,78
23	2313568	6,87	1,58
24	1883117	5,59	1,34
25	1448540	4,30	1,08
26	1059478	3,14	0,82
27	729563	2,16	0,58
28	471626	1,40	0,39
29	271682	0,81	0,23
30	142667	0,42	0,13
31	54428	0,17	0,05
	33699687	99,99	Promedio, EON = 19,78

mentales con la distribución teórica tipo Poisson (1) se encontró gran similitud.

Efecto de la temperatura en la retención de los surfactantes

La retención de los surfactantes aumenta con el incremento de la longitud de la cadena hidrofílica óxido de etileno. Esto in-

dica que los surfactantes se vuelven hacia la fase estacionaria con su cadena de óxido de etileno, y que la mitad hidrófoba apunta fuera de la superficie amino polar. La fase amino enlazada posee fuertes centros de adsorción.

Tomando ventaja del PIT (temperatura de inversión de fase) de los surfactantes no

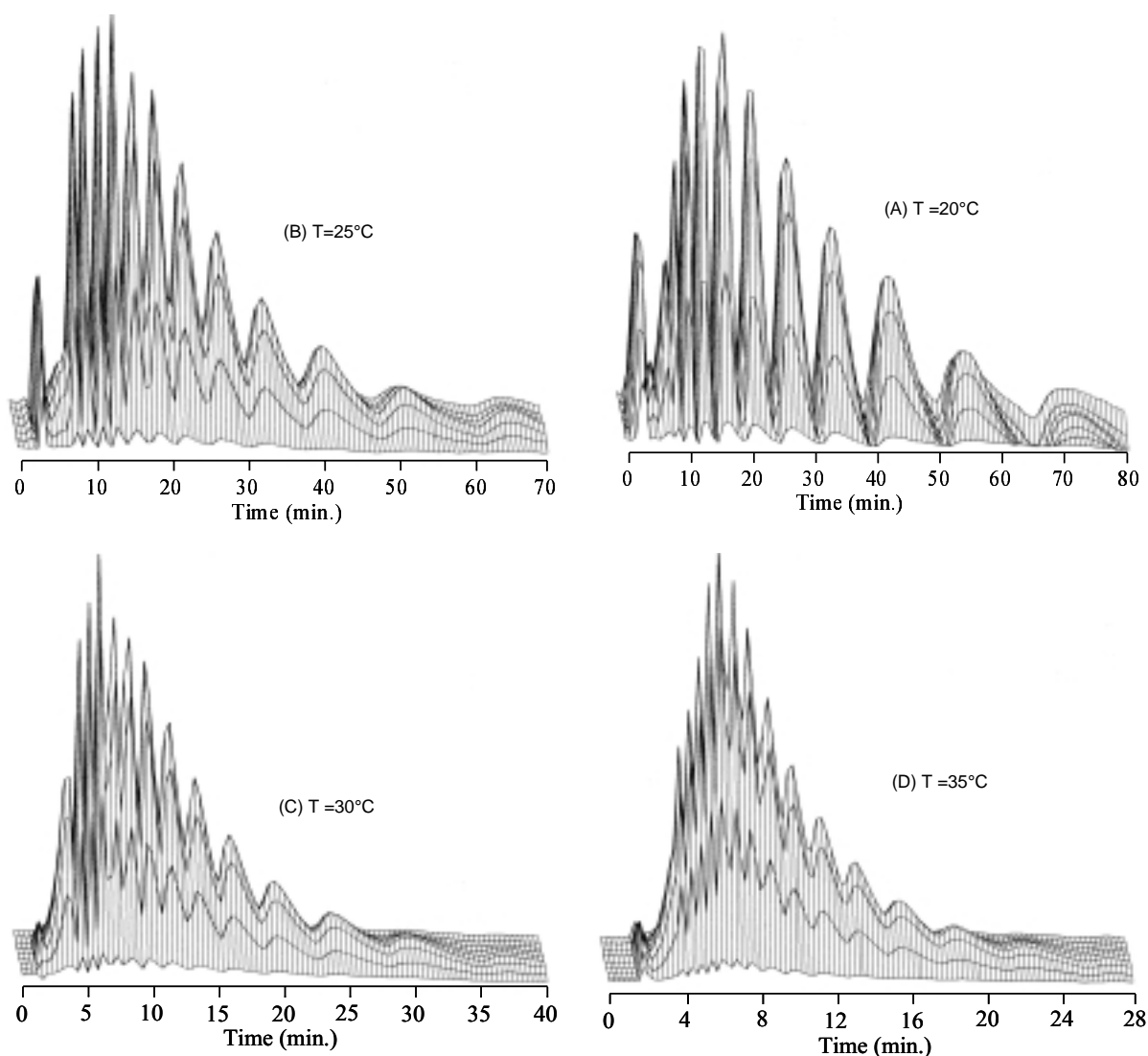


Figura 3. Cromatogramas Tridimensionales (Arreglo de Fotodiodos) de la separación del NP20 a diferentes temperaturas. (A) 20°C; (B) 25°C; (C) 30°C y (D) 35°C. Otras condiciones como en la Figura 1.

iónicos, se incrementó la temperatura de la columna, observando que los oligómeros se hacen más lipofílicos y migran a la fase móvil apolar, disminuyendo su interacción con la fase estacionaria polar. Por lo tanto, la resolución y los tiempos de elución de los oligómeros se ajusta fácilmente, simplemente variando la temperatura. Por otro lado, la presión en la columna disminuye a medida

que se incrementa la temperatura. Esta separación se muestra en la Figura 3 usando columna amino y n-heptano-isopropanol-metanol 10:70:20 como fase móvil. Como se observa en esta figura, a 20°C los oligómeros del surfactante se retienen fuertemente en la fase estacionaria. Cuando se aumenta la temperatura disminuye la retención de los oligómeros del surfactante. La mejor sepa-

ración se logró entre 25 y 35°C, un número mayor de oligómeros se separan en un tiempo de elución muy corto. Además, puede observarse que el incremento de la temperatura produce el mismo efecto de adicionar un solvente polar a la fase móvil. Por otra parte, el incremento de la temperatura tiene varias ventajas: (1) El tiempo de corrida es menor que el de la corrida en modo isocrático en fase normal y compite con el modo de gradiente, ahorrando tiempo y solvente. (2) Disminuye la presión de la columna, lo cual es muy importante para la vida de la columna.

Un estudio de la influencia de la temperatura en el factor de capacidad (K') o el tiempo de retención de los oligómeros bajo condiciones isocráticas mostró una relación lineal entre la temperatura y $\text{Ln}K'$ (Figura 4). La disminución en el $\text{Ln}K'$ con el incremento de la temperatura es casi lineal y de pendientes negativas. Además puede observarse que la disminución en el $\text{Ln}K'$ por unidad oligomérica es más significativa para los oligómeros hidrofílicos ($\text{EON} > 15$).

Aplicación del método propuesto

Cuando se lleva a cabo un barrido de formulación de EON, algunos de los sistemas exhiben una conducta trifásica cuya microemulsión rica en surfactante está en equilibrio con las fases agua y aceite en exceso (40). Como una aplicación del método de separación por gradiente de solvente propuesto, se estudió la distribución de NP entre las tres fases de tales sistemas. La Figura 5 muestra los cromatogramas de las fases aceite (A), microemulsión (B), y acuosa (C) a formulación óptima (sistema de Winsor III al centro del rango trifásico donde la microemulsión contiene iguales cantidades solubilizadas de aceite y agua) reducido a un nivel similar de concentración para apreciar la diferencia en la composición y la partición selectiva de los oligómeros. La Tabla 2 muestra la fracción molar de los diferentes oligómeros en las tres fases. Estos datos muestran claramente el fraccionamiento de las

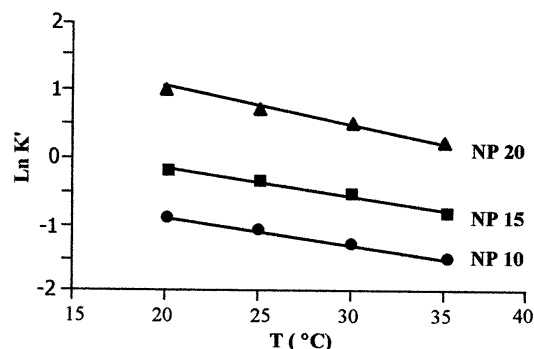


Figura 4. Influencia de la temperatura en los factores de capacidad.

especies de bajo EON en la fase oleica y el exceso de especies hidrofílicas en la fase acuosa. El coeficiente de partición de cada especie del surfactante, es decir, la relación entre la concentración en las fases oleica y acuosa, puede ser rápidamente calculado a partir de estos datos. El coeficiente de partición es un parámetro importante que se espera dependa de las variables de formulación.

Conclusiones

La distribución de los oligómeros en los surfactantes polietoxilados se determinó por HPLC-fase normal en una columna amino usando una mezcla de fases móviles no polar y polar y variando la temperatura de la columna. La adición de un solvente polar a la fase móvil no polar mejora la separación de los oligómeros hidrofílicos sin afectar el tiempo de retención de los oligómeros lipofílicos. Por otro lado, variar la temperatura de la columna puede convertirse en el método más simple para determinar la distribución de oligómeros en los surfactantes polietoxilados.

El método HPLC en modo de gradiente de solvente permite analizar el reparto de los surfactantes en las fases oleica, microemulsión y acuosa en el sistema de Winsor III a formulación óptima.

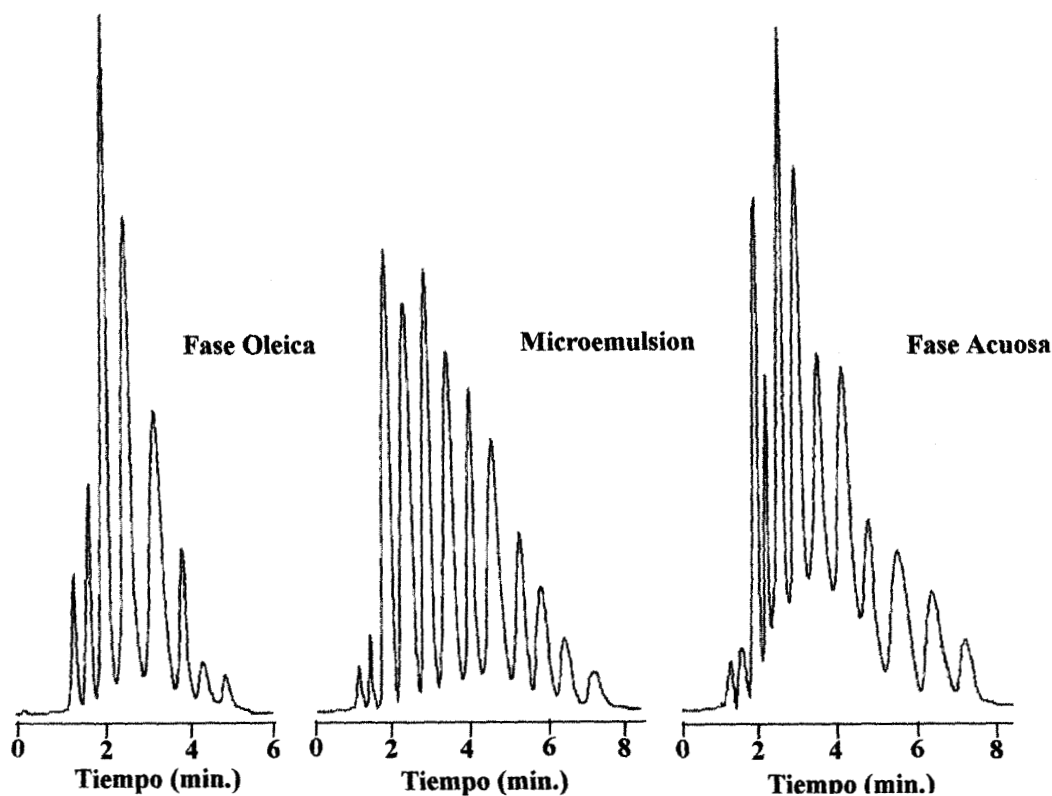


Figura 5. Cromatogramas de las fases oleica (A), microemulsión (B), y acuosa (C) a formulación óptima reducida a un nivel de concentración similar para apreciar la diferencia de la composición y el fraccionamiento selectivo de los oligómeros. Condiciones como en la Figura 1.

Tabla 2

Fracción molar de los diferentes oligómeros en las fases oleica, microemulsión y acuosa

EON	Fase Oleica fracción molar x 100	Microemulsión fracción molar x 100	Fase Acuosa fracción molar x 100
1	2.68	0,27	0,06
2	4.10	1,37	0,18
3	50.10	21,97	9,21
4	29.55	15,46	8,62
5	8.98	17,82	10,05
6	3.39	14,79	7,39
7	0.94	11,04	20,17
8	0.23	7,12	9,03
9	---	4,18	14,05
10	---	2,74	13,74
11	---	1,98	5,65
12	---	1,06	2,08
Promedio	EON = 3,52	EON = 5,43	EON = 7,19

Agradecimiento

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES-LUZ) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) por el apoyo financiero.

Referencias Bibliográficas

1. SHICK M.J. *Non-ionic Surfactants*, Marcel Dekker, New York (USA) p. 1550, 1967.
2. HUBER J.F.K., KOLDER F.F.M., MILLER J.M. *Anal Chem* 44: 105, 972.
3. TAKEUCHI T., WATANABE S., KONDO N., GOT M., ISHII D. *Chromatographia* 25: 523-531, 1988.
4. VARUGHESE P., GANGODA M., GILPION R. *J Chromatogr* 499: 469-478, 1990.
5. MÁRQUEZ N., ANTÓN R.E., USUBILLAGA A. SALAGER J.L. *Separation Sci & Technol* 28: 1769-1777, 1993.
6. CORTESI N., MORETTI E., FREDLI E. *Riv Ital Sostanze Grasse* 57: 141-149, 1980.
7. BOGATZKI B.F., LIPPMANN L.H. *Acta Polym* 34: 805-903, 1984.
8. AHEL M., GIGER W. *Anal Chem* 57: 1577-1585, 1985.
9. JANDERA P.J. *Chromatogr* 449: 361-369, 1988.
10. LEMR K.J. *Chromatogr* 732: 299-307, 1996.
11. LEVSEN K., WAGNER-REDEKER W., SCHAFFER K., DOBBERSTEIN P.J. *Chromatogr* 323: 135-142, 1985.
12. ROTHMAN A.M.J. *Chromatogr* 253: 283-291, 1982.
13. KUNKET E. *Tenside Deterg* 18: 301-309, 1981.
14. HOLT M., MCKERREL E., PERRY J., WATKINSON R. J. *Chromatogr* 362: 419-428, 1986.
15. JANDERA P., URBANEK J., PROKES B.J., CHURACEK J. *Chromatogr* 504: 297-306, 1990.
16. MÁRQUEZ N., ANTÓN R.E., USUBILLAGA A., SALAGER J.L. *Separation Sci & Technol* 28: 2387-2396, 1993.
17. MÁRQUEZ N., ANTÓN, R., GRACIAA A., LACHAISE J., SALAGER J.L. *Colloids Surf. A: Physicochem Engng Aspects* 100: 225-235, 1995.
18. MÁRQUEZ N., ANTÓN R., USUBILLAGA A., SALAGER J.L. *J Liq Chromatogr* 17: 1147-1156, 1994.
19. SUNG C., BAIRD M.H., ANDERSON A., BRYDON D.L. *J Chromatogr* 731: 16-24, 1996.
20. HAYMAN A.C., PARRIS N.A. paper presented at the 1979 Pittsburgh Conference, paper 24, 1979.
21. ESCOTT R.E., BRIKWORTH sincerely. J., STEEDMAN T.A. *J Chromatogr* 282: 655-663, 1983.
22. PILC J.A., SERMON P.A. *J Chromatogr* 398: 375-384, 1987.
23. CASSIDY R. *J Liq Chromatogr* 1: 241-249, 1978
24. ZEEMAN I., SILHA J., BARES M. *Tenside Deterg* 23: 4-12, 1986.
25. ZEEMAN I. *J Chromatogr* 363: 223-233, 1989.
26. DESBÉNE P.L., DESMAZIÈRES B., EVEN V., BASSELIER J.J., MINSSIEUX L. *Chromatographia* 24: 857-865, 1987.
27. ZHOU C., BAHR A., SCHWED G. *Analytica Chimica Acta* 236: 273-281, 1990.
28. KUDOH M., KONAMI S., FUDANO S., YAMAGUCHI S. *J Chromatogr* 234: 209-217, 1982.
29. NOZAWA A., OHNUMA T. *J Chromatogr* 187: 2621-2629, 1980.
30. SHIRAIISHI H., OTSUKI A., FUWA K. *Bull Chem Soc Jpn* 55: 1410-1418, 1982.
31. VAN DER MAEDEN F.P.B., BIEMOND M. E.F.M., JANSSEN P.C. *J Chromatogr* 149: 539-548, 1978.
32. ALEXANDER J., MCNALLY M., ROGERS L. B. *J chromatogr* 318: 289-296, 1985.

33. MARCOMINI A., DI CORCIA, A., CAPRI S. **J Chromatogr** 644: 59-67, 1993.
34. DESBÈNE P.L., DESMAZIÈRES B., BASSELIER J.J. **J Chromatogr** 461: 305-313, 1989.
35. DESBÈNE P.L., PORTET F.I., GOUSSOT G. J. **J Chromatogr** 730: 209-217, 1996.
36. BOGATZKI B.F., LIPPMANN L.H. **Acta Polym** 34: 21-29, 1983.
37. PARRIS N., WEIL J.K. **Am Oil Chem Soc** 56: 775-783, 1979.
38. NOZAWA A., OHNUMA T. **J Chromatogr** 187: 261-269, 1980.
39. WINSOR P.A. **Solvents Properties of Amphiphilic Compounds**, Butterworths, London, p. 235, 1954.
40. BOURREL M., SALAGER J.L., SCHECHTER R.S., WADE W.H.J. **Colloid Interface Sci** 75: 451-459, 1980.
41. BOURREL M., SALAGER J.L., SCHECHTER R.S., WADE W.H.J. **Dispersion Science Techn** 1: 55-63, 1980.
42. SHAH D.O., Ed., **Macro-and Microemulsions**, American Chemical Society, Washington D.C. (USA), p.12, 1985.
43. SHINODA K., SAITO H.J. **Colloid Interface Sci** 26: 70-79, 1968.
44. ROTHMAN A.M. **J Chromatogr** 253: 283-291, 1982.