

34  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**TRANSICION DE MOJADO EN  
SISTEMAS TERNARIOS. SISTEMA  
ACETONITRILO / CICLOHEXANO /  
ETANOL A 298°K**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**Q U I M I C A**

P R E S E N T A :

**MARIA DEL PILAR MARISCAL GUERRA**

México, D. F.

1991

**FALLA DE ORIGEN**



## **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 está 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.

## INDICE

	Página
<b>CAPITULO I</b>	<b>Introducción..... 1</b>
<b>CAPITULO II</b>	<b>Fenómeno y Transición de Mojado</b>
	2.1 Fenómeno de Mojado ..... 4
	2.2 Transición de Mojado..... 10
<b>CAPITULO III</b>	<b>Método Experimental</b>
	3.1 Propiedades Químicas y Purificación de las Substancias Empleadas..... 24
	3.2 Preparación de Muestras y Descripción del Equipo..... 28
	3.3 Registro Fotográfico ..... 30
	3.4 Medición del Angulo de Contacto ..... 32
<b>CAPITULO IV</b>	<b>Resultados y Discusión</b>
	4.1 Angulos de Contacto y Transición de Mojado..... 37
	4.2 Determinación del Orden de Transición .... 43
	4.3 Comparación con otras transiciones de Mojado ..... 51
<b>CAPITULO V</b>	<b>Sugerencias para Trabajo a Futuro ..... 53</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>..... 57</b>

CAPITULO I  
INTRODUCCION

Las transiciones de fase familiares, como la ebullición o la fusión, han sido descritas utilizando el lenguaje termodinámico desde hace mucho tiempo. Este tipo de transiciones, llamadas transiciones de bulto, han sido caracterizadas para un enorme número de sustancias puras y de mezclas y puede decirse que, en términos globales, los modelos que se han desarrollado para entenderlas a nivel microscópico están bien establecidos. En 1973, otro tipo de transición, confinada a la superficie, fué reportada por primera vez.<sup>(1)</sup> Esta transición se denomina transición de mojado por involucrar al fenómeno de mojado y ha despertado gran interés entre los investigadores que trabajan en el área de la fisicoquímica.<sup>(2)</sup> Una de las principales razones de este interés es el hecho de que la transición de mojado es fuertemente dependiente de pequeños cambios en las interacciones moleculares. De esta manera, comparado con el estudio de transiciones de bulto, el análisis de las transiciones de superficie permite profundizar aún más en el conocimiento de los mecanismos microscópicos que gobiernan el comportamiento cooperativo que se observa en toda transición. Desde su descubrimiento, el número de sistemas para los cuales se ha reportado el fenómeno de la transición de mojado es muy reducido: nueve mezclas binarias y una mezcla ternaria. Por otra parte, se han desarrollado varios modelos

mecánico-estadísticos para entender el fenómeno a nivel fundamental; una conclusión general que se desprende del estudio de estos modelos es que nuestra ignorancia de los potenciales y energías de interacción intermoleculares reales hace difícil el poder decidir cuál modelo describe mejor las transiciones de mojado. El resultado neto de esta situación es que, en la actualidad, es imposible predecir qué sistemas mostrarán el fenómeno y con qué características específicas (orden de la transición). Por ello, es importante continuar la determinación experimental de transiciones de mojado de distintas mezclas aumentando de esta manera la información acumulada hasta la fecha y contribuyendo a avanzar en el entendimiento, a nivel fundamental, del fenómeno de la transición de mojado. A este respecto, es de señalar que la determinación del orden de la transición es muy importante ya que proporciona información sobre la naturaleza (intensidad y alcance) de las interacciones moleculares. En este contexto, en este trabajo se reporta la existencia de una transición de mojado en el sistema ternario Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol a 25°C que ha sido caracterizada con todo detalle a través de la medición de ángulos de contacto.

Este trabajo se ha dividido en varios capítulos. En el Capítulo II se presenta una descripción del fenómeno de mojado así como de la transición de mojado. Además, en este capítulo, se ubica a este trabajo en el contexto de los estudios sobre transiciones de mojado reportados hasta la fecha. En el Capítulo III se reporta con detalle el equipo experimental y las técnicas utilizadas para la medición del

ángulo de contacto. En el Capítulo IV se presentan y discuten los resultados obtenidos, caracterizando la transición de mojado (orden de la transición) y comparando ésta con los escasos sistemas reportados hasta el momento. Finalmente, en el Capítulo V se proponen dos posibles proyectos a futuro que surgen del trabajo que aquí se presenta.

## CAPITULO II

### FENOMENO Y TRANSICION DE MOJADO

#### 2.1 Fenómeno de Mojado

El fenómeno de mojado puede describirse como el desplazamiento de un fluido en una superficie. Este fenómeno siempre involucra tres fases en equilibrio. La figura 1 ilustra el fenómeno de mojado para el caso donde las tres fases en equilibrio son un sólido, un líquido y un vapor. Existen tres diferentes regímenes cada uno de los cuales tiene asociado un ángulo de contacto  $\theta$ . Cuando el ángulo de contacto es cero nos referimos a un régimen de mojado total o perfecto; cuando es de  $180^\circ$  a un régimen de no-mojado o secado y cuando el ángulo de contacto está comprendido entre estos dos extremos a un régimen de mojado parcial.

El ángulo de contacto está determinado por el balance de las tres tensiones interfaciales ( $\gamma$ ) asociadas con cada una de las intercaras presentes, como se muestra en la figura 2.<sup>(3)</sup> Realizando un balance de fuerzas sobre el eje a lo largo de la superficie sólida, el ángulo de contacto  $\theta$  está dado por

$$\begin{aligned} \gamma_{SV} &= \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \\ \cos \theta &= \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \end{aligned} \quad [1]$$

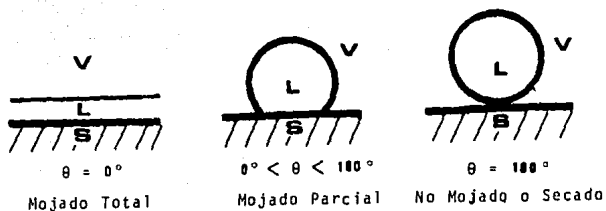


Fig. 1 Fenómeno de mojado cuando las fases en equilibrio son sólido-líquido-vapor.

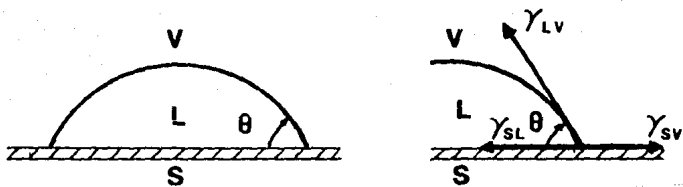


Fig. 2 Angulo de contacto y tensiones en un sistema sólido-líquido-vapor.



Ningún valor de  $\theta$  satisface la ecuación (1) a menos que se cumpla la siguiente condición

$$\gamma_{LV} \geq \left| \gamma_{SL} - \gamma_{SL} \right| \quad [2]$$

Si la igualdad se cumple,  $\theta = 0^\circ$  ó  $180^\circ$  y una de las fases L o V mojará completamente a S produciéndose los regímenes de mojado total o secado. Cuando la desigualdad se cumple  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ , y el sistema se encuentra en el régimen de mojado parcial.

El fenómeno de mojado puede también presentarse cuando las tres fases en equilibrio son dos líquidos y su vapor.<sup>(3)</sup> Esta situación puede alcanzarse utilizando una solución binaria de líquidos parcialmente miscibles en equilibrio con su vapor. En este caso, los tres regímenes de mojado se ilustran en la figura 3 donde  $L_1$  y  $L_2$  denotan las fases líquidas ricas en los componentes 1 y 2 respectivamente. En este caso una gota o película macroscópica del líquido queda suspendida en la intercara entre el líquido menos denso ( $L_1$ ) y el vapor, venciendo la fuerza de gravedad. Las tensiones asociadas a la gota pendiente<sup>(3)</sup> de la figura 3 se muestran en la figura 4 donde los ángulos  $\theta$ ,  $\phi$  y  $\alpha$  deben cumplir la relación:

$$\frac{\gamma_{L_2V}}{\text{sen } \alpha} = \frac{\gamma_{L_1L_2}}{\text{sen } \phi} = \frac{\gamma_{L_1V}}{\text{sen } \theta} \quad [3]$$

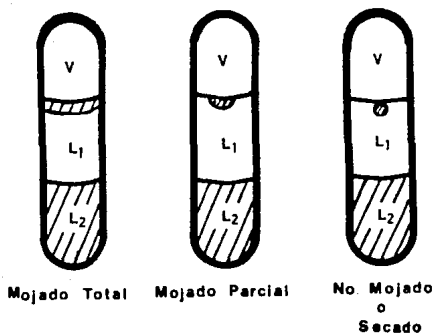


Fig. 3 Fenómeno de mojado cuando las fases en equilibrio son  $L_1, L_2$  y  $V$ .

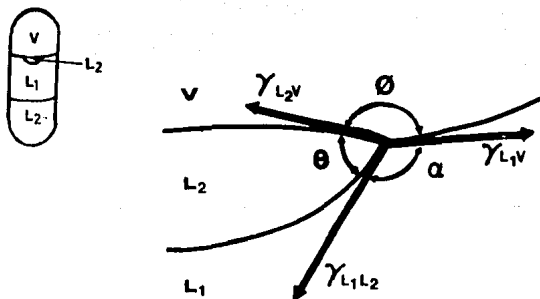


Fig. 4 Tensiones en un sistema  $L_1$ - $L_2$ -Vapor.

No existen soluciones a la ecuación [3] a menos que las tres siguientes expresiones se satisfagan:

$$\gamma_{L_2V} \leq \gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_1V} \quad [4]$$

$$\gamma_{L_1L_2} \leq \gamma_{L_1V} + \gamma_{L_2V} \quad [5]$$

$$\gamma_{L_1V} \leq \gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_2V} \quad [6]$$

Si todas las desigualdades anteriores se cumplen, el sistema se encontrará en un régimen de mojado parcial. Si la igualdad en la ecuación [6] se cumple entonces es fácil demostrar, utilizando la ecuación [3], que  $\theta = 0^\circ$  es decir el sistema estará en un régimen de mojado total. Es interesante hacer notar que el análisis anterior surgió al tratar de explicar el fenómeno de nucleación en el sistema metilciclohexano ( $C_7H_{14}$ ) - perfluorometilciclohexano ( $C_7F_{14}$ ), donde se observó que una capa delgada de la fase más densa se acumulaba en la superficie líquido (menos denso) - vapor.<sup>(1,3)</sup>

Con objeto de ilustrar gráficamente el fenómeno de mojado para un sistema  $L_1 - L_2 - V$ , la figura 5 contiene una fotografía de tres muestras en régimen de mojado parcial con distinto ángulo de contacto  $\theta$ . El sistema en la figura 5 es la mezcla ternaria Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol (estudiada en este trabajo) a  $25^\circ C$  y a tres distintas concentraciones. La coloración azul de la fase  $L_2$  (rica en acetonitrilo) es debida a la adición al sistema del colorante azul de metileno que, al ser muy soluble  $L_2$  y muy poco soluble en la fase

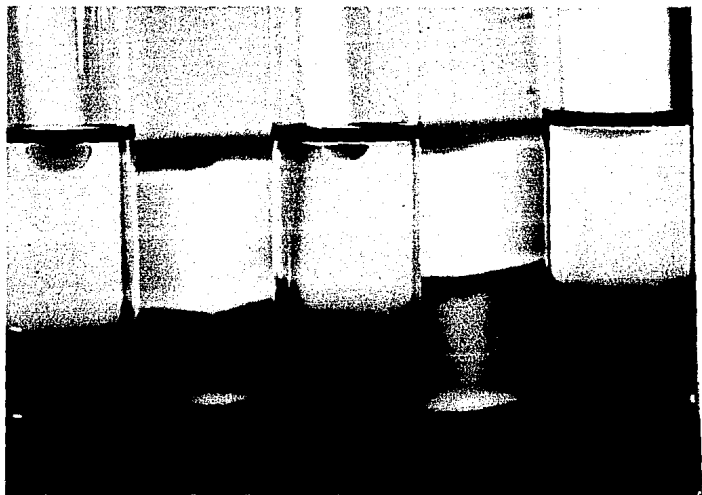


Fig. 5 Mojado parcial en un sistema  
L -L -V (ver texto).

$L_1$  (rica en ciclohexano), permite distinguir claramente la gota pendiente.

## 2.2 Transición de Mojado

Dado un sistema del tipo S-L-V ó  $L_1-L_2-V$  a composición constante es posible transitar de un régimen de mojado a otro variando la temperatura. La figura 6 muestra esquemáticamente el cambio de mojado parcial a total para un sistema  $L_1-L_2-V$ . A este cambio se le conoce como transición de mojado y a la temperatura a la cual ésta ocurre se le denomina temperatura de mojado ( $T_M$ ). Para una mezcla binaria que presenta una temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS),  $T_M < TCSS$  mientras que para un sistema que presente una temperatura crítica de solubilidad inferior (TCSI),  $T_M > TCSI$ . De esta manera, como se ilustra en la figura 7 para el primer caso, la región de dos fases queda dividida en dos partes caracterizadas por regímenes de mojado diferentes.

La variación de las tensiones con la temperatura determina la existencia de la transición de mojado. La figura 8 muestra esta variación para  $\gamma_{L_1V}$ ,  $\gamma_{L_2V}$ ,  $\gamma_{L_1L_2}$  y  $\gamma_{L_2V} + \gamma_{L_1L_2}$  (línea punteada). A temperaturas bajas se cumple la desigualdad en la ecuación [6] es decir,  $\gamma_{L_1V} < \gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_2V}$  y el sistema se encuentra en un régimen de mojado parcial. Al aumentar la temperatura se llega a un punto en el cual  $\gamma_{L_1V} = \gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_2V}$  es decir  $\theta = 0^\circ$  y ésta es entonces la temperatura a la cual ocurre la transición de mojado

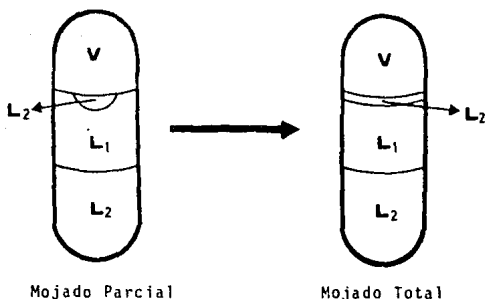


Fig. 6 Transición de mojado parcial a mojado total para un sistema  $L_1$ - $L_2$ -V.

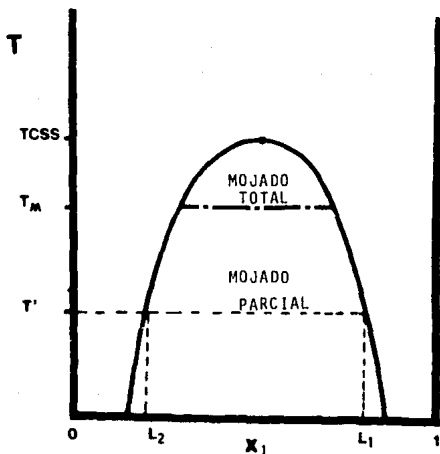


Fig. 7 División de la región de dos fases para una mezcla binaria con TCSS en una zona de mojado parcial ( $T < T_M$ ) y una de mojado total ( $T > T_M$ ). Se indican las fases  $L_1$  y  $L_2$  a  $T'$  donde el sistema presenta mojado parcial.

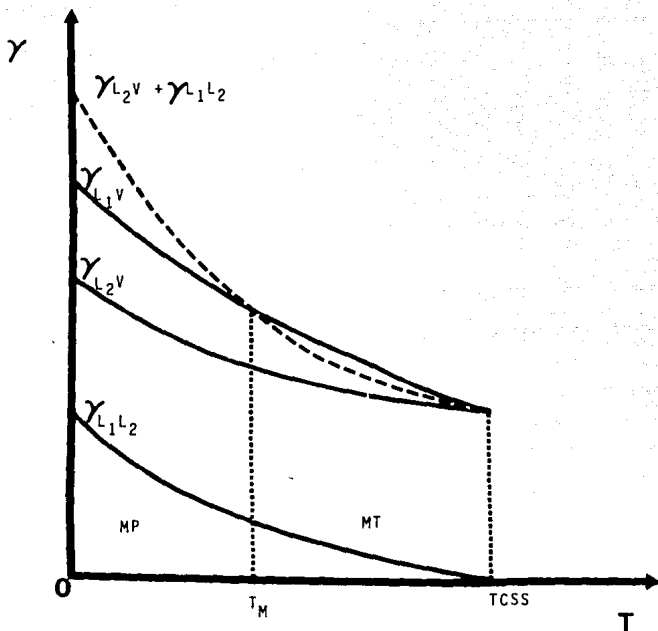


Fig. 8 Variación de la tensión con temperatura. MP=mojado parcial y MT=mojado total. En este caso la transición de mojado que ocurre a  $T=T_M$  es de 1er orden.

parcial a total. Para una temperatura mayor a la temperatura de transición es decir cuando se cumple  $\gamma_{L_1V} > \gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_2V}$ , el sistema se encuentra en un régimen de mojado total. Dado que el estado de equilibrio del sistema es el de menor energía libre (menor tensión), la figura 8 indica que a  $T < T_M$  el estado de menor energía es aquel donde  $L_1$  está en contacto con V y para  $T > T_M$  el estado de equilibrio es aquél donde  $L_2$  está en contacto con V (ver figura 6). De esta manera, como función de la temperatura el sistema "viaja" por la curva  $\gamma_{L_1V}$  para  $T < T_M$  y por la curva  $\gamma_{L_2V} + \gamma_{L_1L_2}$  para  $T > T_M$ . La figura 8 entonces es equivalente a una gráfica de energía libre contra temperatura y dado que la primera derivada de esta energía libre tiene una discontinuidad en  $T = T_M$ , la transición de mojado que representa esta figura es una transición de 1<sup>er</sup> orden.<sup>(4)</sup> La situación representada en la figura 8 no es la única manera en que una transición de mojado puede ocurrir. La figura 9 muestra una transición de 2<sup>o</sup> orden caracterizada por el hecho de que la curva de  $\gamma_{L_2V} + \gamma_{L_1L_2}$  se une tangencialmente a la curva de  $\gamma_{L_1V}$  a  $T = T_M$ ; es decir, existe un cambio continuo en la primera derivada de la energía libre. La caracterización de una transición de mojado en 1<sup>er</sup> o 2<sup>o</sup> orden es relevante porque, a través de un modelo, puede proporcionar información importante acerca de la intensidad y el alcance de las interacciones moleculares.<sup>(2a)</sup>

En el contexto de las consideraciones anteriores, es importante señalar que no cualquier sistema  $L_1-L_2-V$  tendrá un estado de equilibrio donde exista una gota pendiente. En términos de las figuras



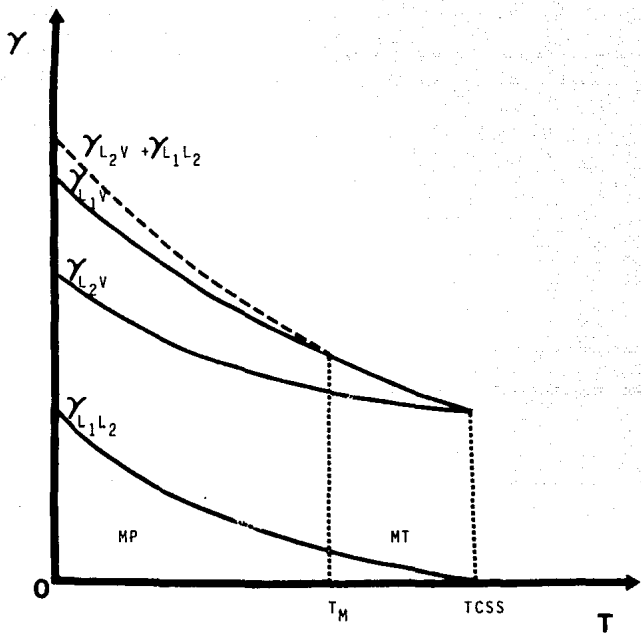


Fig. 9 Variación de la tensión con temperatura. MP=mojado parcial y MT=mojado total. En este caso la transición de mojado que ocurre a  $T=T_M$  es de 2° orden.

8 y 9 esta situación corresponde al caso donde para toda  $T < T_{CS}$   
 $\gamma_{L_1V} < \gamma_{L_2V} + \gamma_{L_1L_2}$ . Es claro que la existencia de una gota  
 pendiente de  $L_2$  depende de la diferencia de densidades entre las fases  
 $L_1$  y  $L_2$ , es decir si  $\rho(L_2) \gg \rho(L_1)$  la fuerza de gravedad vencerá a  
 las fuerzas representadas en la figura 4 y no será posible "colgar"  
 una gota de  $L_2$  en la intercara  $L_1-V$ .

Formalmente la evidencia experimental de la transición de mojado  
 debería obtenerse midiendo las tensiones superficiales e interfaciales  
 de las fases en coexistencia (figura 4) como función de la  
 temperatura. Dado que las tensiones involucradas son de magnitudes muy  
 pequeñas (particularmente  $\gamma_{L_1L_2}$ ) en las cercanías de la TCS su  
 determinación es muy difícil. Por ello, la transición de mojado es  
 seguida por métodos indirectos. El primero de ellos es la elipsomet-  
 ría<sup>(5)</sup> donde se determina el grosor de la capa  $L_2$  entre  $L_1$  y V  
 (ver figura 6) como función de la temperatura; en este método se  
 observa que dicha capa es inexistente a  $T < T_M$  y que a  $T = T_M$  la capa  
 intrusa  $L_2$  aparece con un grosor finito. La figura 10 muestra los  
 resultados de una medición de este tipo para el sistema  
 perfluorometilciclohexano- isopropanol.<sup>(6a)</sup> El segundo método indirecto  
 consiste en la medición del ángulo de contacto  $\theta$  (figura 4) como  
 función de la temperatura a través de un registro fotográfico de la  
 gota  $L_2$  suspendida en la intercara entre  $L_1$  y V.<sup>(6,7)</sup> Este es el método  
 que se utilizó en este trabajo y se describe con todo detalle en el  
 Capítulo III. El número total de sistemas para los cuales se ha  
 reportado el fenómeno de transición de mojado es reducido.<sup>(5-11)</sup> La

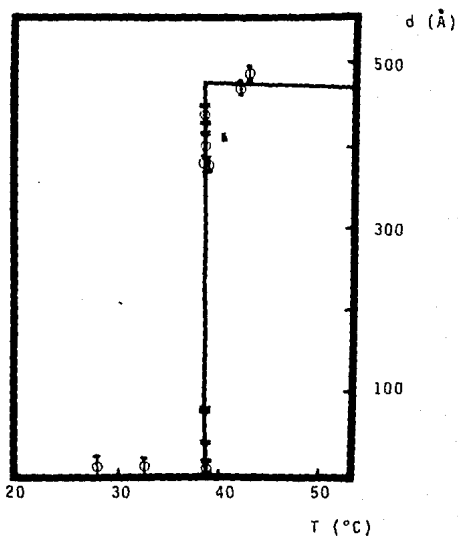


Fig. 10 Espesor de la capa intrusa de  $L_2$  entre  $L_1$  y V como función de la temperatura determinado por elipsometría para el sistema perfluorometilciclohexano - isopropanol. Figura tomada de la ref.5a

tabla 1 lista estos sistemas reportando el método experimental utilizado para detectar la transición, la temperatura a la cual ocurre ésta y su orden.

Desde que el fenómeno de la transición de mojado fue reportado por primera vez<sup>(1)</sup> en 1973 se han desarrollado un gran número de modelos mecánico-estadísticos<sup>(2a)</sup> que pretenden entender el fenómeno a nivel fundamental. Utilizando un modelo fenomenológico caracterizado por una energía libre para el sistema no uniforme, Gahn fue el primero en describir la transición de mojado parcial a mojado total<sup>(3)</sup>; este modelo predice que la transición de mojado debe ser de 1<sup>er</sup> orden para fluidos simples en coexistencia de fases (L-V). Una conclusión general que se desprende de todos los modelos desarrollados hasta la fecha es que sus predicciones acerca del fenómeno y la transición de mojado dependen fuertemente de i) pequeños cambios en la forma del potencial (corto o largo alcance) que se utilice para describir las interacciones moleculares, o bien ii) de los valores que se utilicen, dada una forma específica de potencial, para las energías de interacción entre las especies presentes en la mezcla. En el primer caso se encuentra el trabajo de Tarazona<sup>(12)</sup> que demostró que la transición de mojado puede ser de 1<sup>er</sup> o 2<sup>o</sup> orden dependiendo de la forma asumida para la parte atractiva del potencial de interacción molecular; si son funciones exponenciales que decaen con la distancia la transición es siempre de 2<sup>o</sup> orden pero si decaen como el inverso de la sexta potencia de la distancia la transición será de 1<sup>er</sup> orden siempre y cuando el alcance del potencial entre especies distintas sea mayor que el asociado a especies similares (de otra forma de

Sistemas	Método Utilizado	T <sub>M</sub> (°C)	TCSS (°C)	Orden de la transición	ref.
Perfluorometilciclohexano/ Metilciclohexano	Elipsometría	35.0	45.0	-----	8a
Ciclohexano/Metanol/Agua <sup>a</sup>	Ang. de Contacto y Elipsometría	----	----	1 <sup>er</sup>	6,8a,8b
Perfluorometilciclohexano/ isopropanol	Ang. de Contacto y Elipsometría	38.0	90.0	1 <sup>er</sup>	5
Perfluorometilciclohexano/ Metanol	Ang. de Contacto	82.0	157.0	1 <sup>er</sup>	11
Perfluorometilciclohexano/ Etanol	Ang. de Contacto	62.0	126.0	1 <sup>er</sup>	11
Perfluorometilciclohexano/ Propanol	Ang. de Contacto	22.7	131.0	1 <sup>er</sup>	11
Perfluorometilciclohexano/ Butanol	Ang. de Contacto	7.5	131.0	1 <sup>er</sup>	11
Perfluorometilciclohexano/ Hexano	Ang. de Contacto	-16.9	154.0	1 <sup>er</sup>	11
Fenol/Agua <sup>b</sup>	Ang. de Contacto y Elipsometría	----	66.5	----	9a,9b
Ciclohexano/Acetonitrilo	Ang. de Contacto	72.2	75.6	2°	7,10

<sup>a</sup>En este sistema la transición de mojado se determinó a T<sub>cte</sub>=22°C variando la concentración de agua.

<sup>b</sup>Esta mezcla exhibe mojado parcial permanente.

Tabla 1.- Mezclas reportadas en la literatura para las que se ha estudiado el fenómeno de mojado.

transición será de 2° orden). Por otra parte, en el segundo caso mencionado más arriba se ubica el trabajo de Costas<sup>(13)</sup> quien mostró que, con una forma de potencial dado, es posible predecir transiciones de mojado parcial a total de 1<sup>er</sup> ó 2° orden y la existencia de mojado parcial o total hasta  $T = TCSS$  con sólo variar las energías de interacción entre las moléculas (misma y distinta especie). Es claro entonces que nuestra ignorancia de los potenciales y energías de interacciones intermoleculares reales hace difícil el poder decidir qué modelo describe mejor al fenómeno y la transición de mojado. Por ello, como se mencionó en la Introducción (Capítulo I), es importante continuar la determinación experimental de las propiedades de mojado de distintas mezclas aumentando de esta manera la información contenida en la Tabla I y contribuyendo a avanzar en el entendimiento, a nivel fundamental, del fenómeno de la transición de mojado.

En este trabajo se reporta la existencia y se caracteriza con todo detalle la transición de mojado parcial a total que ocurre en el sistema ternario Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol a 25°C. Esta transición de mojado se observó midiendo los ángulos de contacto  $\theta$  como una función de la concentración de etanol a concentración de ciclohexano constante es decir, siguiendo la trayectoria que se indica en la figura 11. Esta trayectoria se inicia en la arista correspondiente a la mezcla binaria Acetonitrilo/Ciclohexano (cero concentración de etanol) y siguiendo una línea paralela a la arista Acetonitrilo/Etanol (concentración de ciclohexano constante), termina en el llamado punto de pliegue (P.p). La trayectoria en la figura 11

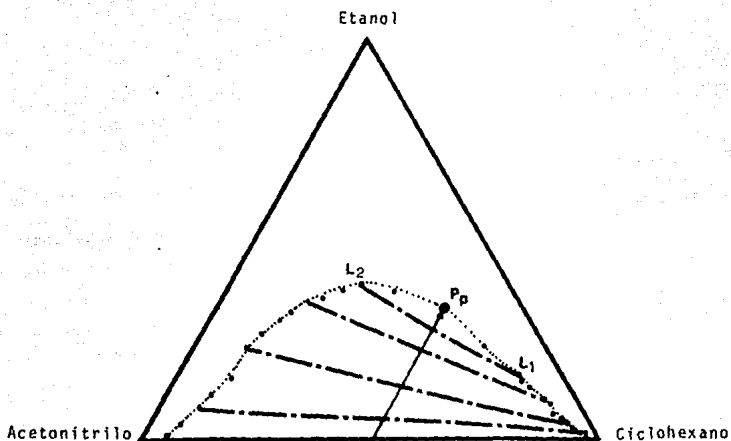


Fig. 11 Trayectoria sobre la cual se determinaron los ángulos de contacto en este trabajo. Pp es el punto de pliegue y  $L_1$  y  $L_2$  son las concentraciones de las fases en equilibrio.

es equivalente a la que se indica en la figura 12 para una mezcla binaria es decir, aquella donde los ángulos de contacto son determinados como una función de la temperatura a concentración constante viajando hacia la TCSS. La trayectoria en la figura 12 es la que ha sido empleada para caracterizar las transiciones de mojado de las mezclas en la tabla I con excepción de la mezcla ternaria Ciclohexano/Metanol/Agua<sup>(6,8a,8b)</sup> en la que se empleó una trayectoria donde el cociente de concentraciones Ciclohexano/Metanol es constante y se varía la concentración de agua (línea perpendicular a la base del triángulo).

En la medición de ángulos de contacto  $\theta$  menores a  $15^\circ$ , es decir, en las cercanías de la transición de mojado parcial a total, es muy importante no sólo tener una buena precisión en  $\theta$  sino también, en mezclas binarias, mantener la temperatura "constante" con variaciones máximas de  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ . Esta es una condición necesaria para poder determinar el orden de la transición. El uso de una mezcla ternaria en lugar de una binaria para el estudio de transiciones de mojado tiene la ventaja de que, con el equipo existente en el laboratorio donde se desarrollo esté trabajo, es más sencillo tener una buena precisión en concentración que en temperatura.

De entre varios posibles candidatos a estudiarse, la elección del sistema Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol se basó en las siguientes consideraciones: a) la mezcla binaria Acetonitrilo / Ciclohexano (base del triángulo en la figura 11) presenta un régimen de mojado parcial a  $T = 25^\circ\text{C}$ .<sup>(7,10)</sup> Por tanto resultó interesante preguntarse si la



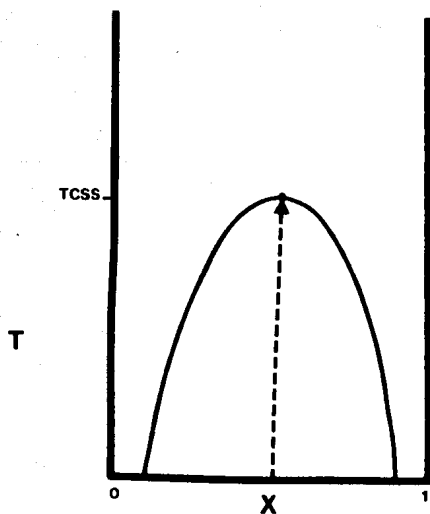


Fig. 12 Trayectoria sobre la cual se determinaron los ángulos de contacto en los sistemas binarios listados en la tabla 1.

adición de un tercer componente (etanol) produciría o no una transición de mojado y en caso positivo cuál sería el orden de esta transición; b) experimentos preliminares mostraron que la gota pendiente de concentración  $L_2$  (ver figura 11) es de tamaño tal que permite seguir la variación del ángulo de contacto mediante registros fotográficos (ver Capítulo III); c) los componentes del sistema son relativamente fáciles de purificar (para este tipo de estudios se requiere de una alto grado de pureza) y d) se conoce con detalle la curva de coexistencia líquido-líquido<sup>(14)</sup> y las líneas de unión a  $25^\circ\text{C}$  (figura 11).

CAPITULO III  
METODO EXPERIMENTAL

3.1 Propiedades químicas y purificación de las sustancias  
empleadas.

Acetonitrilo

Es una sustancia líquida a temperatura ambiente, de peso molecular 41.053 g/mol, fórmula  $\text{CH}_3\text{CN}$ , con p.eb.=81.6°C, p.f.= -45°C y densidad a 25°C de 0.7747 g/cm<sup>3</sup>. Es muy útil como disolvente polar y arde con flama luminosa. Es miscible con agua, metanol, acetato de metilo, acetato de etilo, acetona éter, cloroformo y en muchos hidrocarburos insaturados. Inmiscible con muchos hidrocarburos saturados. Causa irritación en la piel y es venenoso.

El acetonitrilo utilizado (Merck grado analítico) fue purificado mediante una deshidratación a reflujo con NaOH durante 8 hrs, seguida de una destilación fraccionada.<sup>(15)</sup> Para determinar la pureza se utilizó cromatografía gas-líquido. El equipo empleado fue un Cromatógrafo Hewlett Packard 5890 con detector de ionización de flama y columna de metil silicón ( L = 12 m, D<sub>1</sub> = 0.25 mm, espesor de película 0.3 μ, fase móvil: H<sub>2</sub>, T<sub>m</sub> = 0.7 min). Se obtuvo una pureza de 99.995%.

Ciclohexano

Es una sustancia líquida a temperatura ambiente, flamable, de peso molecular 84.1625 g/mol y fórmula  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , p.eb.=86.7°C, p.f.=6.5°C y densidad a 25°C de 0.7738 g/cm<sup>3</sup>. Es prácticamente insoluble en

agua, miscible con etanol, éter etílico, acetona, benceno, cloroformo. Letal a una concentración en el aire de alrededor de 60-70 mg/l. A altas concentraciones actúa como narcótico e irritante de la piel.

El ciclohexano utilizado (Merck grado analítico) fue purificado mediante una sulfonación y oxidación (para separar las impurezas aromáticas) seguida de una destilación fraccionada.<sup>(16)</sup> El análisis cromatográfico, bajo las condiciones antes mencionadas, reveló una pureza de 99.932%.

#### Etanol

Es una sustancia líquida a temperatura ambiente, de peso molecular 46.07 g/mol, fórmula  $C_2H_6O$ , p.eb.= 78.5°C, p.f.=-130°C y densidad a 25°C de 0.785 g/cm<sup>3</sup>. Es muy volátil y flamable. Absorbe agua rápidamente del aire y es tóxico (catarro, náuseas, vómito, depresión, incoordinación, desmayo).

El etanol utilizado (J.T. Baker) no fue purificado ya que mostró pureza de 99.996% en el análisis cromatográfico (mismas condiciones antes mencionadas).

Los análisis cromatográficos se efectuaron varias veces durante el trabajo y, cuando necesario, se repitieron las purificaciones descritas más arriba.

### 3.2 Preparación de Muestras y Descripción del Equipo

Las mezclas ternarias se prepararon por pesada a distintas composiciones a lo largo de la trayectoria mostrada en la figura 11 (fracción mol de ciclohexano aproximadamente igual a 0.5).

Esto se realizó con una balanza analítica Mettler AT250 con precisión de 0.1 mg. Con ello, el error en las fracciones mol calculadas es de  $\pm 0.0001$ . Las mezclas fueron preparadas en la celda que se muestra en la figura 13. Esta celda es cilíndrica de vidrio Pyrex con base semiesférica, cuello esmerilado 10/30 y camisa con entradas inferior y superior para permitir su termostatación mediante la circulación de agua proveniente del control de temperatura. Como se indica en la figura 13 se utilizó un tapón tipo séptum que permite añadir los líquidos puros a la celda (usando jeringas micrométricas) sin necesidad de abrirla. Ello decrece considerablemente las pérdidas de material por evaporación durante la preparación de la muestra. Posteriormente, la parte superior de la celda fue recubierta de parafilm para evitar cambios de composición durante el tiempo de termostatación y registro fotográfico (ver sección 3.3). Las dimensiones de la celda son las siguientes: diámetro interno (di) 1.2 cm, diámetro externo (de) 2.8 cm y 10 cm de altura (h). Se utilizaron muestras de 2.5 cm<sup>3</sup>, que representa un 50 % del volumen total disponible en la celda.

La limpieza de la celda es muy importante ya que la presencia de residuos impregnados en el vidrio provenientes (por ejemplo) de la

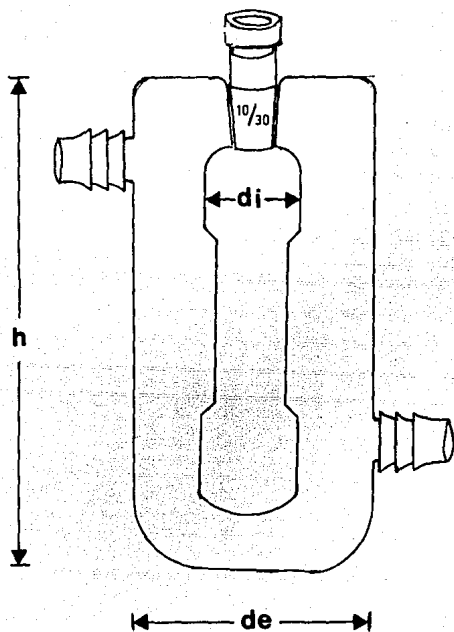
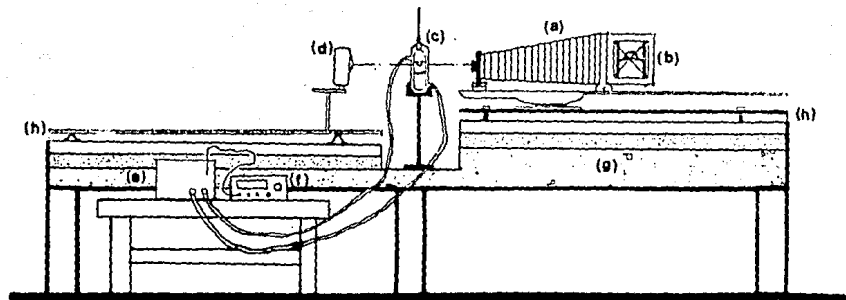


Fig. 13 Celda de medición.

medición anterior: a) modifica la composición de las fases  $L_1$ - $L_2$ -V en equilibrio y b) dificulta la observación visual o mediante registro fotográfico (ver sección 3.3) de la gota pendiente. Por ello, antes de cada preparación de muestra, la celda fue limpiada sumergiéndola en mezcla crómica ( $H_2SO_4$  conc +  $NaCr_2O_7$  +  $H_2O$ ) y/o en mezcla alcohólica ( $CH_3OH$  +  $NaOH$ ) por varias horas; posteriormente, la celda fue enjuagada con agua destilada y secada en una estufa a  $110^\circ C$  por espacio de 2 hrs.

El equipo utilizado se esquematiza en la figura 14. Consta de una fuente luminosa (flash electrónico Osram BCS 32), una cámara fotográfica (Lietz Watzlar), un control de temperatura (Colora NB-33104) y un termómetro digital (Cole Parmer 8502-20) con termistor (YSI 710). Los experimentos se llevaron a cabo en un laboratorio con cimientos propios para reducir al máximo las vibraciones. Este laboratorio es a la vez un cuarto oscuro donde pueden revelarse los registros fotográficos (ver sección 3.3). La celda se coloca en una base de aluminio que se encuentra sostenida por un mecanismo de tornillos micrométricos que permiten el desplazamiento de la celda en las direcciones vertical y horizontal. De esta manera es posible alinear la celda con la cámara fotográfica y la fuente luminosa. Todo el equipo está montado sobre un banco óptico de cemento de 0.75 m. de ancho, 2.5 m de largo y 1.15 m de altura.



- |                          |                              |
|--------------------------|------------------------------|
| a) Cámara fotográfica    | e) Baño termostático         |
| b) Pantalla de la cámara | f) Termómetro digital        |
| c) Celda de trabajo      | g) Banco óptico (de cemento) |
| d) Flash electrónico     | h) Rieles ópticos            |

Fig. 14 Montaje del equipo para el registro fotográfico.



Una vez preparada la muestra y montada la celda en su posición, se procede a agitar la mezcla mediante un magneto (colocado dentro de la celda durante la preparación de la muestra) accionado por un agitador magnético (Termolyne S-7805) colocado temporalmente bajo la celda. Al terminar la agitación se deja la celda en su posición por al menos 1 hr para asegurar las condiciones de equilibrio entre las fases ( $L_1, L_2$  y V) a la temperatura de trabajo ( $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ ).

### 3.3 Registro Fotográfico

El registro fotográfico de la gota pendiente es de gran importancia ya que la medición del ángulo de contacto se hace sobre la placa fotográfica. Se utilizaron placas de vidrio de alto contraste (Kodalith Pan Plates de dimensiones 13 x 9 cm). Todas las fotografías se tomaron con un lente  $f=8$  cm y un tiempo de exposición de  $1/125$  seg. Para cada muestra, se realizan pruebas de enfoque hasta que las intercaras que forman la gota pendiente (figura 4) están bien definidas. Con objeto de optimizar la apertura del diafragma se procede a tomar una primera fotografía que se revela de inmediato y en función de la nitidez de la imagen obtenida se modifica la apertura del diafragma. Este procedimiento se repite varias veces hasta que se logra una imagen de la gota pendiente donde todas las intercaras estén claramente definidas. La apertura de diafragma óptima varió entre 2 y 4% de apertura. La figura 15 muestra una fotocopia de una de estas placas.

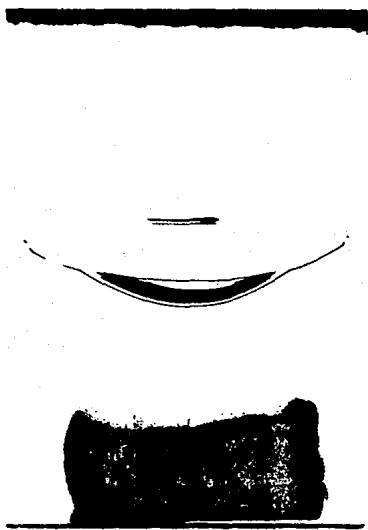


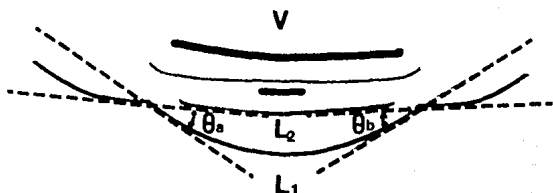
Fig. 15 Focotopia de una de las placas  
fotográficas tomadas en este -  
trabajo.

El revelado de las placas fotográficas se llevó a cabo utilizando reactivos de revelado y fijador especificados para este tipo de placas de vidrio (Kodalith líquido 1:3). El tiempo de revelado también fue optimizado en función de la "edad" de los reactivos de revelado y de las condiciones climatológicas. Para evitar el desprendimiento de la película en la placa de vidrio, todas las placas fotográficas se dejaron secar por un día antes de proceder a la medición del ángulo de contacto.

#### 3.4 Medición del Ángulo de Contacto

A partir de la placa fotográfica (figura 15), el ángulo de contacto puede determinarse utilizando un catetómetro horizontal también conocido como microscopio bidimensional<sup>(7)</sup> o bien en un digitalizador. En este trabajo se empleó esta segunda opción en la cual el primer paso consiste en fotocopiar y amplificar placa fotográfica varias veces ( Xerox 1035 ) produciendo una imagen como la que se muestra en la figura 16A. Se utiliza entonces el digitalizador (Hewlett Packard 9111A Graphic tablet) para registrar puntos sobre las rectas en las intercaras líquido-vapor ( $L_1-V$ ) y líquido-líquido ( $L_2-L_1$ ) colocando el origen en el vértice donde se unen las tres fases. En este procedimiento se toman lecturas sólo de puntos (x,y) situados en la región lineal de las intercaras para lo cual la amplificación de la fotografía original es de gran utilidad. Este conjunto de puntos queda registrado en la computadora Hewlett Packard

(A)



(B)

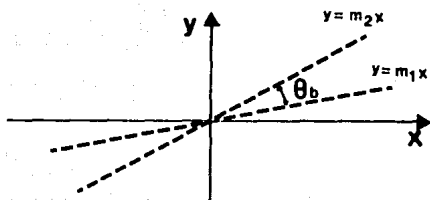


Fig. 16 Representación esquemática de la amplificación de la placa fotográfica (A) y rectas a través de las cuales se calcula el ángulo de contacto (B).

9133 en la que se realiza un ajuste de mínimos cuadrados produciendo las rectas que se muestran en la fig.16B y permitiendo el cálculo del ángulo de contacto  $\theta$  a través de :

$$\theta = \tan^{-1} \left[ \frac{m_2 - m_1}{1 + m_1 m_2} \right] \quad [7]$$

A pesar del uso de una mesa óptica es muy difícil obtener una alineación perfecta de la gota es decir, que  $\theta_a = \theta_b$  (figura 16 A). Por ello, para todas las muestras empleadas en este trabajo, se determinaron los ángulos  $\theta_a$  y  $\theta_b$  por el procedimiento decrito más arriba y se tomó el ángulo de contacto correcto como aquél dado por:

$$\theta = \left( \frac{\theta_a + \theta_b}{2} \right) \quad [8]$$

La figura 17 muestra  $\theta - \theta_a$  en función de la concentración de etanol en la región de ángulos bajos (ver Capítulo IV) es decir, la región cercana a la transición de mojado. Se observa que las desviaciones de la situación donde la gota está perfectamente alineada ( $\theta - \theta_a = 0$ ) son aleatorias y por lo tanto se justifica el empleo de la ecuación [8].

Es difícil estimar el error que se comete en la medición del ángulo de contacto  $\theta$  ya que existen diversas fuentes de error: alineación de la gota, fluctuaciones en la temperatura, pureza de las



substancias, nitidez en el revelado, amplificación de la placa fotográfica, uso inadecuado del digitalizador, etc. Por lo tanto, se ha empleado la práctica común de utilizar la reproducibilidad de una serie de experimentos bajo condiciones nominales idénticas como una medida del error cometido en la determinación del ángulo de contacto. Estos experimentos indican que el error máximo es  $\pm 1.0 \%$ .

## CAPITULO IV

### Resultados y Discusión

#### 4.1 Angulos de Contacto y Transición de Mojado.

Usando los equipos y metodología descritos con detalle en el Capítulo III, en este trabajo se determinaron los ángulos de contacto  $\theta$  en el sistema ternario Acetonitrilo/ Ciclohexano/ Etanol a 25°C siguiendo la trayectoria que se muestra en la figura 11. Como se discutió en el capítulo II esta trayectoria sigue una línea de composición de ciclohexano constante partiendo de la mezcla binaria Acetonitrilo/Ciclohexano y terminando en el punto de pliegue (Pp); ( $X_{EtOH} Pp = 0.3100$ ). La fracción mol de ciclohexano a lo largo de esta trayectoria resultó ser de  $0.4966 \pm 0.0083$ . Para el sistema bajo estudio, la gota pendiente es de la fase rica en acetonitrilo ( $L_2$  en la figura 11). Esta es la gota de coloración azul en la figura 5. La tabla 2 y la figura 18 reportan los ángulos de contacto como función de la fracción mol de etanol. La figura 18 muestra que el ángulo de contacto varía muy poco en el intervalo  $0 < X_{EtOH} < 0.18$  para luego disminuir bruscamente hacia  $\theta = 0^\circ$ . La concentración de etanol a la cual  $\theta = 0^\circ$  es claramente menor a la correspondiente al punto de pliegue, es decir los resultados en la tabla 2 y figura 18 indican que el sistema pasa de un régimen de mojado parcial a un régimen de mojado total. La concentración exacta de etanol a la cual el ángulo de contacto es cero para esta trayectoria se determina en la sección 4.2.



TABLA 2

Ángulos de contacto  $\theta$  como función de la fracción mol de etanol para el sistema Acetonitrilo / Clorohexano / Etanol a 25°C. Los ángulos fueron medidos a lo largo de la trayectoria

$$X_{cc} = 0.4966 \pm 0.0083$$

X EtOH	$\theta$ prom.	X EtOH	$\theta$ prom.
0.0000	117.94	0.2643	17.70
0.0000	117.38	0.2643	19.13
0.0000	118.59	0.2644	18.16
0.0326	118.34	0.2651	17.80
0.0538	119.42	0.2657	15.61
0.0714	119.88	0.2659	13.69
0.0715	118.92	0.2660	15.50
0.0925	121.16	0.2663	14.86
0.1047	116.36	0.2665	14.18
0.1404	114.32	0.2667	13.04
0.1407	114.19	0.2671	13.30
0.1758	110.99	0.2674	12.20
0.1812	109.79	0.2682	11.66
0.1928	104.80	0.2682	9.90
0.1976	100.85	0.2687	10.75
0.2257	95.03	0.2687	10.47
0.2335	55.24	0.2696	8.83
0.2414	46.36	0.2701	9.08
0.2536	27.88	0.2705	7.61
0.2536	29.98	0.2709	6.85
0.2537	28.97	0.2710	6.37
0.2550	32.33	0.2717	4.29
0.2578	22.87	0.2718	6.15
0.2583	29.61	0.2719	4.38
0.2597	23.22	0.2719	1.62
0.2601	23.48	0.2721	1.33
0.2621	22.07	0.2722	0.90

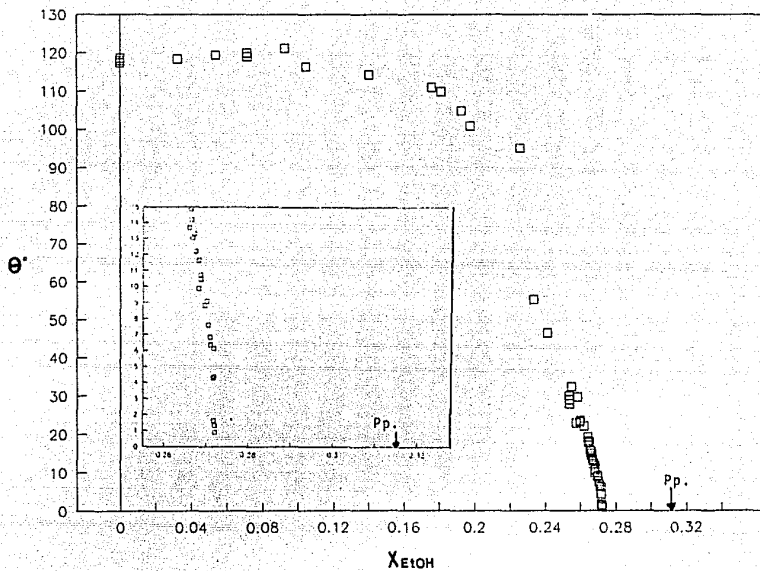
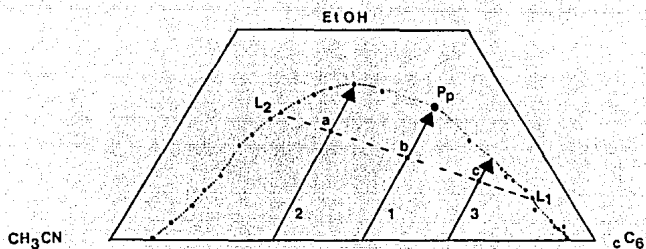


Fig. 18. Angulo de contacto  $\theta$  como función de la fracción mol de etanol para el sistema Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol a  $25^\circ\text{C}$ . Los ángulos fueron medidos a lo largo de la trayectoria  $X_{C} = 0.4966 \pm 0.0083$ . El recuadro es una ampliación de los resultados para  $\theta < 15^\circ$ .

Es importante señalar que la existencia de la transición de mojado no depende de la trayectoria seguida. Esto puede entenderse de la siguiente manera: de haberse seguido las trayectorias 2 ó 3 indicadas en la figura 19 A, la variación del ángulo de contacto con la concentración de etanol sería la mostrada en la figura 19 B, ya que para las muestras de composición global distinta a, b y c, ubicadas sobre la misma línea de unión, el sistema se separará en las mismas fases  $L_1$  y  $L_2$ . Por tanto para estas tres muestras la gota pendiente tendrá el mismo ángulo de contacto; la única diferencia entre ellas será el volumen relativo de las fases  $L_1$  y  $L_2$  que está dado por la regla de la palanca.<sup>(4)</sup> Por tanto, las líneas de unión son líneas de iso-ángulo. En este trabajo, como una manera más de verificar la técnica empleada para medir  $\theta$ , se determinaron ángulos de contacto para distintas composiciones globales colocadas sobre varias líneas de unión. Se encontró que para composiciones globales sobre la misma línea de unión el ángulo de contacto determinado es el mismo dentro del error experimental es decir, las líneas de unión son líneas de iso-ángulo. Es claro entonces que para encontrar la línea de unión donde el ángulo de contacto es cero basta con emplear una sola trayectoria. Ello permite separar la región de dos fases en dos zonas claramente definidas, cada una de las cuales corresponde a los dos distintos regímenes de mojado. Para el sistema estudiado en este trabajo estas zonas se muestran en la figura 20.

(A)



(B)

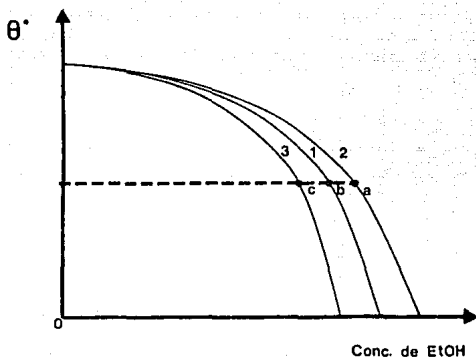


Fig. 19 (A) Tres de las posibles trayectorias (1,2 y 3) para determinar  $\theta$  a  $X_{cC_6} = cte$ ; a, b y c son tres composiciones globales que se separan en las fases  $L_1$  y  $L_2$ ; (B) ángulos de contacto correspondientes a las trayectorias 1,2 y 3; las composiciones a, b y c presentan el mismo ángulo de contacto (ver texto).

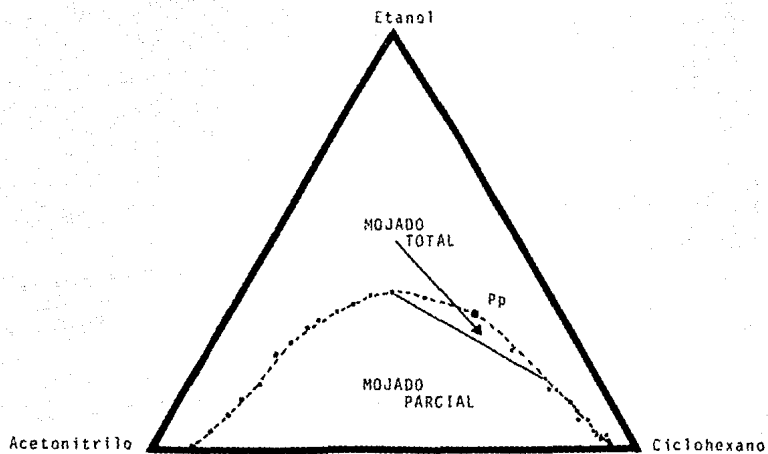


Fig. 20 Separación de la región de dos fases en las zonas de mojado parcial y mojado total para el sistema Acetonitrilo / Ciclohexano / Etanol a 25°C

#### 4.2 Determinación del orden de la transición.

La determinación del orden de la transición de mojado y de la composición de etanol a la cual ésta ocurre (composición de mojado  $C_M$ ) depende de la manera en que  $\theta$  varía con composición a ángulos bajos. Esta variación se muestra en el recuadro de la figura 18. Dado que la trayectoria seguida en este trabajo es equivalente a la que se ha utilizado en sistemas binarios (ver figura 11 y 12) entonces por analogía con el tratamiento de datos que se ha hecho en estos últimos, la disminución brusca de  $\theta$  hacia  $\theta = 0^\circ$  puede ser representada por una ecuación del tipo

$$\theta = a \left( \frac{C_M - C}{C_M} \right)^v \quad [9]$$

donde  $a$  es una constante y  $v$  es el llamado exponente de mojado. El valor del exponente de mojado determina el orden de la transición<sup>(10)</sup>: si  $v = 0.5$  la transición es de 1<sup>er</sup> orden causada por fuerzas de corto alcance y si  $v = 1.0$  ó  $1.5$  la transición es de 2<sup>o</sup> orden causada por fuerzas de corto o largo alcance respectivamente. De la ecuación [9]

$$\log \theta = \log a + v \log \left( \frac{C_M - C}{C_M} \right) \quad [10]$$

y, en principio, a partir de los valores experimentales de  $\theta$  vs  $C$  y  $C_M$  un ajuste de mínimos cuadrados permitiría el cálculo del exponente de mojado  $\nu$ . Sin embargo, dado que no es posible determinar con precisión el valor experimental de  $C_M$ , este procedimiento no es adecuado. Una alternativa consiste en re-escribir la ecuación [9] en la forma:

$$C = C_M - \left( \frac{C_M}{a^{1/\nu}} \right) \theta^{1/\nu} \quad [11]$$

y para los tres posibles valores de  $\nu$  realizar un ajuste de mínimos cuadrados con los datos experimentales de  $\theta^{1/\nu}$  vs  $C$  en la ecuación [11] y obtener  $C_M$  de la ordenada al origen y la constante  $a$  de la pendiente. La elección, entonces, del valor correcto de  $\nu$  se basa en a) la consistencia del valor obtenido para  $C_M$  con datos experimentales y b) la adherencia de éstos a la ecuación [10]. Utilizando los valores experimentales de  $\theta$  en el recuadro de la figura 18 (16 puntos con  $\theta < 13^\circ$  en la tabla 2) en la ecuación [11] se obtienen, para cada valor de  $\nu$ , los valores de  $C_M$  y  $a$  que se reportan en la tabla 3.

Tabla 3.-Valores de  $C_M$  y  $a$  en la ecuación (11) para  $\nu = 0.5$ ,  
1.0 y 1.5.

$\nu$	$C_M$	$a$
0.5	0.2723	91.57
1.0	0.2732	664.38
1.5	0.2739	4303.73

Utilizando los valores de  $C_M$  y  $a$  en la tabla 3 en la ecuación [10] se obtienen las representaciones de  $\log \theta$  vs  $\log (C_M - C/C_M)$  que se muestran en las figuras 21, 22 y 23. Para los valores de  $\nu = 0.5$  y 1.0 puede verse que las rectas dadas por la ecuación [10] ajustan adecuadamente los valores experimentales de  $\log \theta$  para ángulos bajos (los coeficientes de correlación son semejantes : 0.98 y 0.93 para  $\nu = 0.5$  y  $\nu = 1.0$  respectivamente). La figura 23 muestra que para  $\nu = 1.5$  la representación de los datos experimentales vía la ecuación [10] es menos adecuada (coeficiente de correlación de 0.89). Desde esta perspectiva no es posible definir si el valor correcto de  $\nu$  es 0.5 ó 1.0. Sin embargo, esta elección es sencilla al observar en la tabla 3 que para  $\nu = 1.0$  y 1.5 los valores de  $C_M$  calculados son mayores que la concentración máxima para la cuál fue posible observar gotas pendientes a concentraciones de etanol más allá de las que experimentalmente fueron obtenidas.

Esta situación queda claramente ilustrada en la figura 24 donde



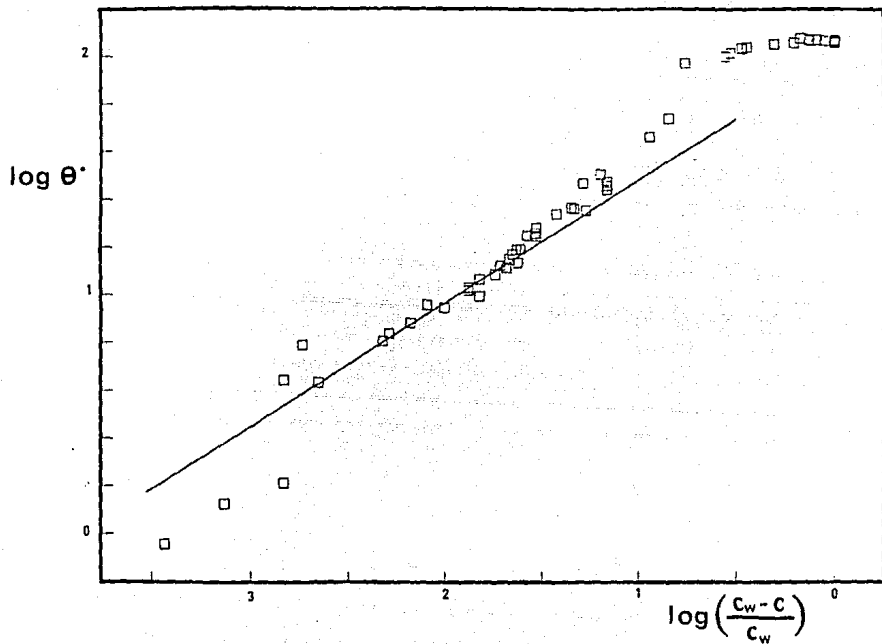


Fig. 21 Log  $\theta$  contra  $\log \left( \frac{C_M - C}{C_M} \right)$  para el caso  $\nu=0.5$ . La línea recta es la ecuación [10] con  $\nu=0.5$  y  $a=91.57$  (tabla 3).

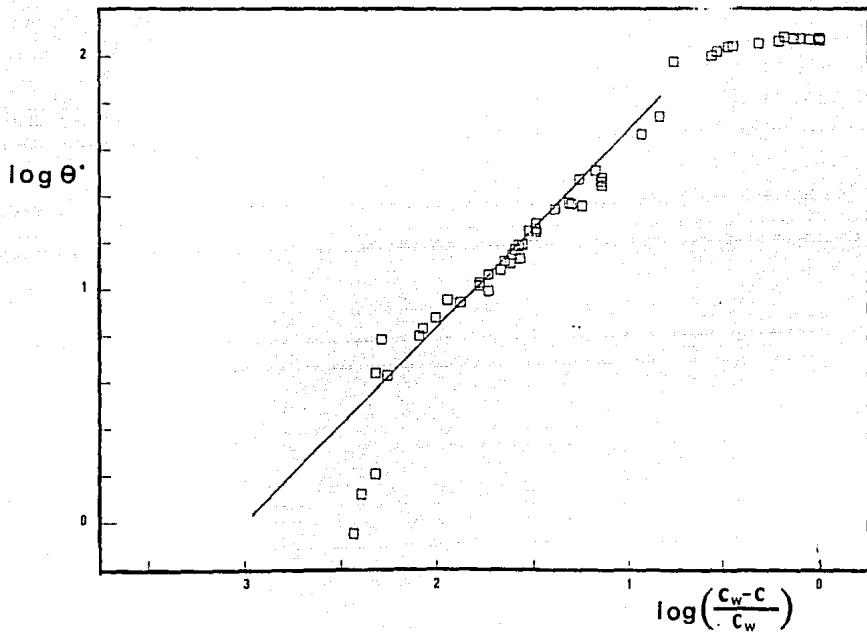


Fig. 22 Log  $\theta$  contra  $\log (C_M - C / C_M)$  para el caso  $\nu=1.0$ . La línea recta es la ecuación [10] con  $\nu=1.0$  y  $a=664.38$  (tabla 3).

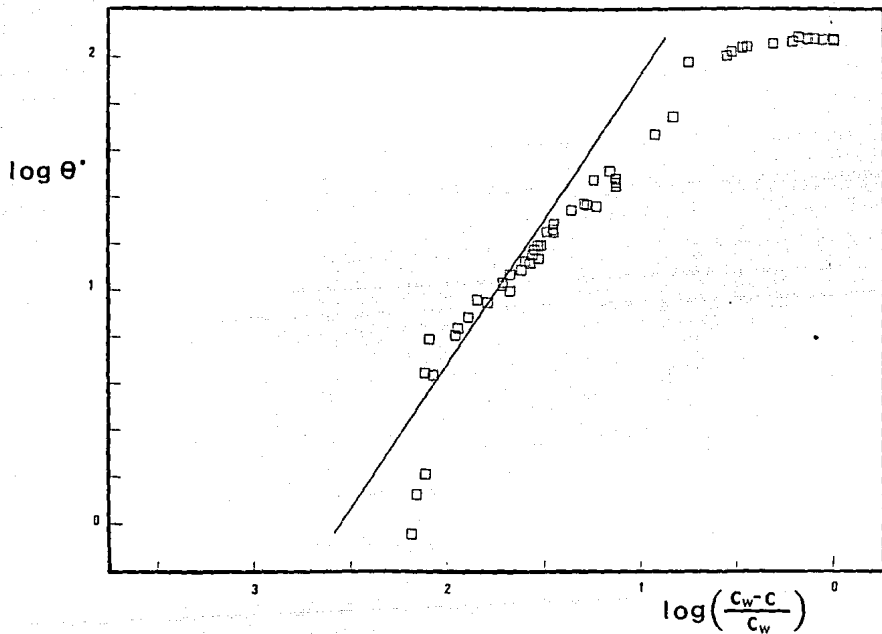


Fig. 23 Log  $\theta'$  contra  $\log\left(\frac{C_w - C}{C_w}\right)$  para el caso  $\nu = 1.5$ . La línea recta es la ecuación [10] con  $\nu = 1.5$  y  $a = 4303.73$  (tabla 3).

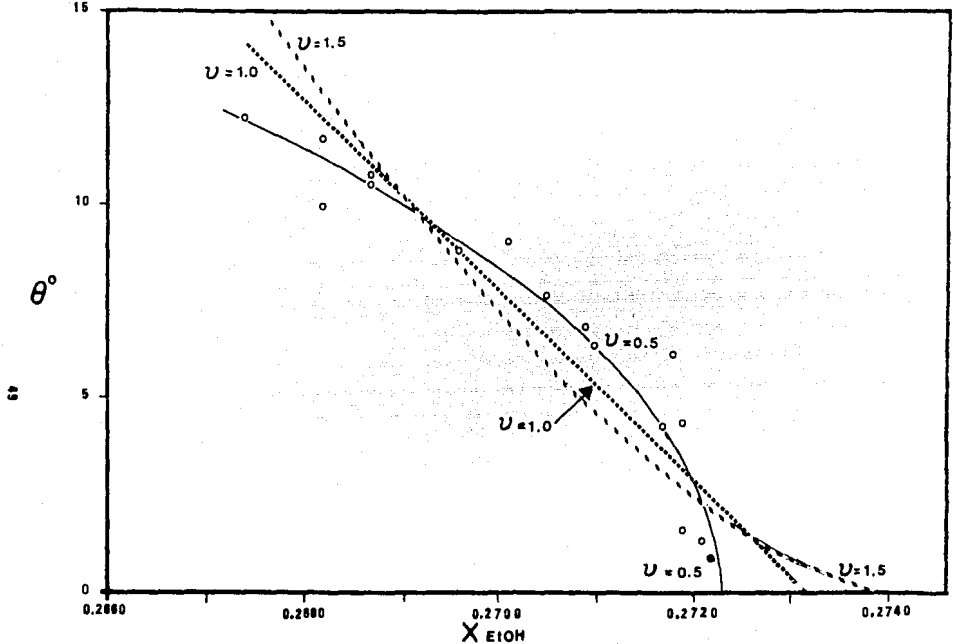


Fig. 24 Angulo de contacto contra fracción mol de etanol. Los valores experimentales ( $\circ$ ) son de la tabla 2; las curvas fueron calculadas con la ecuación [9] y los valores de la tabla 3.

utilizando los valores de la tabla 3 se grafican los ángulos de contacto obtenidos de la ecuación [9]. En esta figura se observa que para  $\nu = 0.5$  el valor de  $C_M$  (ver tabla 3) es sólo ligeramente mayor a la última concentración de etanol para la cual se observó una gota pendiente. Por lo tanto, el valor del exponente de mojado que es consistente con las observaciones experimentales es  $\nu = 0.5$  implicando que la transición de mojado parcial a total es de 1<sup>er</sup> orden causadas por fuerzas de corto alcance y que ésta ocurre a una concentración de etanol de  $0.2723 \pm 0.0001$  (tabla 3).

### 4.3 Comparación con otras transiciones de mojado

Como se discutió brevemente en la sección 2.2 del Capítulo II, el desconocimiento de los potenciales y energías de interacción intermolecular reales hace difícil poder decidir cuál de los modelos mecánico-estadísticos propuestos hasta el momento es el más adecuado para describir el fenómeno y la transición de mojado. Los sistemas compilados en la tabla I junto con el que se reporta en este trabajo indican que existe una variedad de comportamientos de mojado cuya descripción requiere de un conocimiento detallado de la estructura de las mezclas tanto en la superficie como en el bulto de la solución. Una observación general que con los pocos sistemas estudiados hasta el momento (tabla I y este trabajo) puede hacerse es que para aquellas mezclas donde en el bulto de la solución se presenta autoasociación vía puentes de Hidrógeno, la transición de mojado ha resultado ser de 1<sup>er</sup> orden. Este es el caso de las mezclas Perfluorometilciclohexano / Isopropanol<sup>(5)</sup>, Perfluorometilciclohexano/alcohol lineal<sup>(11)</sup> y Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol, donde los alcoholes se autoasocian en solución; en el caso de la mezcla Ciclohexano/Metanol/Agua<sup>(6,8)</sup> además de la autoasociación del metanol se presenta autoasociación de moléculas de agua y formación de complejos Metanol - Agua. En contraste, para la mezcla Acetonitrilo/Ciclohexano<sup>(7,10)</sup> donde el fenómeno de autoasociación no existe, la transición de mojado resultó de 2<sup>o</sup> orden. La sugerencia de que puede existir una relación entre la presencia de autoasociación y/o formación de complejos en el bulto de la solución y el comportamiento de mojado en la superficie merece ser

explorado. En el Capítulo V se propone la medición de ángulos de contacto para algunos sistemas que ayudarían a evaluar la validez de dicha sugerencia.

## CAPITULO V

### SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

1.-Con objeto de explorar si existe una relación entre la presencia de autoasociación en el bulto de la solución y el orden de la transición de mojado, se sugiere determinar los ángulos de contacto para una serie de sistemas ternarios del tipo Acetonitrilo/Ciclohexano/X a 25° C donde X es una substancia que puede o no autoasociarse. Además, la selección de X debe basarse en la disponibilidad del diagrama de fases del sistema ternario correspondiente. La tabla 4 muestra una selección de distintas X para las cuales, de manera preliminar, mediante mera observación visual se ha determinado la existencia de una transición de mojado. En esta tabla se observa que para algunos sistemas la transición es de mojado parcial a secado (ver figura 3). De realizarse la medición de ángulos de contacto para uno de estos sistemas, sería la primera ocasión en que una transición de este tipo se estudiase con detalle. La tabla 4 también proporciona las referencias bibliográficas donde se reportan los diagramas de fase.



Tabla 4.-Sistemas ternarios del tipo Acetonitrilo/Ciclohexano/X a 25°C para los cuales sería interesante determinar los ángulos de contacto y el orden de la transición de mojado.

X	Transición	Ref. <sup>a</sup>
Metanol	parcial a total	17
Propanol	parcial a secado	18
Isobutanol	parcial a secado	19
Benceno	parcial a secado	20
Tolueno	parcial a secado	20
Cloroformo	parcial a secado	21
Tetracloruro de Carbono	parcial a total	21
Acetona	parcial a secado	22
Metil Isobutil Cetona	parcial a secado	23

<sup>a</sup>En esta referencias se reporta el diagrama de fases a 25°C del sistema ternario correspondiente.

2.-En este trabajo se ha demostrado que la región de dos fases del sistema Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol a 25°C está dividida en dos zonas caracterizadas por regímenes de mojado diferentes (ver figura 20). Si una solución cuya composición global está dentro de la región de dos fases es sometida a agitación, el sistema puede considerarse una emulsión que, al suspender la agitación, llegará en un cierto tiempo  $t$  a la situación de equilibrio esquematizada en la figura 3; este tiempo  $t$  puede, entonces, considerarse una medida de la estabilidad de estas emulsiones "transitorias". El hecho de que para el sistema reportado en este trabajo la región de dos fases esté dividida en zonas de mojado parcial y mojado total, proporciona la posibilidad de estudiar si la manera en que las dos fases  $L_1$  y  $L_2$  se

mojan mutuamente tiene o no una influencia en la estabilidad de las emulsiones transitorias. Para ello, se sugiere determinar los tiempos de estabilidad  $t$  para las mezclas de composición global indicadas en la figura 25. Estas mezclas también permitirían comparar la estabilidad de emulsiones donde la fase dispersa y continua son intercambiadas (a vs b y c vs d) Experimentos preliminares, utilizando tiempos de agitación iguales, mostraron que existen diferencias significativas entre las estabilidades de cada una de las mezclas indicadas en la figura 25, siendo aquéllas colocadas en la zona de mojado total las que mostraron una mayor estabilidad. Es posible, entonces, que los experimentos que se sugieren permitan acceder a tener una mejor comprensión del comportamiento de emulsiones "reales". Es importante señalar que en los experimentos preliminares mencionados más arriba se agregó a las mezclas el colorante azul de metileno que, al ser selectivo a una de las dos fases, permite observar claramente el momento en que el sistema llega al equilibrio.

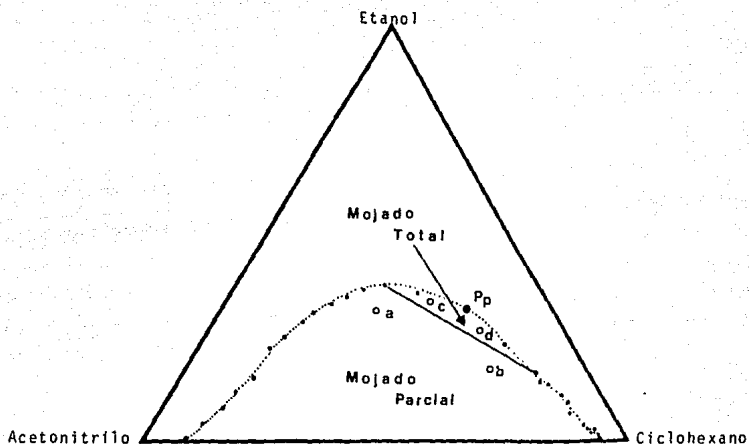


Fig. 25 Composiciones globales (a,b,c y d) en el sistema Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol a 25°C para los cuales se sugiere medir la estabilidad de las emulsiones transitorias formadas por agitación (ver texto).

## BIBLIOGRAFIA

1. Heady, R.B. y Cahn J.W.; *J. Chem. Phys.*, 58, [3], 896-910 (1973).
2. a) Dietrich, S., Wetting Phenomena en Phase Transition and Critical Phenomena., Vol. 12, Ed. Domb C. y Lebowitz J.L., Academic Press (1988); b) Davis H.T., Benner R. E., Scriven L.E. y Teletzke G.F., Statistical mechanics of adsorption and wetting transitions en Surfactants in Solution, Ed. Mittal K.L. y Bothorel P., Plenum Press (1986); c) Robledo A. *Ciencia* 35, 143-152, (1984).
3. Cahn, J.W.; *J.Chem. Phys.*, 66, 3667-72 (1977).
4. Atkins, P.W.; Físicoquímica; Ed. Fondo Educativo Interamericano, México (1985).
5. a) Moldover, M.R. y Schmidt, J.M.; *J. Chem. Phys.*, 79, 379-387 (1983); b) Moldover, M.R. y Schmidt, J.M, *Physica*, 12D, 351-359 (1984); c) Schmit, J.W. y Moldover, M.R., *J. Chem. Phys.*, 84, [1], 4563-4568 (1986).
6. Moldover, M.R. y Cahn, J.W.; *Science*, 207, 1073-1075 (1980).
7. Trejo Candelas L.M., Transición de superficie en el sistema Acetonitrilo-Ciclohexano, Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM (1987).
8. a) Kwon, O'D.; Beaglehole, D.; Webb, W.W.; Widom, B; Schmidt J.W.; Cahn, J.W.; Moldover M.R. y Stephenson, B. *Phys. Rev. Lett.* 48, 185-188 (1982). b) Beaglehole, D., *J. Phys. Chem.* 87, 4749- 4755 (1983).

9. a) Gracia, J.; Guerrero, C.; Lafes, J.G. y Robledo, A.; *J. Phys. Chem.*, 90, 1350-1353 (1986). b) F. Guzman y Schmidt, J.W., *J. Phys. Chem.* 91, [2], 263-264 (1987).
10. Trejo, L.M.; Gracia, J.; Varea, C. y Roberto, A.; *Europhys Letters*, 7, [6], 537-542 (1988).
11. Schmidt, J.W., *J. Coll. Int. Science*, 122, [2], 575-582 (1987-1988).
12. Tarazona P., Telo da Gama M.M. y Evans R; *Mol. Phys.* 49, 283-300 (1983).
13. Costas, M.E., Varea, C. y Robledo A.; *Phys. Rev. Lett.* 51, [26], 2394-97 (1985).
14. Nagata, I.; *Fluid Phase Equilibria*, 26, 59-68 (1986).
15. Vogel, A.I.; A textbook of Practical Organic Chemistry 3a. Ed., Logman N.Y. (1972).
16. a) Perrin, D.D., Amarengo, L.F. y Perrin, R.D. Purification of Laboratory Chemicals, 2a Ed., Pergamon Press Ltd. (1980); b) Vogel, A. Textbook of Practical Organic Chemistry, 4 a. Ed., Logman N.Y. (1978).
17. Nagata, I., *Thermochimica Acta*, 114, 227-238 (1987).
18. Nagata, I., *Thermochimica Acta*, 119, [2], 357-368 (1987).
19. Nagata, I., *Thermochimica Acta*, 127, 109-118 (1988).
20. Nagata, I. y Ohya T.; *J. Chem. Eng. Data*, 28, 256-259 (1983).
21. Nagata, I.; *Thermochimica Acta*, 47, [2], 225-233 (1981).
22. Nagata, I., *J. Chem. Eng. Data*, 31, [1], 70-74 (1986).
23. Lab. Termofísica, datos sin publicar.