



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TRANSICIÓN DE MOJADO PARA MEZCLAS
MeOH + N-alcenos

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

ERNESTO CARRILLO NAVA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1994





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	Dr. AUSTER VALDERRAMA CANO
VOCAL	Dr. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASIN
SECRETARIO	Dra. MARIA EUGENIA COSTAS BASIN
1er. SUPLENTE	Dr. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA
2do. SUPLENTE	M. en C. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.

Departamento de Física y Química Teórica.

División de Ciencias Básicas.

Facultad de Química, U. N. A. M.

ASESOR:

Dr. Miguel Antonio Costas Basin.

SUSTENTANTE:

Ernesto Carrillo Nava.

A aquellas personas que han ocupado un lugar importante en la historia personal del que escribe estas líneas y que se inició hace ya algún tiempo va dedicado este trabajo.

A Guillermo y Eva, por su invaluable apoyo en todas las decisiones que he tomado, sean estas correctas o erróneas. Por estar ahí, simplemente en el momento adecuado.

A Iván por ser quien es y por ponerle aquel ingrediente especial a mi vida.

A aquel grupo de Químicos 89, que me incorporó a aquella historia llena de todo tipo de situaciones y emociones inolvidables, a los cuales ofrezco mi perpetua amistad: Estrella, Paty, Xochitl, Bernardo, Hugo, Julio, Rubén y Toño.

A Yamilet, por adicionarle una capítulo especial a esta singular historia.

A aquella institución que no solo es un espacio físico en el cual me he desenvuelto; aprendido y descubierto aquello llamado química; sino que también me ha brindado la oportunidad de conocerme a mi mismo y a mi gente: UNAM.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Miguel Costas Basin por haber invitado a aquel alumno de 2do. semestre a pesar de sus continuas indecisiones a conocer aquel fascinante campo de la ciencia: La Fisicoquímica

A la M. en C. Silvia Pérez Casas, por el apoyo tanto logístico como moral que me a brindado desde que llegue al laboratorio de Termofísica.

Al M. en C. Luis Miguel Trejo Candelas, por su valiosa contribución no solo en la realización de este trabajo, sino también por su desinteresado e inesperado apoyo en cualquier actividad realizada en el laboratorio.

...the reduction of the citizen to an object of propaganda, private and public, is one of the greatest dangers to democracy. A prevalent notion is that the great mass of people cannot understand and cannot form an independent judgment upon any matter; they cannot be educated, in the sense of developing their intellectual powers, but they can be bamboozled. The reiteration of slogans, the distortion of the news, the great storm of propaganda that beats upon the citizen 24 hours a day all his life long mean either that democracy must fall a prey to the loudest and most persistent propagandists or that people must save themselves by strengthening their minds so that they can appraise the issues for themselves

Robert M. Hutchins

INDICE

	pagina
CAPITULO I. Introducción.	1
CAPITULO II Antecedentes.	4
A.- ¿Qué es el fenómeno de mojado?	4
B.- Transición de mojado.	7
C.- Modelos teóricos.	10
D.- Elección de las mezclas a estudiar.	14
CAPITULO III Desarrollo Experimental.	15
A.- Reactivos.	15
B.- Preparación de las muestras y descripción del equipo.	17
C.- Determinación de la temperatura de mojado y de la temperatura crítica	19
D.- Determinación de la tensión superficial.	20
E.- Determinación de la tensión interfacial.	25
F.- Determinación de las densidades.	33

CAPITULO IV Resultados y Discusiones.	34
CAPITULO V Sugerencias para trabajo futuro.	44
APENDICE I	45
APENDICE II	46
BIBLIOGRAFIA	47

CAPITULO IV Resultados y Discusiones.	34
CAPITULO V Sugerencias para trabajo futuro.	44
APENDICE I	45
APENDICE II	46
BIBLIOGRAFIA	47

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

A pesar de que Laplace desarrolló la teoría molecular de la tensión superficial a principios del siglo XIX, y que en 1805 Thomas Young relacionó el ángulo de contacto de un líquido con un sólido a las tensiones superficiales correspondientes a las interfases sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas; y pudo dar una explicación congruente al comportamiento de mojado y no mojado de las superficies sólidas con los líquidos (1), durante mucho tiempo, se siguió pensando que las transiciones o cambios de fase eran un comportamiento que se daba exclusivamente en el seno de la solución ya sea gaseosa, líquida o sólida y mono o multicomponente. Sin embargo, en 1977 Cahn (2) propuso la posible existencia de transiciones de fase en la región interfacial de un sistema donde coexistan tres fases fluidas, es decir a temperaturas menores a la temperatura crítica, mediante el tratamiento del problema utilizando los mismos conceptos termodinámicos empleados para describir las transiciones primeramente mencionadas y que se denominan de bullo, como son la fusión, ebullición, etc..

A partir de 1980 en que Moldover y Cahn (3) presentan pruebas experimentales en las que se observa por primera vez la transición de mojado, se inicia una búsqueda sistemática de sistemas que presenten dicha transición. De igual manera, surge un gran interés por establecer modelos mecánico estadísticos que expliquen a un nivel fundamental al mismo fenómeno. Sin embargo, el número de sistemas donde se reporta la transición de mojado es muy limitado; hasta el momento solamente se han reportado 1 sistema cuaternario, ocho sistemas ternarios y 15 sistemas binarios, los cuales se muestran en la tabla siguiente.

Sistemas	Referencia
Agua/Etanol/Benceno/Sulfato de amonio	4
Ciclohexano/Metanol/Agua	3, 5, 6
Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol	7
Agua/Octano/Dietilen glicol monopentil eter	8
Agua/Octano/Trietilen glicol monohexil eter	8

Agua/Octano/Tetraetilen glicol monoctil eter	8
Agua/Tetradecano/Dietilen glicol monohexil eter	9
Agua/Hexadecano/Dietilen glicol monohexil eter	9
Agua/Octadecano/Dietilen glicol monohexil eter	9
Perfluorometilciclohexano/Metilciclohexano	5
Perfluorometilciclohexano/Isopropanol	10
Perfluorometilciclohexano/Metanol	11
Perfluorometilciclohexano/Etanol	11
Perfluorometilciclohexano/Propanol	11
Perfluorometilciclohexano/Butanol	11
Perfluorometilciclohexano/Hexano	11
Ciclohexano/Acetonitrilo	12, 13
Metanol/Hexano	Este trabajo
Metanol/Heptano	"
Metanol/Octano	"
Metanol/Nonano	"
Metanol/Decano	"
Metanol/Undecano	"
Metanol/Dodecano	"

Dentro del Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la U. N. A. M., existe un grupo que estudia el fenómeno de mojado tanto teóricamente como experimentalmente. Por varios años, el grupo teórico ha desarrollado modelos para explicar este fenómeno y recientemente, el Doctor Vicente Talanquer, presentó un modelo sencillo (15, 16, 17), que es capaz de reproducir cualitativamente las características esenciales del fenómeno de mojado y que, además, produce un conjunto de predicciones que no han sido corroboradas experimentalmente. El objetivo fundamental de este trabajo es el de comprobar experimentalmente una de estas predicciones teóricas.

El siguiente trabajo se ha dividido en 4 capítulos. En el capítulo II se exponen las generalidades sobre el fenómeno de mojado, las formas de medición de dicho fenómeno, la transición de mojado, y el modelo teórico, algunas de cuyas predicciones el presente trabajo puso a prueba. En el capítulo III se presenta detalladamente la metodología empleada, los reactivos empleados y las técnicas experimentales utilizadas para llevar a cabo las mediciones. En el

capítulo IV se presentan y analizan los resultados obtenidos y se comparan con las predicciones del modelo teórico. En el capítulo IV se proponen posibles proyectos a futuro que surgen del presente trabajo

CAPITULO II

ANTECEDENTES

A.- ¿QUE ES EL 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 de mojado cada uno de los cuales tiene asociado un ángulo de contacto θ . Cuando el ángulo de contacto es cero nos referimos a un régimen de mojado total o perfecto; cuando es de 180° 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.

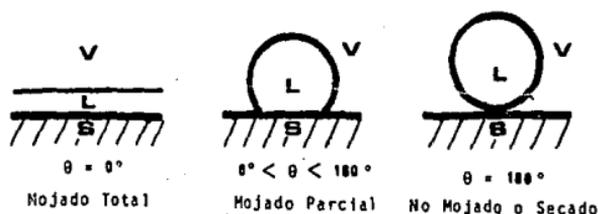


Figura 1. Regímenes de mojado para un sistema sólido (S) - líquido (L) - vapor (V) en equilibrio

El ángulo de contacto está determinado por el balance de las tres tensiones interfaciales (γ) asociadas con cada una de las intercaras presentes, como se muestra en la figura 2.

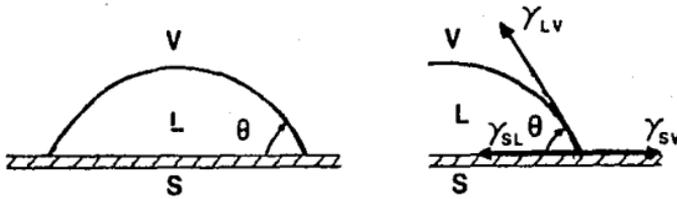


Figura 2. Tensiones interfaciales involucradas y el ángulo de contacto que forman para un sistema S - L - V.

Realizando un balance de fuerzas sobre el eje a lo largo de la superficie sólida, el ángulo de contacto θ está dado por (2, 18)

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

donde, para la última ecuación (conocida como la ecuación de Young (1)) se tiene que cumplir la siguiente condición

$$\gamma_{lv} \geq |\gamma_{sv} - \gamma_{sl}|.$$

Cuando la igualdad se cumple, $\theta = 0^\circ$ ó 180° lo que implica que ya sea L ó V están mojando completamente a S. Cuando la desigualdad se cumple, θ toma valores entre 0° y 180° , por lo que el sistema se encontrará en un régimen de mojado parcial.

El fenómeno de mojado puede presentarse también en sistemas conformados por dos o más líquidos en equilibrio con su vapor (2, 18, 19). Para que el fenómeno se presente es necesario que los líquidos sean parcialmente miscibles entre sí y que además sus densidades sean muy parecidas. En el caso de una mezcla binaria, los regímenes de mojado que se observan, se muestran

esquemáticamente en la figura 3, en donde L_1 denota a la fase rica en el componente 1, L_2 denota a la fase rica en el componente 2 y V al vapor.

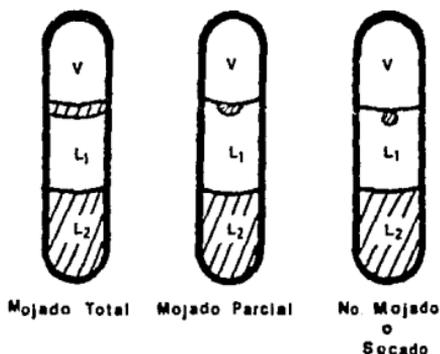


Figura 3. Regímenes de mojado para un sistema $L_1 - L_2 - V$.

Como se puede observar, una pequeña gota del componente más denso (L_2) se introduce en la interfase entre el líquido menos denso (L_1) y el vapor. Las tensiones asociadas en este caso con la gota pendiente se muestran en la figura 4.

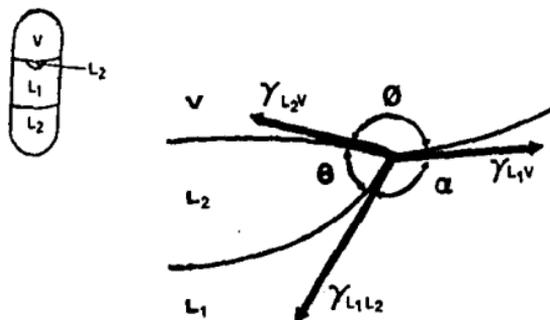


Figura 4. Tensiones interfaciales involucradas en un sistema $L_1 - L_2 - V$.

A estas tensiones se encuentran asociados los ángulos θ , α y ϕ . Los cuales junto con las tensiones cumplen la ley de los senos (2), i.e.

$$\frac{\gamma_{L,V}}{\text{sen}\alpha} = \frac{\gamma_{L,L_2}}{\text{sen}\phi} = \frac{\gamma_{L,V}}{\text{sen}\theta}$$

Ahora bien, dicha relación solo se cumple si se satisfacen las siguientes condiciones:

$$\gamma_{L,V} \leq \gamma_{L,L_2} + \gamma_{L,V}$$

$$\gamma_{L,L_2} \leq \gamma_{L,V} + \gamma_{L,V}$$

$$\gamma_{L,V} \leq \gamma_{L,L_2} + \gamma_{L,V}$$

En el caso en que todas las desigualdades anteriores se cumplan, el sistema presentará un régimen de mojado parcial. En el caso de que la última igualdad se cumpla, es posible demostrar que $\theta = 0^\circ$ (7) de manera que el sistema presentará un régimen de mojado total.

B.- TRANSICIÓN DE MOJADO

Se ha observado que en algunos sistemas es posible pasar de un régimen de mojado parcial a total o no mojado. El tránsito de un régimen de mojado parcial a un régimen de mojado total se le conoce como transición de mojado. La temperatura a la cual se presenta la transición se le denomina temperatura de mojado (T_m), de manera que en la región de tres fases se presentan a su vez dos regiones caracterizadas por regímenes de mojado distintos; la T_m resulta ser menor o igual a la temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS), como se muestra en la figura 5. Existen varias maneras de lograr dicha transición en sistemas binarios. La más común consiste en mantener la composición del sistema constante e ir variando la temperatura; otra manera es adicionar a diversas composiciones una sal inorgánica (4). Para sistemas ternarios es

también posible lograr la transición de mojado a temperatura constante al ir variando la composición del sistema.

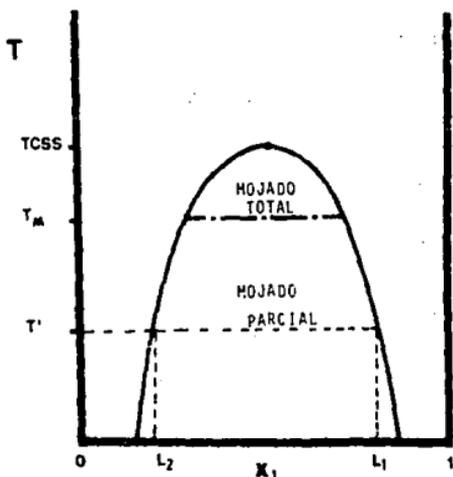


Figura 5. Diagrama de fase para un sistema binario que presenta transición de mojado.

Debido a que la tensión interfacial depende de la temperatura, la variación de esta última determinará la existencia de la transición de mojado. La figura 6 muestra la dependencia de γ_{L_1V} , γ_{L_2V} , $\gamma_{L_1L_2}$ y $\gamma_{L_2V} + \gamma_{L_1L_2}$ con temperatura.

Como se observa, a bajas temperaturas se cumple la desigualdad:

$$\gamma_{L,V} < \gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_2V}$$

por lo que el sistema se encontrará en un régimen de mojado parcial. Sin embargo al aumentar la temperatura existe un punto (temperatura de mojado) en el cual la igualdad se cumple, i.e.

$$\gamma_{L,V} = \gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_2V}$$

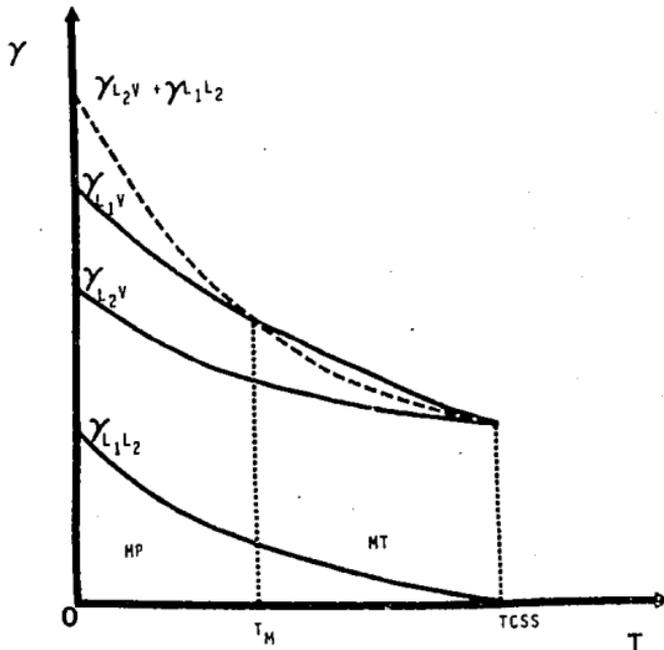


Figura 6. Variación de las tensiones interfaciales involucradas con la temperatura.

de manera que $\theta = 0^\circ$, es decir, el sistema sufre la transición de mojado. A temperaturas mayores a T_M , la condición que se cumple es

$$\gamma_{L_1V} > \gamma_{L_2V} + \gamma_{L_1L_2}$$

de manera que el sistema se encuentra en un régimen de mojado total.

Todos los estados de equilibrio de los sistemas son aquellos que poseen la menor energía libre, en este caso, los que poseen la menor tensión interfacial. Haciendo referencia a la figura 6, de la exposición anterior, se observa que a $T < T_M$ el estado que posee menor energía corresponde a la situación en que L_1 está en contacto con V, y en el caso en que $T > T_M$, el estado de equilibrio corresponde a aquél en que L_2 se encuentra en contacto con V. De manera que el

estado de equilibrio en todo el intervalo de temperatura corresponde a aquel en que el sistema viaja a lo largo de la curva γ_{L_1V} a $T < T_m$ y a lo largo de la curva $\gamma_{L_2V} + \gamma_{L_1L_2}$ a $T > T_m$. Dado que la variación de tensión con temperatura a lo largo de las condiciones de equilibrio, es análoga a representar la variación de la energía libre con temperatura, la discontinuidad en su primera derivada en $T = T_m$, la transición de mojado es una transición de 1er orden. Sin embargo, está situación no es única, ya que la curva γ_{L_1V} se puede unir tangencialmente a la curva $\gamma_{L_1V} + \gamma_{L_1L_2}$ en un punto $T = T_m$; por lo que la primera derivada a lo largo de esta curva no presentará discontinuidad alguna, y la transición de mojado será una transición de 2do orden (20, 21, 22).

Las tensiones superficiales pueden ser obtenidas por varios métodos, los cuales se pueden revisar en el libro de Adamson (23). En particular, las mediciones de la tensión superficial e interfacial, nos permiten detectar la transición de mojado parcial a mojado total a través de las variaciones del ángulo de contacto. Además de la medición de las tensiones interfaciales involucradas en el sistema, existen otras propiedades de estos sistemas, que pueden ser estudiadas, y a partir éstas es posible detectar la transición de mojado. En la referencia 24, se encuentran descritas varias técnicas empleadas en el estudio de la transición de mojado.

C.- MODELOS TEÓRICOS.

En general, el estudio teórico requiere de la construcción de diagramas de fase; sin embargo, la construcción de diagramas de fase de sistemas multicomponentes resulta complicado debido a la existencia de varios parámetros de interacción. En 1970, Scott y van Konynenburg construyen el diagrama de fase global de una mezcla binaria, calculando el comportamiento de la coexistencia de fases en función de variables tales como la presión, temperatura y la concentración, basándose en el modelo de van der Waals. Uno de los resultados más importantes de este trabajo fue el de convertirse en el punto de partida para el estudio del comportamiento termodinámico de la mezcla binaria, incluyendo sus propiedades superficiales (17). Costas, Varea y Robledo (25) proponen en 1983 un modelo continuo que produce un diagrama de fases global de mojado obtenido a partir del estudio de las propiedades interfaciales como una función de los potenciales de interacción en condiciones de coexistencia de tres

fases. A partir de su modelo, obtuvieron diagramas de fase que los proveyeron de información respecto al valor de los potenciales químicos y de las densidades en cada uno de los puntos de coexistencia, de manera que pudieron construir los perfiles de concentración como una función de la posición y a partir de ellos calcular las tensiones interfaciales involucradas en cada uno de los estados de equilibrio. De esta forma las propiedades de mojado, y la identificación de zonas de mojado resultan ser funciones de parámetros de interacción entre las partículas que conforman a la mezcla. Otro modelo digno de mención en este contexto es el de Dietrich y Schick (17) quienes estudiaron las propiedades de mojado de la mezcla binaria considerando que la concentración de cada una de las especies se mantiene constante hasta la interfase, a esta consideración se le llama aproximación de escalón. A partir de dicha consideración han identificado las diferentes posibilidades de mojado en el espacio de energía que le corresponde al modelo. Dependiendo del alcance de los parámetros de las interacciones que se tomen en cuenta, es decir de largo, mediano o corto alcance para construir el modelo que represente el fenómeno de mojado sobre la superficie de una pared inerte en contacto con dos fases fluidas, es posible observar ya sea transiciones de 1er o 2do orden (1, 15, 16, 17). Así, el modelo de Costas, Varea y Robledo muestra principalmente transiciones de mojado de primer orden y solo presenta de 2do orden en situaciones extremas, por ejemplo, cuando uno de los parámetros de interacción tiende al infinito.

En 1992 Talanquer *et al.* (15, 16, 17) utilizaron un modelo discreto (Ising espín 3/2) para mezclas binarias, considerando la existencia de sitios vacíos en una malla regular. Al construir el diagrama de fases, debido a que considera que el sistema posee interfases fluidas, se requiere considerar un grado más de libertad para poder describir a la mezcla. De hecho, este modelo es muy parecido al reportado por Costas *et al.* (25), pero en su versión discreta. Para determinar las tensiones de las interfases presentes y poder estudiar la naturaleza y orden de las transiciones de mojado existentes a partir de los diagramas de fase, fué necesario identificar una línea de puntos triples a lo largo de un intervalo de temperatura y poder así generar los perfiles de composición del sistema. Es de esperarse que al realizar comparaciones con resultados experimentales de mezclas binarias, existirán limitaciones en el modelo, ya que sólo se consideran interacciones de corto alcance, cosa que en la realidad no ocurre.

De entre varias predicciones interesantes de este modelo, destacan las que se refieren a la evolución de las temperaturas críticas (TCSS) y de mojado

(T_m) asociadas la mezcla binaria de un componente con una familia de compuestos: *i*) en la que conforme aumenta la temperatura crítica, la temperatura de mojado disminuye para una misma familia (figura 7a), *ii*) en la que al aumentar la temperatura crítica, la temperatura de mojado también se incrementa (figura 7b), y *iii*) en la que conforme se incrementa la temperatura crítica, la temperatura de mojado aumenta para algunos miembros de la familia mientras que para otros miembros de la misma familia esta temperatura disminuye (figura 7c). En las figuras 7a a la 7c el parámetro b' esta dado por

$$b' = \frac{\gamma_{L_2V}}{\gamma_{L_1V} + \gamma_{L_2V} + \gamma_{L_1L_2}}$$

donde γ_{L_1V} y $\gamma_{L_1L_2}$ son respectivamente las tensiones líquido - vapor e interfacial líquido - líquido. Como tal, b' varía a lo largo del conjunto de mezclas de un compuesto con una familia de compuestos.

Los comportamientos *i*) y *ii*) ya han sido observados experimentalmente para las mezclas de C_7F_{14} + n-alcoholes (metanol a hexanol) y agua + n-alcanos (hexano a hexadecano) respectivamente. Sin embargo, el comportamiento *iii*) de la figura 7c no ha sido reportado. El objetivo principal de esta tesis es, precisamente, el de corroborar esta predicción. Dado que el modelo de Talanquer *et al.* es un modelo de campo medio que, además, solo considera interacciones de corto alcance, *i*) la comparación experimento - teoría solo puede ser cualitativa, *ii*) las predicciones del modelo respecto al orden de la transición (líneas punteadas en figuras 7) son muy poco confiables y *iii*) el hecho de encontrar un conjunto de mezclas que siguen el comportamiento de la figura 7c no valida de manera definitiva el modelo pero sí señala que éste debe contar con algunos de los elementos básicos para dar una descripción más completa del fenómeno de mojado.

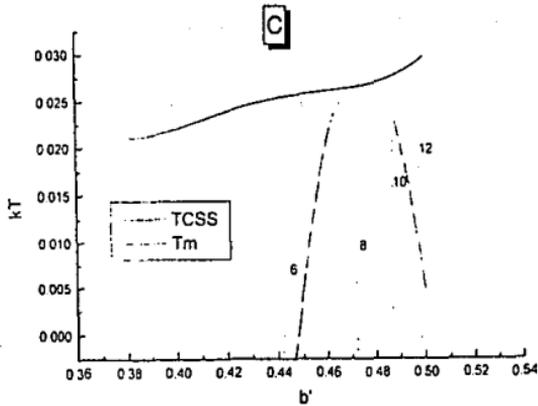
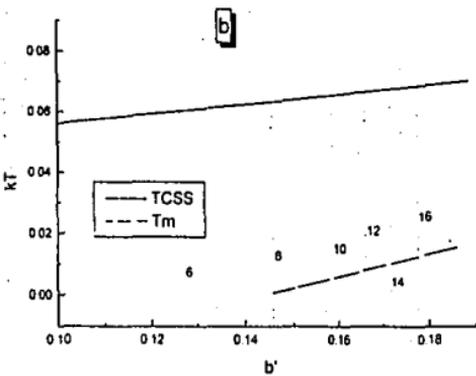
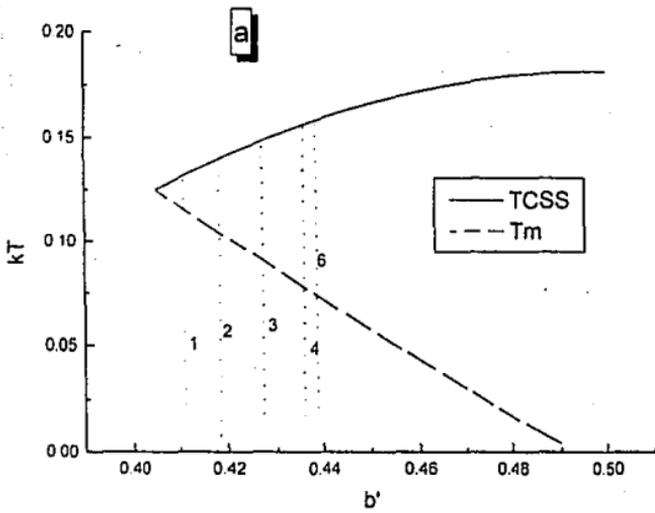


Figura 7. Predicciones sobre el fenómeno de mojado presentadas por Talanquer et al..

D.- ELECCION DE LAS MEZCLAS A ESTUDIAR.

Existen dos requisitos, uno experimental y uno teórico, que las mezclas a estudiar deben de cumplir. El experimental se refiere a que el intervalo de temperaturas en el cual se encuentran las TCSS y las T_m de las mezclas sean accesibles a los equipos con los que se cuenta en el laboratorio de Termofísica. El teórico, se refiere a que la predicción mostrada en la figura 7c, ocurre cuando para un conjunto de mezclas binarias $A + B_i$, donde B_i es un miembro de una familia de compuestos, la tensión líquido - vapor de A se encuentre entre las tensiones líquido - vapor de los miembros menores y mayores de la familia B_j

Tomando en cuenta estos requisitos, se eligió trabajar con la serie de mezclas metanol + n-alcanos ya que: *i*) presentan una TCSS mínima de 12 °C (para el hexano) y una TCSS máxima de alrededor de los 120 °C (para el dodecano), de manera que el intervalo de temperatura es tal que es posible trabajar sin muchas complicaciones de tipo técnico (26, 27), *ii*) el valor de la tensión superficial del MeOH (22.15 dina/cm) se encuentra dentro del rango de las tensiones superficiales de los n-alcanos empleados (que van de 17.91 dina/cm para el hexano a 24.91 dina/cm para el dodecano) en este estudio (28), *iii*) se encontró reportado que las mezclas MeOH con n-hexano, n-octano, n-decano y n-dodecano presentaban mojado parcial a 25 °C (29) y por tanto es probable que logre observarse una transición de mojado y *iv*) el uso de los alcanos lineales permite utilizar alcanos "fraccionarios", por ejemplo el alcano con $n = 6.5 = \frac{1}{2}(6 + 7)$ y bajo la suposición de estados correspondientes, lograr obtener una mejor ampliación en el intervalo de valores posibles de la variable b' en la figura 7c. A pesar de que existen varios sistemas que cumplen con la segunda condición, la primera consideración fue determinante en la elección del sistema a estudiar.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

A.- REACTIVOS.

Metanol. (Alcohol metílico, Carbinol).

Substancia líquida a temperatura ambiente, de fórmula CH_3OH , masa molar 32.04 g/mol, p. eb. = 64.7 °C, p. f. = -97.8 °C y densidad a 25 °C de 0.7866 g/cm³. Es muy flamable y tóxico (30).

El metanol empleado es de la marca Merck con una pureza máxima del 99.7%. Sin embargo se realizó un análisis mediante una cromatografía gas-líquido, empleando un equipo HP 5890 con detector de ionización de flama (DIF) y columna carbowax y fase móvil He, reportándose una pureza del 99.88%. Además se realizó una titulación para determinar la cantidad de agua presente, empleando para ello un titulador Karl Fischer marca Metrohm modelo 701 KF Titrino.

n-hexano.

Substancia líquida a temperatura ambiente, de fórmula C_6H_{14} , masa molar 86.17 g/mol, p. eb. = 69 °C, solidifica de -95 a -100 °C y tiene una densidad a 25 °C de 0.67721 g/cm³. Es incoloro, muy volátil y tóxico (30).

El hexano empleado es de la marca Aldrich, con una pureza reportada por el fabricante del 99+%.

n-heptano.

Substancia líquida a temperatura ambiente, de fórmula C_7H_{16} , masa molar 100.2 g/mol, p. eb. = 98.4 °C, p. f. = -90.7 °C y densidad a 25 °C de 0.70051 g/cm³. Es incoloro, muy volátil y tóxico (30).

El heptano empleado es de la marca Aldrich, con una pureza reportada por el fabricante del 99%.

n-octano.

Substancia líquida a temperatura ambiente, de fórmula C_8H_{18} , masa molar 114.22 g/mol, p. eb. = 125.6 °C, p. f. = -56.8 °C y densidad a 25 °C de 0.71855 g/cm³. Es incoloro, volátil y tóxico (30).

El octano empleado es de la marca Aldrich, con una pureza reportada por el fabricante del 99+%.

n-nonano.

Substancia líquida a temperatura ambiente, de fórmula C_9H_{20} , masa molar 128.29 g/mol, p. eb. = 150.7 °C, p. f. = -53.7 °C y densidad a 25 °C de 0.73251 g/cm³. Es incoloro, volátil y tóxico (30).

El nonano empleado es de la marca Aldrich, con una pureza reportada por el fabricante del 99%.

n-decano.

Substancia líquida a temperatura ambiente, de fórmula $C_{10}H_{22}$, masa molar 142.32 g/mol, p. eb. = 174.1 °C, p. f. = -29.7 °C y densidad a 25 °C de 0.7451 g/cm³. Es incoloro y tóxico (30).

El decano empleado es de la marca Aldrich, con una pureza reportada por el fabricante del 99+%.

n-undecano.

Substancia líquida a temperatura ambiente, de fórmula $C_{11}H_{24}$, masa molar 156.35 g/mol, p. eb. = 195.6 °C, p. f. = -26 °C y densidad a 25 °C de 0.75406 g/cm³. Es incoloro y tóxico. (30)

El undecano empleado es de la marca Aldrich, con una pureza reportada por el fabricante del 99+%.

n-dodecano.

Substancia líquida a temperatura ambiente, de fórmula $C_{12}H_{26}$, masa molar 170.34 g/mol, p. eb. 215 - 217 °C, p. f. = -12 °C y densidad a 25 °C de 0.76226 g/cm³. Incoloro y tóxico (30).

El dodecano empleado es de la marca Aldrich, con una pureza reportada por el fabricante del 99%.

B.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS Y DESCRIPCION DEL EQUIPO.

Las muestras fueron preparadas a la composición crítica para cada sistema mediante el método de pesada empleando para ello una balanza analítica marca Mettler modelo AT-250 con precisión de ± 0.0001 g. Estas composiciones críticas fueron obtenidas de la literatura (27) para el caso de algunas mezclas; a partir de dichos datos (Apéndice I), se construyó una gráfica (figura 8). Dado que el comportamiento observado puede ser reproducido empíricamente por un polinomio, con la siguiente forma

$$x_c = .387 + 5.482(nC_n) + 11.547(nC_n)^2$$

donde x_c representa a la composición crítica y nC_n es el número de átomos de carbono del alcano, es posible entonces obtener las composiciones críticas de mezclas no reportadas como sucede con las mezclas que poseen alcanos fraccionarios, mediante la interpolación de los datos.

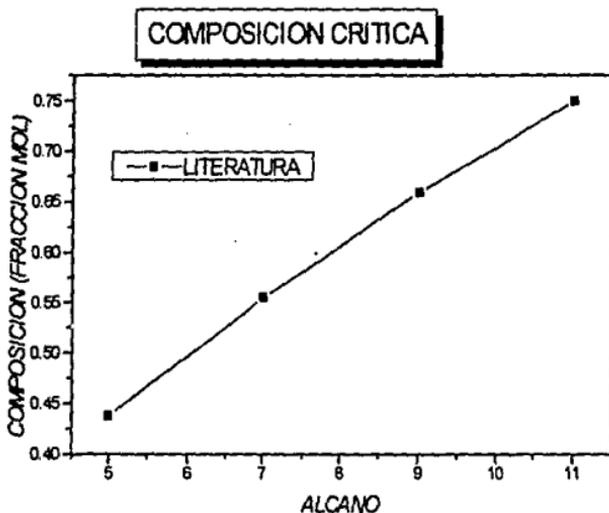


Figura 8. Variación de la composición crítica con la longitud del alcano.

Para el caso de los alcanos fraccionarios, éstos fueron preparados mezclando cantidades calculadas en fracción mol de un alcano determinado con el alcano siguiente en tamaño, e.g. Si se desea preparar el alcano 9.25, es necesario mezclar en fracción mol .75 de nonano y .25 en fracción mol de decano; en el caso del alcano 9.5 se tienen que mezclar cantidades equivalentes en fracción mol, es decir .5 fracción mol tanto de nonano como de decano. Las mezclas fueron preparadas en una celda de vidrio Pyrex que se muestra en la figura 9.

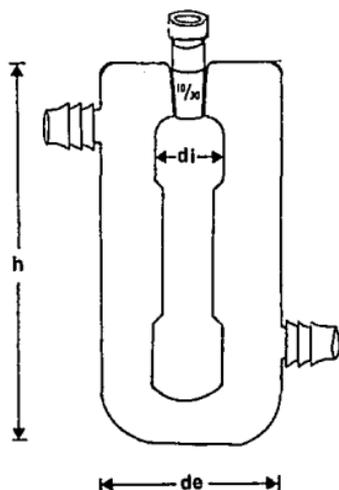


Figura 9. Celda empleada para la determinación de TCSS y de T_m

Como se observa, esta celda tiene forma cilíndrica con una base semiesférica, cuello esmeritado 10/30 y con una camisa con entradas en la parte lateral tanto inferior como superior, de manera que permite su termostatación mediante la circulación de un líquido (agua o aceite mineral para temperaturas superiores a la de ebullición del agua). La celda posee un tapón de vidrio Pyrex el cual es fijado a la celda empleando bandas elásticas para evitar la pérdida de material por evaporación durante la realización del experimento.

C.- DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE MOJADO Y DE LA TEMPERATURA CRITICA.

Al inicio de las mediciones la celda fue limpiada sumergiéndola en mezcla crómica (H_2SO_4 concentrado + $Na_2Cr_2O_7$ + H_2O) durante un día. Después fué enjuagada repetidamente con agua destilada y finalmente colocada en un estufa para evaporar el agua. Entre cada medición la celda fue limpiada con acetona y colocada en una estufa para secarla, ya que la presencia de residuos de las mediciones anteriores modifican tanto los componentes de la mezcla y como es de esperarse, la composición de la muestra.

Una vez que fué preparada una muestra, la celda se conectó a un baño refrigerado con circulador marca Haake modelo D8-GH que permite mantener la temperatura con una precisión de $\pm .02$ °C. Todas las mediciones se iniciaron a la temperatura de 25 °C; a partir de ésta, se fue incrementando en intervalos de 5 °C. En cada temperatura seleccionada se agitó vigorosamente la mezcla mediante un magneto colocado dentro de la celda antes de preparar la muestra, el cual es accionado mediante un agitador magnético Cole Parmer spinmaster modelo 4802. Una vez que se ha agitado la mezcla durante el lapso de 3 minutos, se deja reposar la muestra al menos 15 minutos para asegurar que la mezcla alcance el equilibrio entre las fases presentes (la rica en metanol (L_2), en el alcano (L_1) y el vapor) a la temperatura seleccionada. Una vez transcurrido este tiempo se observó la gota formada en la intercara $L_1 - V$ a través de la zona en la celda donde esta posee paredes planas y, el ángulo de contacto fue estimado burdamente empleando un transportador. Esta operación se repitió a cada temperatura seleccionada. En el momento en que la gota adopta la forma de una lente, cuyo ángulo de contacto parece ser de 0° (recordar que la forma en que se caracterizó dicho ángulo fue meramente mediante observación), se decide que se a alcanzado la T_m . El grosor de la aparente lente varía en cada mezcla, ya que en algunos casos es posible colgar una mayor cantidad de materia de la fase rica en metanol (L_2), en la interfase rica en alcano (L_1) con el vapor. Cuando se observaba que al incrementar la temperatura en un intervalo de 5 °C, se había rebasado la temperatura de mojado, se enfriaba el sistema a la temperatura que poseía antes de haberla incrementado, y una vez que la temperatura se estabilizaba, se realizaban los incrementos de temperatura en intervalos de 0.1 °C; de esta forma fué posible el determinar la temperatura de mojado con mayor precisión.

Para el caso de la determinación de la TCSS, una vez alcanzada la T_m , la mezcla se mantiene en agitación constante. La solución en este estado presenta una apariencia lechosa u opalescencia, la cual se debe a las fluctuaciones en la densidad del sistema. Conforme se incrementa la temperatura, esta opalescencia se va atenuando, hasta el punto en el cual ésta desaparece repentinamente, lo cual se conoce como el fenómeno de opalescencia crítica. A esta temperatura, las fluctuaciones en la densidad se vuelven despreciables, de manera que podemos decir que sólo se encuentra presente en el sistema una sola fase, y consideramos a esta temperatura como la TCSS. Al igual que en el caso de la determinación de la temperatura de mojado, cuando se incrementó la temperatura en un intervalo de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se observó que se había rebasado TCSS, se enfrió al sistema a la temperatura que poseía antes de haberla incrementado, se permitió que el sistema alcanzara el equilibrio térmico y entonces se procedió a incrementar la temperatura en intervalos de $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta llegar a la temperatura en que se presentaba el fenómeno de opalescencia crítica.

D.- DETERMINACION DE LA TENSION SUPERFICIAL

Existen reportados diversos métodos para medir la tensión superficial de un líquido en contacto con su vapor (23). En este estudio se midieron las tensiones superficiales mediante el método del anillo, el cual se fundamenta en la determinación de la fuerza máxima necesaria para separar un anillo metálico de la superficie de un líquido. Esto se logra mediante en empleo de una balanza analítica modificada, o mediante una balanza de torsión. Este método se le atribuye a P. Lecomte du Noüy.

El tensiómetro du Noüy es esencialmente una balanza de torsión, la cual contiene un alambre llamado alambre de torsión al cual se le aplica una fuerza. El anillo empleado está construido usualmente de alambre de Pt o de una aleación de Pt e Ir (Pt-Ir). Este debe ser construido con un alambre que tenga una sección transversal circular perfecta y debe formar un círculo perfecto. Es necesario conocer tanto el diámetro del alambre como el del anillo, ya que es necesario realizar una corrección a la medición, de manera que el anillo debe encontrarse en perfectas condiciones, es decir, sin dobleces o deformaciones ya que éstas provocan errores en la medición. Al realizar las mediciones es necesario tener cuidado de que el anillo haga contacto con el líquido de forma horizontal, ya que

se ha encontrado que una desviación de 1° respecto a la horizontal, introduce un error del .5% en la tensión, mientras que una desviación de 2.1° introduce un error de 1.6% (31). De igual manera se debe evitar cualquier vibración al realizar la medición. Antes de realizar alguna medición, es necesario calibrar el tensiómetro, colocándolo como lo recomienda la Norma ASTM D 971-50, en una base nivelada y exenta de vibraciones.

La calibración del tensiómetro se efectúa de la siguiente manera. Primero es necesario tener el anillo limpio; esta limpieza se realiza sumergiendo al anillo en acetona y flameándolo con la parte reductora de una flama, se repite la operación pero ahora empleando como disolvente agua destilada (31). Una vez limpio el anillo, éste se coloca en el tensiómetro y se le aplica una torsión al alambre de torsión al girar la manija de manera que el indicador óptico alcanza la posición de equilibrio, la cual corresponde en la escala al cero. Para poder asegurar que la calibración es correcta, es necesario comprobar ésta mediante una prueba. Esta prueba consiste en colocar sobre el anillo un objeto que posea un peso m entre 500 y 800 mg. Se le aplica torsión al alambre hasta que el indicador óptico alcance la posición de equilibrio, la fuerza P aplicada al alambre, debe coincidir con aquel valor obtenido a partir de la ecuación

$$m = \frac{2PR}{g}$$

en donde R corresponde al valor de la circunferencia media del anillo empleado que proporciona el fabricante y g es el valor de la aceleración de la gravedad en la ciudad de México, la cual es de 977.9416 cm/s^2 . Una vez que el valor obtenido experimentalmente coincide con el calculado por la ecuación, es posible proceder a realizar las mediciones experimentales de los sistemas que nos interesan. Este procedimiento de calibración fue realizado periódicamente.

Una vez calibrado el tensiómetro se colocó en una celda la solución a la cual se le desea determinar la tensión superficial, como la que se ilustra en la figura 10. Esta celda posee una camisa de manera que es posible termostatizarla, empleando para ello agua; el baño refrigerado empleado fue un Haake modelo D8-GH. En el caso de compuestos puros, únicamente se colocaron aproximadamente 3 mL del líquido. Para el caso de los alcanos fraccionarios, éstos se prepararon en otra celda como ya se mencionó, mediante el método de

pesada, empleando una balanza analítica. La mezcla fue agitada vigorosamente para homogeneizarla antes de ser transferida a la celda termostalizada. Dado que las mediciones de tensión se realizaron a 25 °C, se colocó un termopar dentro de la celda termostalizada, para medir la temperatura de la muestra. Una vez que la muestra alcanzó la temperatura deseada, se retiró el termopar y se procedió a

Figura 10. Celda empleada para medir las tensiones superficiales.

realizar las mediciones. El tensiómetro empleado es un tensiómetro-interfacial modelo K8 de la marca Krüss, como el que se muestra en la figura 11.

Este tensiómetro emplea el método del anillo para determinar la tensión interfacial, posee un rango de medición de ± 90 dinas/cm y una precisión reportada por el fabricante de ± 1 dinas/cm. El anillo empleado está construido de alambre de una aleación de Pt e Ir (Pt-Ir) y es de la marca Krüss modelo K813, el anillo posee un diámetro 10 mm y la proporción R/r reportada por el fabricante es de 33.3, donde R es el radio externo del anillo y r es el diámetro interno medido desde la mitad del espesor del alambre del anillo.

Después de cada medición, el anillo se limpió, lavándolo con acetona y agua destilada, y después calentando con una flama bunsen hasta que alcanzara un color rojo oscuro, evitando alcanzar la temperatura a la cual el metal toma una coloración blanquiza, ya que la soldadura podría perderse.

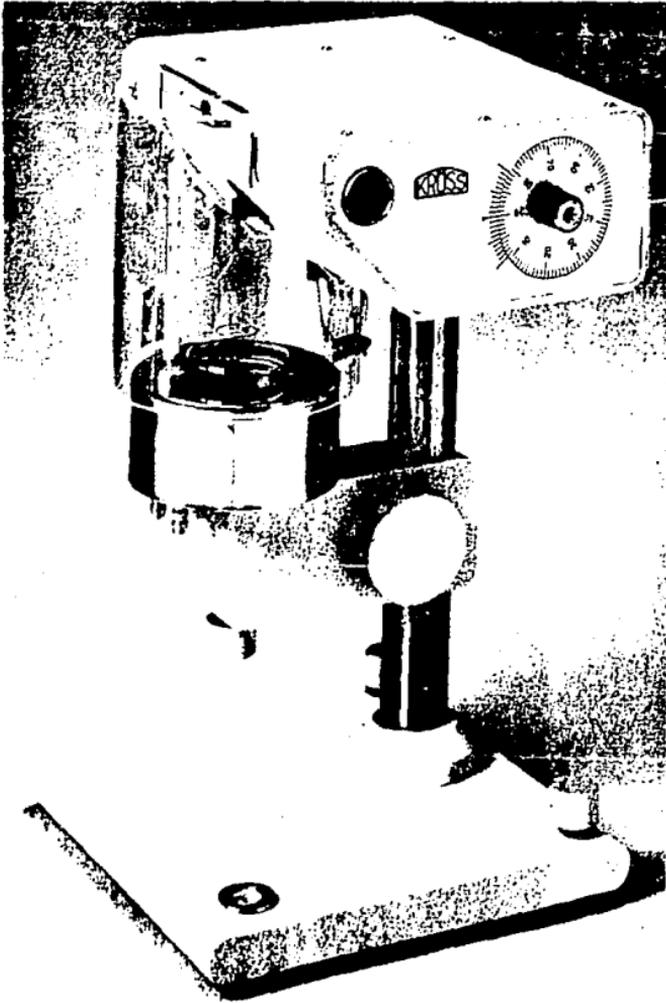


Figura 11. Tensiómetro interfacial Krüss modelo KB.

Las mediciones obtenidas con el tensiómetro, no son propiamente de tensión superficial, si no de un parámetro conocido como "pull" o el valor de tensión interfacial sin corregir (P). El valor de P obtenido del tensiómetro debe corregirse empleando un factor empírico (F), el cuál depende de las dimensiones del anillo y de la cantidad de material que arrastra el anillo al despegarse de la superficie. La cantidad de materia que arrastra el anillo es calculado empleando la ecuación

$$m = \frac{4\pi r P}{g}$$

una vez obtenida la masa del material que levantó el anillo, es necesario conocer el volúmen al cual equivale dicha masa empleando la ecuación

$$V = \frac{m}{\rho}$$

donde ρ es la densidad del líquido (en el inciso F de este capítulo se describe su medición). Con el valor de R proporcionado por el fabricante y con el volumen, se calcula la relación

∴

$$\frac{R^3}{V}$$

el valor numérico de esta relación corresponde a un valor del factor empírico de corrección F, calculado y publicado por Harkins y Jordan (32). De manera que el valor de tensión interfacial finalmente se obtiene con la ecuación

$$\gamma = P \times F$$

E.- DETERMINACION DE LA TENSION INTERFACIAL.

El conocimiento de la forma de las interfases, y de los sistemas con interfases es requerido en un gran número de problemas de la química de superficies, particularmente en la medición de la tensión superficial e interfacial. Sin duda alguna, todos los métodos existentes hasta el momento para medir esta importante propiedad termodinámica se basan en menor o mayor grado en un análisis detallado de las formas interfaciales. La forma y posición en el equilibrio de las partículas rígidas, y de las gotas y burbujas deformables en la interfase son de gran importancia en muchos campos de interés, tal como en la flotación, adhesión, mojado, emulsiones, espumas y en la permeabilidad de las películas líquidas.

Quando un fluido, incluyendo la interfase, es sujeto a rotación, la tensión interfacial se ve afectada por la fuerza centrífuga. Los experimentos realizados por Plateau en el siglo XIX con gotas rotatorias suspendidas en un líquido de la misma densidad (para eliminar los efectos gravitatorios), indicaron que la gota inicialmente de forma esférica, sufría una deformación al incrementar la velocidad de rotación. La gota adoptaba una forma que asemejaba "células rojas de la sangre", hasta que finalmente no coincidía con el eje de rotación y formaba un anillo, "muy semejante a los anillos de Saturno", por lo menos en apariencia.

En el caso en que la gota es menos densa que el fluido que la rodea, se observa que al mantener constante la velocidad de rotación (ω) a lo largo del eje horizontal del tubo que contiene a los fluidos, la gota va tomando una posición de equilibrio en el centro del tubo debido a la fuerza centrífuga, como se observa en la figura 12.

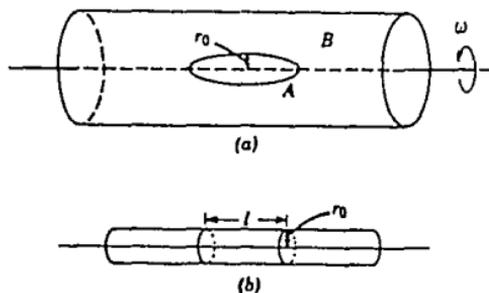


Figura 12. Posición de equilibrio de la gota al mantener constante la velocidad de rotación.

Sin embargo, cuando se incrementa la velocidad de rotación, la gota se va elongando a lo largo de su eje horizontal debido a que la fuerza centrífuga aplicada a la gota contraresta al efecto minimizador del área de la tensión interfacial. Así la gota adopta una forma de elipsoide prolato. A altas velocidades de rotación, la gota adopta una forma cilíndrica con terminaciones redondeadas (ver figura 13).

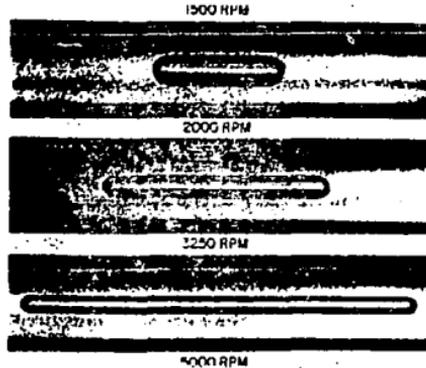


Figura 13. Deformación de la gota a altas velocidades de rotación.

Se ha observado incluso que aún a bajas velocidades angulares, el eje de revolución de la gota prácticamente coincide con el eje de rotación, de manera que la suposición de que el efecto gravitatorio es despreciable es correcta.

Si la tensión interfacial fuese nula, y se empleara un contenedor de dimensión horizontal infinita, y la velocidad de rotación se fuese incrementando indefinidamente, la gota sufriría una elongación igualmente indefinida hasta llegar el momento en que tuviese un diámetro infinitesimalmente pequeño. Pero debido a la existencia de la tensión interfacial, la gota sufre una elongación finita, que es alcanzada cuando tanto la fuerza centrífuga como la interfacial alcanzan el equilibrio, *i.e.* se balancean.

Vonnegut (33) fue el primero en estudiar este efecto y sugerir que podría ser empleado para medir la tensión superficial e interfacial. El calculó la forma de la gota a altas velocidades angulares, *i.e.* cuando ésta adopta una forma cilíndrica con los extremos redondeados. Para este caso, despreció los efectos debido a la fuerza de la gravedad y si la longitud de la gota es mucho mayor comparado con

el radio de la misma, el tratamiento se simplifica, de manera que Vonnegut pudo deducir una relación sencilla entre el radio de la parte cilíndrica de la gota (R) (ver figura 14), la tensión superficial (γ), la diferencia de densidades de las dos fases ($\Delta\rho$) y las velocidades angulares (ω). Existen varias formas de encontrar dicha relación; la que aquí se expone consiste en construir una expresión para la energía de la gota y resolverla para la forma que adopta la gota en el equilibrio, en el cual la energía es un mínimo. Consideramos que la gota adopta una forma cilíndrica de radio R , longitud L , con terminaciones hemisféricas y un volumen constante, V ; como se muestra en la figura 14.

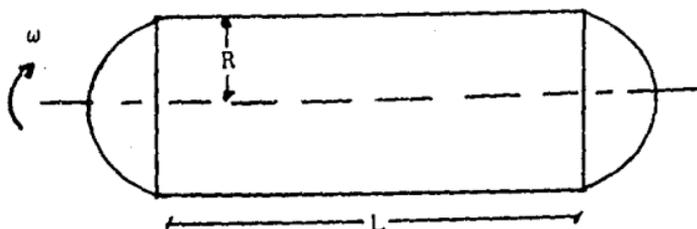


Figura 14. Forma que adopta la gota a altas velocidades angulares.

La tensión superficial de la interfase es γ y ω es la velocidad angular. La contribución de la tensión superficial a la energía total del sistema está dada por

$$E_s = \gamma(2\pi RL + 4\pi R^2)$$

La energía debida a la rotación se obtiene mediante la integración del producto de cada elemento de volumen y la diferencia de presión de la interfase, dicha diferencia está dada por

$$\Delta p = \frac{\omega^2 y^2 (\Delta\rho)}{2},$$

donde y es la distancia del eje de rotación a la interfase; por lo que

$$E_r = \int \Delta \rho \partial V = \frac{1}{2} \Delta \rho \omega^2 \int_0^{Rl} v^2 (2\pi Ly + 4\pi y(R^2 - y^2)^{\frac{1}{2}}) \partial y$$

Resolviendo las integrales indicadas, obtenemos

$$E_r = \frac{1}{4} \pi (\Delta \rho) \omega^2 L R^4 + \frac{4}{15} \pi (\Delta \rho) \omega^2 R^5.$$

De manera que la energía total de la gota es

$$E = E_r + E_s = \frac{1}{4} \pi (\Delta \rho) \omega^2 L R^4 + \frac{4}{15} \pi (\Delta \rho) \omega^2 R^5 + \gamma (\pi R^2 4 + 2\pi R L)$$

Expresando la longitud en términos del radio y el volumen, diferenciando respecto a R a volumen constante e igualando a cero bajo la condición de que la energía es un mínimo, encontramos que

$$\frac{\partial E}{\partial R} = \frac{8}{3} \pi R \gamma - 2 \frac{V \gamma}{R^2} - \frac{1}{3} \pi (\Delta \rho) \omega^2 R^4 + (\Delta \rho) \omega^2 V R.$$

Substituyendo V, y resolviendo para γ , obtenemos

$$\gamma = \frac{(\Delta \rho) \omega^2 R^3}{4} \left\{ 1 + \frac{2R}{3L} \right\}$$

donde al incrementarse la longitud del cilindro, el radio del mismo va disminuyendo. De esta forma

$$\frac{2R}{3L}$$

es despreciable, y la tensión superficial queda dada por la expresión

$$\gamma = \frac{(\Delta\rho)\omega^2 R^3}{4}$$

Esta última ecuación se conoce como la ecuación de Vonnegut. Relaciona la tensión superficial de la gota con la diferencia de densidades entre las 2 fases presentes, la velocidad de rotación del sistema y el radio de la gota cuando adopta una forma cilíndrica.

A partir del trabajo de Vonnegut, surgió un fuerte interés por desarrollar mejores métodos que permitiesen medir con gran precisión la tensión interfacial empleando las bases propuestas por Vonnegut. Para 1978, Burkowsky y Marx (34) realizan una revisión sobre los distintos tensiómetros de gota rotatoria, clasificándolos en tres grandes grupos:

1.- Tensiómetro interfacial de gota rotatoria sin control de temperatura (spinning-drop interfacial tensiometer, SIT), el cual posee normalmente el capilar sellado en un extremo. Su intervalo de medición se encuentra limitado por la precisión del microscopio empleado (para bajos valores de γ) y por la máxima velocidad de rotación del aparato y el diámetro interno del capilar (para altos valores de γ). Para un capilar de 2 mm y una velocidad de rotación de 9000 rpm el intervalo de medición es aproximadamente de 10^{-5} a 10^1 dinas/cm. Entre los inconvenientes del SIT están su incapacidad para controlar la temperatura y la necesidad de utilizar un nuevo capilar para cada medición.

2.- Tensiómetro interfacial de gota rotatoria con control de temperatura (SITE), el cual permite controlar el flujo a través del capilar y la temperatura del sistema por medio de un baño de aceite. El capilar rota en este medio, y dada la buena transferencia de calor por convección, resultado de la rotación, se alcanza rápidamente el equilibrio entre el baño de aceite y el capilar. De manera que es posible realizar mediciones a temperaturas seleccionadas con precisión.

3.- Tensiómetro interfacial de gota rotatoria con control de temperatura y presión (SITE-P), el cual permite trabajar a presiones mayores que 400 bar y temperaturas de 150°C. El tensiómetro consta de depósitos de aceite y agua inyectados a presión al aparato, empleando bombas expuestas. La bomba de aceite se emplea para incrementar y disminuir la presión absoluta en el instrumento. Cambios de presión provocan cambios de temperatura que el aparato puede compensar por medio de una válvula de escape o la bomba del aceite.

El tensiómetro de gota rotatoria empleado en este trabajo fué un SITE 04 de la marca Krüss, como el que se muestra en la figura 15, el cuál está diseñado para medir tensiones interfaciales de hasta 10^{-6} dinas/cm. El tensiómetro posee dos módulos, un módulo controla la velocidad de rotación y la iluminación, lo que permite regular tanto la intensidad de la iluminación horizontal y vertical del capilar, como el seleccionar la velocidad de rotación mediante un potenciómetro. Cada velocidad se mide digitalmente en rpm con una precisión de .01%. Una pantalla muestra esta lectura y otra indica la temperatura medida alrededor del capilar con un termómetro de resistencia de Pt. El otro módulo contiene una plataforma inclinable donde se encuentra la cámara que contiene un capilar de vidrio con un diámetro máximo de 3.5 mm, abierto en ambos extremos, montado sobre soportes y rodeado de un espacio para controlar la temperatura mediante la circulación de aceite proveniente de un baño circulador con controlador de temperatura. La cámara posee dos ventanas de observación, una lateral y otra superior. Frente a esta cámara se encuentra un microscopio de medición con dos objetivos y una escala de 0 a $8 \pm .01$ unidades, además de que el módulo contiene el motor que hace rotar al tubo capilar.

El SITE 04 fue empleado con la modalidad de uso de pequeñas cantidades, la cual consiste en emplear dos tapones para los extremos del capilar de manera que se reduce el volumen de muestra requerida a 1 mL aproximadamente. Las muestras se prepararon en la celda mostrada en la figura (7) a una temperatura de 25°C . Se colocaron aproximadamente 3 mL de metanol y se fue agregando el alcano (entero o fraccionario) poco a poco empleando una pipeta Pasteur; durante esta operación la mezcla fue agitada después de cada adición del alcano, de manera que si los compuestos eran miscibles, se agregaba más alcano hasta llegar el momento en que se encontraban dos fases en coexistencia y finalmente se agregaba la cantidad de alcano necesaria para que los volúmenes de ambas fases fuesen semejantes. Finalmente se deja reposar la mezcla durante 12 horas aproximadamente para permitir la total separación de las fases.

Para la medición propiamente de las tensiones interfaciales se estableció la temperatura de trabajo en el SITE 04 a 25°C con variaciones de $\pm .1^{\circ}\text{C}$; para ello se empleó un circulador refrigerado de la marca Cole Parmer modelo 1268-14, utilizando como fluido aceite.

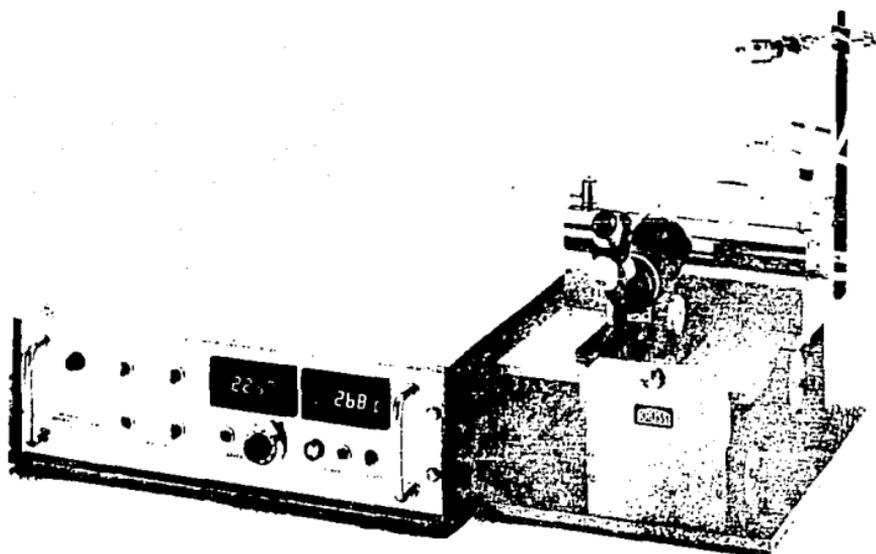


Figura 15. Tensiómetro interfacial Krüss SITE 04.

Empleando un jeringa con capacidad de 1 mL previamente calentada a aproximadamente 25°C se extrae de la celda donde se realizó la mezcla una muestra de la fase rica en metanol para llenar el tubo capilar del tensiómetro (aproximadamente 1 mL). Una vez lleno el capilar, se inclina totalmente la plataforma y se enciende el control de la velocidad rotacional y se va incrementando ésta hasta que una velocidad alrededor de las 6000 rpm, de manera que las burbujas de aire atrapadas salgan del seno del líquido. Mientras que salen las burbujas del seno del líquido, empleando una microjeringa con capacidad de 10 μ L también previamente calentada a aproximadamente 25°C, se toma un volumen de aproximadamente 10 μ L de la fase rica en el alcano y una vez que no hay burbujas en el seno del líquido dentro del capilar del tensiómetro, éste se apaga inyectando rápidamente la muestra de alcano y volviéndolo a encender para que las burbujas de aire que hayan logrado introducirse en el

capilar del tensiómetro, sean evacuadas. Al realizar esta operación, la gota de alcanos que es menos denso que el metanol, se desplaza hacia el extremo superior del capilar, en ese momento, se nivela la plataforma, empleando para ello un nivel de burbuja. Una vez que la gota se encuentra en el centro del capilar, se selecciona la velocidad angular deseada y se deja que la gota alcance el equilibrio (alrededor de 10 min) antes de realizar la medición. Esta medición (se realiza empleando un microscopio graduado) consiste en verificar primero que la longitud de la gota o burbuja sea aproximadamente mayor a 4 veces el diámetro de la misma (recomendación proporcionada en la referencia 35). Al cumplirse esta condición, se mide el diámetro máximo de la gota con una precisión de centésimas de unidad del ocular (UO) que presenta la gota a la velocidad de rotación. En caso de que no se cumpla la relación del diámetro con la longitud, entonces, se incrementa la velocidad de rotación hasta obtener la condición y entonces proceder a realizar la medición. Una vez realizada una medición, se incrementa la velocidad de rotación y se repite la misma operación. De manera que cuando se han realizado las mediciones para un número determinado de velocidades de rotación, se inserta una jeringa en el extremo izquierdo del capilar y se inyecta en el extremo derecho metanol limpio, de manera que se expulsa la gota de alcanos. Se repite la operación desde la introducción de la muestra para otro alcanos al que se le desee medir la tensión superficial.

Las mediciones de los diámetros de las gotas están en unidades del ocular (OU), de manera que es necesario corregir estas mediciones para poder obtener el valor real de la tensión interfacial. Dicha corrección se realiza con el tubo capilar en reposo e insertando en éste un alambre de acero inoxidable con un diámetro de .98 mm y se determina su diámetro (d_{a1}) en varias posiciones. De manera que el factor de corrección es $.98 \text{ mm} / \text{promedio de } d_{a1} \text{ en UO}$.

Para poder calcular γ en mN/m empleando la ecuación de Vonnegut es necesario tener las unidades en el sistema internacional (S.I.), de manera que $\Delta\rho$ debe estar en Kg/m^3 , ω en rad/s y R en m. Empleando el SITE 04 se obtienen directamente ω en rpm y el diámetro de la gota o burbuja d en unidades del ocular UO. De manera que al calcular γ en mN/m la ecuación de Vonnegut se transforma en

$$\gamma = \Delta\rho\omega^2(xd)^3e$$

donde e es un factor de conversión de unidades igual a $3.247\text{E-}7 \text{ mN cm}^3 \text{ min}^2/\text{m}$

$g\text{ mm}^3$ y $x = .98\text{ mm/diámetro promedio del alambre en UO}$.

F.- DETERMINACION DE LAS DENSIDADES.

Las densidades se determinaron empleando un densímetro de celda vibratoria modelo 03D SODEV (Sherbrooke, P. Q., Canadá), cuyo funcionamiento está basado en las propiedades de un oscilador mecánico. La frecuencia de vibración de una celda que consiste de un tubo de acero inoxidable sujeto en un extremo, está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia de la celda depende de la densidad del fluido que contiene y se relaciona mediante la ecuación:

$$\rho = A + B\tau^2$$

donde A y B son constantes del instrumento, las cuales se calculan midiendo el periodo de resonancia τ de dos fluidos de densidad conocida. Los líquidos empleados como referencia fueron el tetracloruro de carbono con una densidad reportada a 298.15 K (28) de 1.5843 g/cm^3 y el hexano con una densidad a la misma temperatura de $.65491\text{ g/cm}^3$. La cantidad de líquido que requiere el densímetro es del orden de 1 cm^3 , y los valores de densidad se obtienen en g/cm^3 . La precisión de las densidades medidas es de $.000005\text{ g/cm}^3$, esto se logró evitando que existiesen fluctuaciones en la temperatura que fuesen mayores de $\pm 0.001\text{ }^\circ\text{C}$ mediante el empleo de un control de temperatura modelo CT-L de la marca SODEV (Sherbrooke, P. Q. Canada).

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos utilizando las metodologías expuestas en el capítulo III. En primer lugar, se presenta en la figura 16, las temperaturas críticas de solubilidad superior (TCSS) para los sistemas MeOH + n-alcano obtenidas en este trabajo y se comparan con los reportados en la literatura (27).

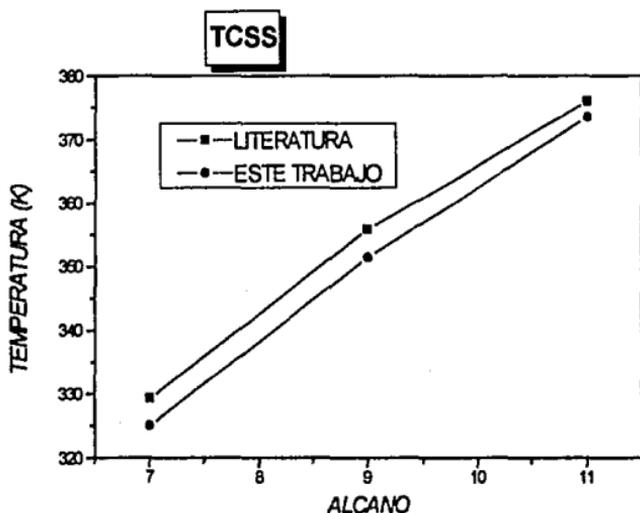


Figura 16. Comparación de las temperaturas críticas de solubilidad superior obtenidas en este trabajo con las reportadas en la literatura.

Se observa que las TCSS obtenidas en este trabajo se encuentran por debajo de las reportadas en la literatura, la diferencia máxima siendo de 4.43 °C en el caso del nonano. Estas diferencias no se deben a la pureza de los reactivos empleados, ya que como se observa en la figura 17, las TCSS obtenidas presentan un comportamiento monótono creciente y no se observan sistemas

que no sigan esta tendencia general. Ello implica que existe un error sistemático en nuestras mediciones, el cual no es causado por la presencia de agua en el metanol, ya que se cuantificó la cantidad de agua presente en el MeOH, como se discutió en el capítulo III. Dadas estas razones, podemos adjudicar las diferencias con respecto a la literatura a la metodología empleada para determinar las TCSS. Es probable que las mediciones más precisas sean las reportadas en la literatura, ya que los autores reportan haber empleado una metodología más refinada y cuidadosa; sin embargo, las desviaciones observadas en nuestro caso no afectan de manera alguna las conclusiones presentadas en este trabajo. En la figura 17, además, se presentan las TCSS para los sistemas que poseen alcanos "fraccionarios", los cuales siguen el mismo comportamiento que presentan los alcanos "enteros". El hecho de que los alcanos fraccionarios sigan el comportamiento monótono creciente lo podemos explicar en términos del comportamiento de las propiedades configuracionales, i.e. de aquellas propiedades que dependen exclusivamente de la interacción entre moléculas y no de las características particulares de las moléculas cuando éstas se encuentran aisladas. Si las propiedades configuracionales de dos fluidos puros o de una serie de fluidos puros siguen un mismo comportamiento, entonces es razonable postular o sugerir que las propiedades configuracionales de cualquier mezcla de dos fluidos deben coincidir con el comportamiento que presentan los fluidos puros. Esto es, se postula la existencia de un fluido hipotético puro el cual posee las mismas propiedades termodinámicas configuracionales que la mezcla, a las mismas condiciones de temperatura y densidad. Este postulado resulta ser una extensión simple de la teoría de estados correspondientes a mezclas de fluidos (36). Así, el alcano con $n = 7.5$ es un alcano con las propiedades $Z = 0.5 Z_{nC7} + 0.5 Z_{nC8}$, donde Z es cualquier propiedad configuracional que posean el heptano y el octano.

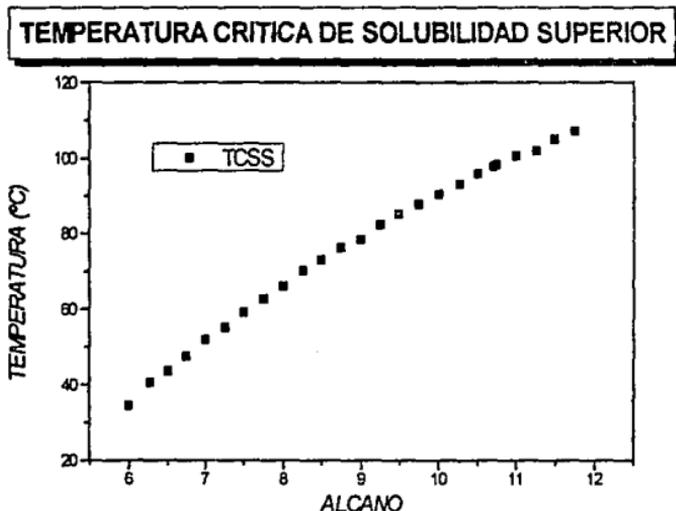


Figura 17. TCSS de las mezclas *n*-alcanos + MeOH.

En la figura 18, se presenta el comportamiento de la temperatura de mojado de las mezclas MeOH + *n*-alcano estudiadas. En esta figura se presentan una vez más tanto los alcanos enteros como los fraccionarios y se observa que al incrementarse el tamaño de la cadena del hidrocarburo de 6 a 9 metilenos, la temperatura de mojado (T_m) se incrementa, mientras que al incrementar la cadena de 9 a 12 metilenos, la temperatura de mojado decrece. Hay que resaltar que al igual que en el caso de las TCSS, los alcanos fraccionarios siguen el mismo comportamiento que los alcanos enteros, *i.e.* siguen un comportamiento de estados correspondientes.

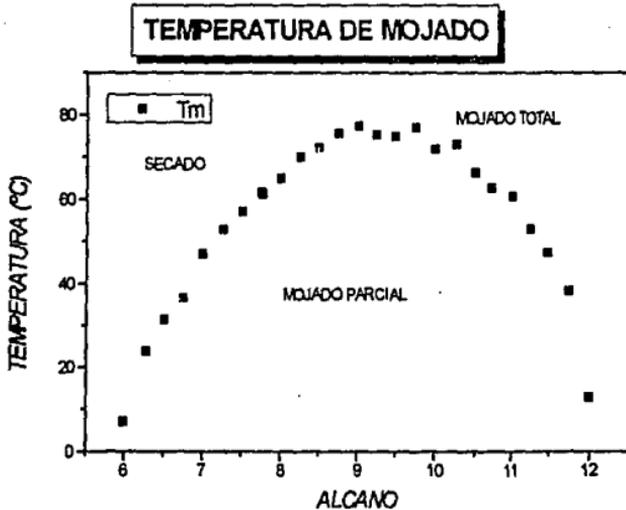


Figura 18. Temperatura de mojado de las mezclas *n*-alcanos + MeOH.

En la figura 18, en el intervalo de 6 a 8.25 metilenos, los sistemas presentaron a $T < T_m$ un régimen de mojado parcial (MP), al incrementarse la temperatura, el ángulo de contacto θ de la gota (ver figura 4) fue aumentando hasta llegar al punto en que el valor del ángulo de contacto fue de 180° , es decir, se transitó a un régimen de no mojado o secado (S). Por otra parte, en el intervalo de 8.5 a 12 metilenos, los sistemas presentan un régimen de mojado parcial a la temperatura $T < T_m$, pero al incrementar la temperatura, el ángulo de contacto disminuye, hasta llegar a alcanzar el valor de 0° , es decir, el sistema se encuentra en un régimen de mojado total (MT). De particular importancia resulta el hecho de que entre el alcano 8.25 y el 8.5, el sistema transita de mojado parcial a una sola fase directamente, es decir, podemos pensar que un sistema presenta mojado crítico, en el cual $T_m = TCSS$.

Al graficar las temperaturas de mojado junto con las temperaturas críticas de las mezclas, se observa el comportamiento que se muestra en la figura 19. Esta figura presenta el comportamiento cualitativo predicho en el modelo teórico presentado por Talanquer *et al.* (ver figura 7 y en particular la figura 7c). Sin embargo, en el modelo se presenta la dependencia de las temperaturas de mojado y crítica en función del parámetro b^* , el cual se discutió en el capítulo II.

Para poder representar la figura 19 en los mismos términos utilizados en el modelo, se presentan a continuación los resultados de las tensiones interfaciales involucradas en el cálculo del parámetro b' .

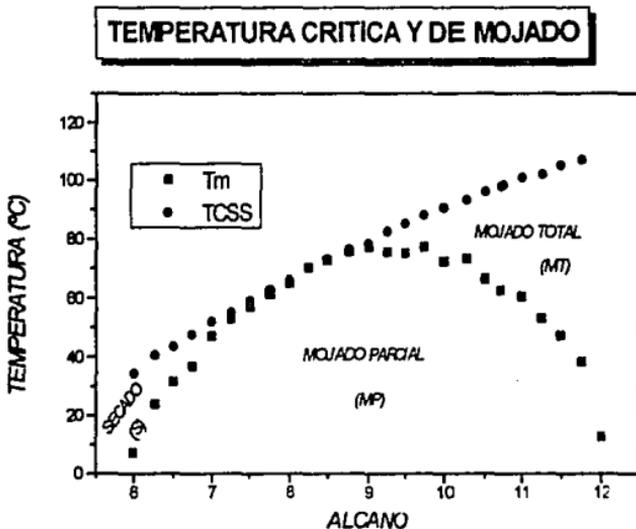


FIGURA 19. T_m y $TCSS$ de las mezclas MeOH + n-alcanos.

En la figura 20 se presenta el comportamiento de la tensión interfacial líquido - vapor de los alcanos estudiados, mientras que para MeOH, el valor obtenido fue de 22.19 dina/cm mientras que el reportado en la literatura (15) es de 22.15 dina/cm. En general, los resultados obtenidos en este trabajo están en buena concordancia con los reportados en la literatura (28). Una vez más, resulta conveniente mencionar el hecho de que si los reactivos empleados no se encontrasen con un buen grado de pureza, los valores de las tensiones obtenidas no presentarían un comportamiento suave como el mostrado en la figura 20. De manera semejante al caso de las temperaturas de mojado y críticas de solubilidad superior, el hecho de que los alcanos fraccionarios sigan el mismo comportamiento que los alcanos enteros, es indicativo de que la teoría de estados correspondientes también es válida para la tensión interfacial. De hecho, Patterson *et al.* (37) han mostrado un conexión entre la teoría de mezclas desarrollada por Flory y la teoría de estados correspondientes de Prigogine.

Patterson encontró que el principio de estados correspondientes provee una estimación de las tensiones superficiales de compuestos líquidos que posean valores del mismo orden de magnitud. Sin embargo, en la mayoría de los casos, existe la tendencia de que los valores teóricos sean menores que los experimentales.

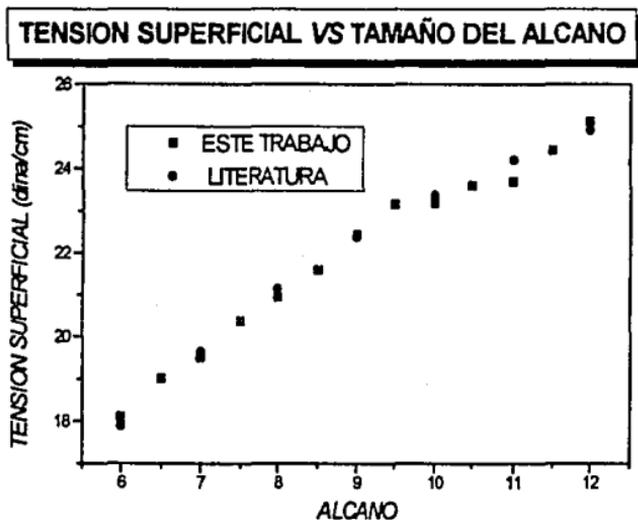


Figura 20. Tensiones líquido - vapor de los *n*-alcanos.

En la figura 21 se presenta el comportamiento de las tensiones interfaciales líquido - líquido de las mezclas estudiadas. Se presentan los valores obtenidos junto con los reportados en la literatura. Como se observa, la tensión interfacial líquido - líquido resulta ser también una propiedad configuracional, esto debido a que los alcanos "fraccionarios" siguen el mismo comportamiento que poseen los enteros, de manera que la teoría de estados correspondientes resulta ser tan válida como en el caso de la tensión superficial.

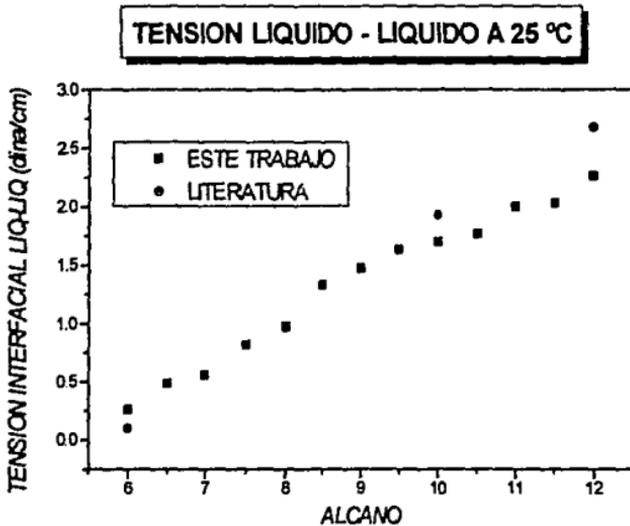


Figura 21. Tensiones líquido - líquido de las mezclas n-alcános + MeOH.

En la figura 22, se presenta la dependencia de los valores de T_m y de TCSS de las mezclas estudiadas con b' , como lo expone el modelo teórico de Talanquer *et al.* Se observa claramente que en términos cualitativos, el modelo teórico predice el comportamiento de mojado de los sistemas n-alcános (hexano a dodecano) + MeOH. Se observa además, que para valores de b' de .495 a .5 existe una irregularidad en el comportamiento, la cual podemos adjudicar principalmente al hecho de que para las mezclas con $n = 10, 10.5$ y $11 + \text{MeOH}$ las variaciones de la tensión líquido - líquido no es suave. Para demostrar esto, se calculó a b' empleando valores corregidos de las tensiones superficiales e interfaciales a partir de ajustar un polinomio a la información experimental tanto de las tensiones superficiales como las interfaciales mostrada en las figuras 20 y 21 respectivamente. En el caso de las tensiones superficiales se obtuvo un polinomio lineal cuya ecuación es

$$\gamma = -2.495 + .435(nC_n)$$

mientras que para las tensiones interfaciales se obtuvo un polinomio de segundo grado cuya ecuación resulta ser

$$\gamma = 3.1409 + 3.11(nC_n) - .108(nC_n)^2,$$

en ambos casos nC_n representa el número de átomos de carbono que posee el alcano. Empleando el parametro b' calculado a partir de la información experimental corregida (ver Apéndice II), se obtiene la figura 23; en la cual se presenta la dependencia de TCSS y T_m en función de b' corregida.

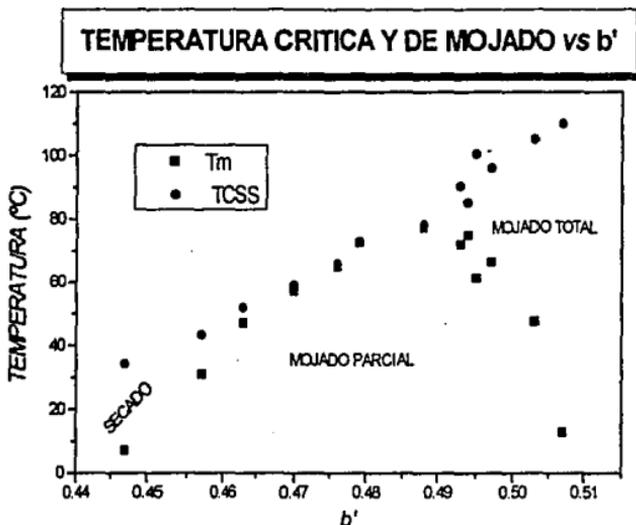


Figura 22. Dependencia de la temperatura crítica y de mojado con el parametro b' ; este último a partir de valores experimentales sin corregir.

TEMPERATURA CRÍTICA Y DE MOJADO (b' CORREGIDA)

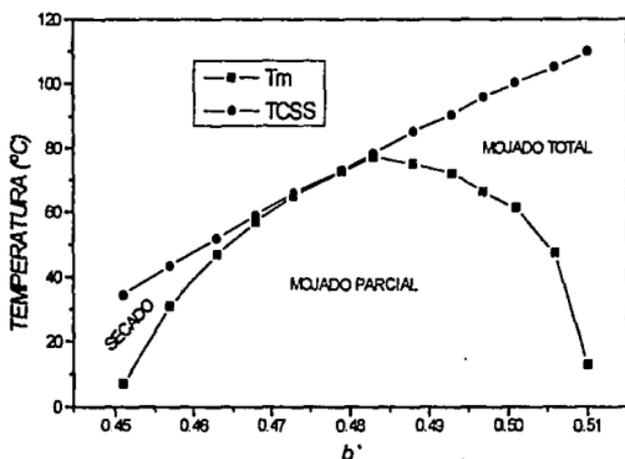


Figura 23. Dependencia de la temperatura crítica y de mojado con el parámetro b' , este último a partir de ajustar un polinomio a los valores experimentales.

Como se observa, las irregularidades que se presentan en la figura 22 desaparecen, y el comportamiento presentado en la figura 23 se asemeja todavía más al expuesto en el modelo teórico. Al comparar la figura 23 con la figura que representa al modelo teórico (ver figura 7), podemos mencionar que en términos cualitativos, la representación teórica del fenómeno de mojado dado por el modelo de Talanquer *et al.* resulta ser buena, tanto en términos de la variación monótona creciente de la TCSS con b' , como la del comportamiento creciente y decreciente de la T_m , e incluso de la posibilidad de la existencia de un sistema que presenta un mojado crítico. Las observaciones reportadas en la referencia (29) son consistentes con los resultados de la figura 23 a saber que a 25 °C el sistema hexano + MeOH presenta un régimen de no mojado, mientras que para los sistemas octano, decano y dodecano + MeOH, se observa un régimen de mojado parcial para los cuales conforme aumenta el tamaño del alcano, el ángulo de contacto decrece, *i.e.* se va mojando más a la interfase. Es interesante señalar que el modelo predice *i)* que para valores pequeños del parámetro b' debe existir

no mojado (secado) permanente; esto no se observó pero dicha zona puede existir para alcanos menores al hexano y *ii*) para valores mayores del parametro b' existe una región en la cual el sistema debe presentar mojado total permanente, el cual tampoco se observó; pero existe la posibilidad de que lo presenten alcanos mayores al dodecano.

CAPITULO V

SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

1.- Terminar de caracterizar el sistema MeOH + n - alcanos empleando para ello técnicas que nos permitan conocer o determinar con certeza el orden de la transición de mojado, *i. e.*, si son transiciones de primer o segundo orden. Dicho estudio es posible de realizar, si se emplea la técnica de elipsometría, la cual además, proporcionará información sobre el grosor de la capa intrusa.

2.- Verificar que el comportamiento de mojado encontrado en este estudio para los sistemas MeOH + n-alcanos, puede presentarse en otros sistemas. Los sistemas etanol + n-alcanos y acetona + n-alcanos poseen características (temperaturas críticas menores a los 100 °C y mayores a los -20 °C, y las tensiones interfaciales tanto del etanol como de la acetona se encuentran dentro del intervalo de tensiones interfaciales de los alcanos) que los convierten en sistemas en los que se puede esperar un comportamiento como el que predice el modelo. En particular, los sistemas acetona + n-alcanos (dodecano a eicosano) presentan un comportamiento monótono creciente de la TCSS y presentan un régimen de mojado parcial, el cual cambia a uno de mojado total al aumentar la temperatura.

3.- Estudiar el intervalo entre el alcano 8.25 y el 8.75 con mayor cuidado para conocer si existe algún alcano sistema que presenta mojado crítico como lo predice el modelo.

4.- El modelo de Talanquer *et al.* ofrece una gran variedad de interpretaciones o predicciones que resultan bastante interesantes para ser sujetas a una comprobación experimental. De especial interés resultan aquel caso en el cual la temperatura crítica disminuye mientras que la temperatura de mojado aumenta (como se muestra en la figura 7) y el caso en el que los sistemas presenten distintos grados de asociación. Para el primer caso, sería interesante realizar una búsqueda de posibles sistemas que siguen el comportamiento predicho. Para el segundo caso, existe la posibilidad de emplear compuestos como el benceno, tolueno, fenol y anilina, los cuales poseen una estructura química semejante, pero poseen diferentes grupos funcionales, los cuales les confieren grados de asociación distintos.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

APENDICE I

TEMPERATURAS CRITICAS DE SOLUBILIDAD SUPERIOR

ALCANO	LITERATURA	ESTE TRABAJO
n-heptano	56.12	51.9
n-nonano	82.73	78.3
n-undecano	102.89	100.4

Todas las temperaturas estan reportadas en °C.

APENDICE II

ALCANO	Tm	TCSS	γ_{LV} (exp)	γ_{LV} (c)	$\gamma_{L/L}$ (exp)	$\gamma_{L/L}$ (lit)
6	7.1	34.4	18.1	17.91	0.26	0.1
6.25						
6.5	31	43.5	19	18.79	0.483	
6.75						
7	47	51.9	19.51	19.61	0.558	
7.25						
7.5	57	59.05	20.37	20.39	0.815	
7.75						
8	65	66	20.95	21.1	0.978	0.97
8.25						
8.5	72.45	72.9	21.59	21.77	1.333	
8.75						
9	77.2	78.3	22.44	22.38	1.471	
9.25						
9.5	75	85.2	23.16	22.93	1.635	
9.75						
10	72.1	90.4	23.18	23.44	1.698	1.93
10.25						
10.5	66.3	96	23.59	23.88	1.767	
10.75						
11	61.3	100.4	23.68	24.28	2	
11.25						
11.5	47.5	105.1	24.43	24.62	2.031	
11.75						
12	12.8	-	25.11	24.9	2.263	2.68

γ_{LV} (exp): tensión interfacial experimental.

γ_{LV} (c): tensión interfacial corregida.

NOTA: Las temperaturas de mojado y críticas estan reportadas en °C.

BIBLIOGRAFIA

1. Dietrich, S., Wetting Phenomena en Phase Transition and Critical Phenomena, Vol 12, Ed. Domb, C. y Lebowitz, J. L., Academic Press (1988).
2. Cahn, J. W.; *J. Chem. Phys.*, 66, 3667 - 3672 (1977).
3. Moldover, M. R. y Cahn, J. W.; *Science*, 207, 1073 - 1075 (1980).
4. Guzman, F.; Estrada-Alexanders, A. y García-Valenzuela, A.; *J. Phys. Chem.*, 95, 219 - 221 (1991).
5. Kwon, O'D.; Beaglehole, D.; Webb, W. W.; Widom, B.; Schimdt, J. M.; Cahn, J. W.; Moldover, M. R. y Stephenson, B.; *Phys. Rev. Lett.*, 48, 185 - 188 (1982).
6. Beaglehole, D.; *J. Phys. Chem.*, 87, 4749 - 4755 (1983).
7. Mariscal, M. P.; Transición de mojado en sistemas ternarios. Sistema Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol a 298 K. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, U. N. A. M. (1991).
8. Aratono, M. y Kahlweit, M.; *J. Chem. Phys.*, 95, (11) 8578 - 8583 (1991)
9. Chen, L. -J. y Hsu, M. -C.; *J. Chem. Phys.*, 97, (1) 690 - 694 (1992)
10. Moldover, M. R. y Schimdt, J. M.; *J. Chem. Phys.*, 79, 379 - 387 (1983).
11. Schimdt, J. W.; *J. Coll. Int. Science*, 122, (2), 575 - 582 (1988).
12. Gracia, J.; Guerrero, C.; Lañes, J. G. y Robledo, A.; *J. Phys. Chem.*, 90, 1350 - 1353 (1986).
13. Trejo, L. M.; Transición de superficie en el sistema Acetonitrilo-Ciclohexano. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, U. N. A. M. (1987).

14. Trejo, L. M.; Gracia, J; Varea, C. y Robledo A.; *Europhys. Letters*, 7, (6) 537 - 542 (1988).

15. Talanquer, V.; Propiedades de bullo y superficie de sistemas reaccionantes y asociadas. Tesis doctoral. Facultad de Química, U. N. A. M. (1992).

16. Pérez, C., Roquero, P. y Talanquer, V.; *J. Chem. Phys.*, 100 (8), (1994).

17. Pérez, C.; Propiedades de mojado de mezclas multicomponentes y sistemas auto-asociados. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, U. N. A. M. (1992).

18. Schick, M., Introduction to wetting phenomena. Les Houches, Session XLVIII, 1988. Elsevier Science Publishers B. V., (1990).

19. Beysens, D., Study of wetting and adsorption phenomena at fluid and fluid mixture interfaces. Les Houches, Session XLVIII, 1988. Elsevier Science Publishers B. V., (1990).

20. Callen, H. B., Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. 2nd edition, Wiley, New York, 1985.

21. Hill, T. L., An introduction to statistical thermodynamics. Dover, New York, 1986.

22. Chandler, D., Introduction to modern statistical mechanics. Oxford University Press, New York, 1987.

23. Adamson, A. W., Physical Chemistry of surfaces. 5th edition, Wiley, New York, 1990.

24. Cazabat, A. M., Experimental aspects of wetting. Les Houches, Session XLVIII, 1988. Elsevier Science Publishers B. V., 1990.

25. Costas, M. E.; Varea, C. y Robledo, A.; *Phys. Rev. Lett.*, 51, 2394 (1983).

26. Francis, A. W., Critical solution temperatures en Advances in chemistry series., No. 31, Ed. Gould, R. F., American Chemical Society Applied Publications (1961).

27. Romero, A. y Trejo, A. Equilibrio líquido - líquido: su medición y correlación. Parte I.- Sistemas binarios en Series científicas. IMP (1989).

28. CDATA

29. Kahlweit, M.; Busee, G.; Hasse, D. y Jen, J.; *J. Phys. Rev. A.* 38, 1395 - 1401 (1988).

30. Sax, I. N., Dangerous properties of industrial materials. 6th edition, Van Nostrand Reinhold Co. U. S. A., 1984.

31. Drost-Hansen, W.; *Industrial and engineering chemistry*, 57, (3), 39 - 44 (1965).

32. Harkins, D. W. y Jordan, F. H.; *Journal of the American Chemical Society*, 52, 1751 - 1782, (1930).

33. Princen, H. M., The equilibrium shape of interfaces, drops, and bubbles. Rigid and deformable particles at interfaces en Surface and colloid science. Vol. 2; Ed. Matijevic, E., Wiley-interscience (1969).

34. Burkowsky, M. y Marx, C.; *Tenside Detergents*, 15, 247 - 251 (1978).

35. Valdes, P.; Determinación de la tensión interfacial con el tensiómetro de gota rotatoria. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, U. N. A. M. (1992).

36. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. y Gomes de Azevedo, E., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Prentice - Hall, Englewood Cliffs, 1986.

37. Patterson, D. y Rastogi, A. K., *J. Phys. Chem.* 74, 1067 (1970).