



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

FENOMENO DE MOJADO EN SISTEMAS
BINARIOS ACETONITRILO + ALCANO

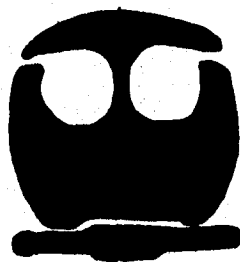
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

AARON ISMAEL LOZANO LOZANO



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE.

VOCAL: Prof. GLINDA IRAZOQUE PALAZUELOS.

SECRETARIO: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.

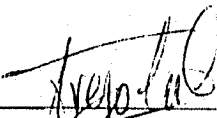
1er. SUPLENTE: Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA.

2do. SUPLENTE: Prof. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

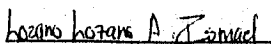
Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:



Dr. en C. Luis Miguel Trejo Candelas.

SUSTENTANTE:



Lozano Lozano Aarón Ismael.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Luis Miguel Trejo Candelas por su valiosa asesoría, comentarios y entusiasmo en la realización de ésta tesis.

A la M. En C. Glinda Irazoque Palazuelos por el tiempo invertido en la revisión, corrección y mejoras de éste trabajo.

Al Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña por la revisión y comentarios sobre éste texto.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por la ayuda, observaciones y comentarios atinados sobre el presente trabajo.

A Elsa
Sin tu apoyo y ejemplo de dedicación y esfuerzo
jamás se cumpliría esta meta.
Te amo mamá.

Con admiración, respeto y cariño
Araceli, Carlos, Alex y Arleth.

A Monín, Belém, Fanny, Jenny, Julio y Jorge
motivo de superación y esperanza.

A Alma Rosa

A mis amigas de siempre
Verito, Claudia E. y Norman.

A mis amigos, por ellos viví momentos bellos e inolvidables
Enrique López
Saúl, Fede
Cristobal, Eliseo, Heber, Kikito
Adrián, Alejandro, Juan Carlos, Martín

A mis compañeros de los que, de una u otra forma, aprendí y conviví.

A la Universidad Nacional Autónoma de México
por la oportunidad de ser parte de ella.

A la Facultad de Química.

RESUMEN

En este trabajo se estudian los diferentes regímenes de mojado que presentan los sistemas binarios parcialmente miscibles acetonitrilo + alcano a 25°C. Para ello se midieron las tensiones interfaciales con un tensiómetro de gota rotatoria, las tensiones superficiales con un tensiómetro de Du Noüy, las densidades de los sistemas saturados con un densímetro de celda vibratoria y los ángulos de contacto con el auxilio de una cámara fotográfica.

Estos sistemas presentan un cambio de régimen de mojado pasando de mojado total a mojado parcial de acuerdo al tamaño y geometría de los alcanos. Para alcanos de cadena larga no se observa el cambio de régimen de mojado (de mojado parcial a no mojado ó secado) debido a que éstos son sólidos a la temperatura de trabajo.

Se observó que las impurezas de los reactivos utilizados son determinantes en la obtención de las tensiones superficiales e interfaciales, densidades y ángulos de contacto modificando su valor, por lo que se recomienda utilizar reactivos de alta pureza.

CONTENIDO

<i>Introducción</i>	1
Capítulo 1.	
<i>Antecedentes.</i>	
1.1 Tensión superficial e interfacial.	2
1.2 Fenómeno de mojado y ángulo de contacto.	6
1.3 Estudios previos.	9
1.3.1 Sistemas acetonitrilo + ciclohexano.	9
1.3.2 Sistemas metanol + alcano.	10
Capítulo 2.	
<i>Desarrollo experimental</i>	
2.1 Plan de trabajo.	16
2.2 Reactivos utilizados.	16
2.3 Aspectos de seguridad en el manejo de reactivos	18
2.4 Determinación del ángulo de contacto.	19
2.5 Determinación de densidades.	20
2.6 Determinación de la tensión superficial.	21
2.7 Determinación de la tensión interfacial.	25
2.7.1 Descripción del tensiómetro.	27
2.7.2 Técnica de medición.	28

Capítulo 3.

Resultados y análisis.

3.1 Ángulos de contacto.	30
3.2 Densidades.	32
3.3 Tensión superficial	36
3.4 Tensión interfacial.	40

Capítulo 4.

Conclusiones

4.1 Conclusiones.	45
4.2 Recomendaciones para trabajos futuros.	47

<i>Bibliografía.</i>	48
-----------------------------	----

<i>Apéndice</i>	51
------------------------	----

INTRODUCCIÓN

Todos observamos, en la vida cotidiana, la ocurrencia del fenómeno de mojado o humectación, como por ejemplo, al caer la lluvia sobre una superficie sólida o al remojar la ropa antes de su lavado. De esta manera, la aplicación del conocimiento de las propiedades de mojado de una sustancia tiene gran impacto en multitud de tecnologías que son de interés ya que puede determinar su utilidad como impermeabilizante, detergente, emulsificante, espumante, humectante, etc. El que un líquido moje o no, una superficie sólida o la interfase entre dos fluidos es la clave en el desarrollo de nuevos procesos tecnológicos que van desde la extracción terciaria de petróleo, hasta la recuperación de minerales por flotación, pasando por técnicas comunes de limpieza, recubrimiento, impermeabilización, impresión, moldeo, destintado, etc.

Desde el punto de vista básico, existen pocos estudios experimentales acerca del mojado de sistemas no acuosos y en interfases líquidas. Por ello, en esta tesis se estudia el fenómeno de mojado en la interfase líquido-vapor de los sistemas binarios parcialmente miscibles del tipo acetonitrilo + alcano lineal, cíclico y ramificado a 25°C.

El objetivo primordial de este trabajo es identificar y explicar el régimen de mojado que existe en estos sistemas en función del tamaño de la cadena del alcano y de su geometría. Esto se llevó a cabo mediante la medición de las tensiones interfaciales y superficiales, densidades y ángulos de contacto de las fases en coexistencia.

Este trabajo está dividido en cuatro capítulos. En el primero se define la tensión superficial e interfacial, el ángulo de contacto y, el fenómeno y los regímenes de mojado. El capítulo II contiene la descripción del equipo y técnicas utilizadas. El capítulo III presenta los resultados, su análisis y discusión. El capítulo IV presenta las conclusiones de este trabajo y las recomendaciones de proyectos futuros. Finalmente, la bibliografía enlista las referencias consultadas en la literatura especializada.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Tensión superficial e interfacial.

Para explicar microscópicamente el concepto de tensión superficial se considera que en el seno de un líquido, lejos del efecto de fronteras, las atracciones moleculares actúan simétricamente en toda la molécula, mientras que en la superficie las moléculas se encuentran sólo parcialmente rodeadas por otras iguales y, por lo tanto, experimentan una atracción neta hacia el seno del líquido. Este desequilibrio obliga a minimizar su energía al transportarlas de la superficie de la disolución al interior del sistema y al hacerlo, el líquido se comporta como si estuviera rodeado por una membrana. Este resultado se traduce en la tensión superficial (si se asocia a una interfase líquido-vapor) o tensión interfacial (si la interfase es líquido-líquido) y es el efecto responsable de que un líquido presente resistencia de ser penetrado en su superficie^[1,2].

La tensión superficial (σ) se define como el trabajo en joules necesario para formar un metro cuadrado de área superficial. Como esta unidad ($J/m^2 = N/m$) es muy grande, es común reportarla en mN/m , o en su equivalente (dinas/cm).

La tensión superficial e interfacial dependen principalmente de la composición, temperatura y presión.

Para líquidos puros en equilibrio líquido-vapor, la magnitud de la tensión superficial depende de las fuerzas intermoleculares presentes en el líquido y de la cercanía de la temperatura de trabajo a la temperatura crítica (T_c) del compuesto, ya que en ella $\sigma = 0$ dinas/cm^[3]. La tabla 1 presenta valores de tensiones superficiales para algunos alcanos y alcanonitrilos a 25°C, junto con la temperatura crítica de cada compuesto. Se observa que σ y T_c aumentan con el peso molecular, son mayores para los nitrilos que para los alcanos y, para isómeros de los alcanos, σ y T_c siguen el orden alcano cíclico > alcano lineal > alcano ramificado.

Tabla 1.
Tensiones Superficiales a 25°C y Temperatura Críticas de algunos
alcanos y alcanonitrilos^[4].

Compuesto	σ (mN/m)	T _c (°C)
2,2-dimetilbutano	15.81	215.68
n-hexano	17.94	234.53
2,2,4-trimetilpentano	18.32	270.74
n-heptano	19.70	267.63
n-octano	21.18	295.61
Ciclopentano	21.88	238.46
n-decano	23.37	344.40
Ciclohexano	24.65	280.49
n-dodecano	24.90	385.10
Acetonitrilo	28.25	272.30
Propanonitrilo	26.72	291.20
Butanonitrilo	26.79	309.10

En el caso de la familia de los alcanos, el comportamiento que se muestra en la tabla 1 se debe a que las únicas interacciones moleculares presentes entre ellos son las fuerzas de Van der Waals y éstas son i) mayores en los alcanos cíclicos al poseer una mayor superficie de interacción debido a que su geometría es la más plana de todas; ii) medianas en los alcanos lineales por su forma elipsoidal, que se extiende conforme aumenta el número de carbonos; y iii) menores con los alcanos ramificados, que tienen la estructura más compacta y esférica de todos por el remplazo de carbonos por hidrógenos (Figura 1) [5].

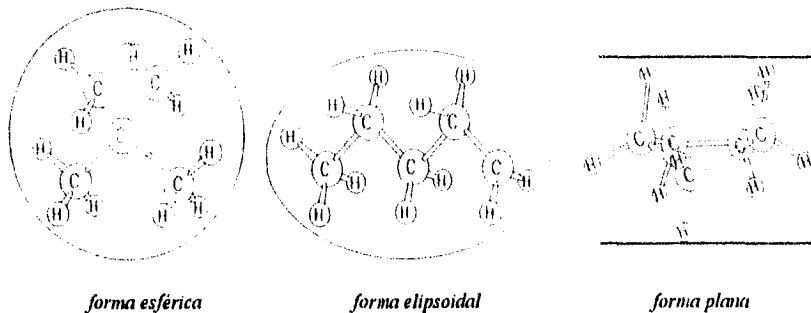


Figura 1. Geometría de un alcano ramificado (2,2-dimetilpropano), un alcano lineal (n-pentano) y un alcano cíclico (ciclopentano)[5].

Los alcanonitrilos presentan mayores σ y T_c que los alcanos correspondientes debido a que existen interacciones dipolo-dipolo entre el grupo polar nitrilo de sus moléculas[5]. Los primeros miembros de la serie se encuentran ligeramente asociados, lo que hace que la densidad y la tensión superficial del propanonitrilo sean las menores de la serie de alcanonitrilos lineales[6].

Los valores de tensión interfacial σ_i en sistemas binarios de líquidos parcialmente solubles a presión constante dependen, fundamentalmente, de la cercanía de la temperatura de trabajo a su temperatura crítica de solubilidad (TCS); es decir, dependen de su solubilidad mutua. Esto supone la existencia de un estado de equilibrio, donde las fases líquidas están mutuamente saturadas. Así, la σ_i de dos líquidos puros, parcialmente solubles, puestos en contacto, varía rápidamente con el tiempo del proceso de mutua saturación hasta alcanzar el equilibrio[3]. Lo mismo ocurre con los valores de las densidades y tensiones superficiales de las fases saturadas. Aunque existen numerosos estudios experimentales y teóricos sobre el comportamiento de la σ_i en sistemas acuosos[7,8], poco se ha investigado en sistemas no acuosos a pesar de su importancia en el diseño de procesos de extracción líquido-líquido[9] o en el estudio de transición de mojado[10].

Algunos sistemas alcanonitrilo + alcano son parcialmente solubles^[11]. En la figura 2 se muestran las curvas de solubilidad para algunos sistemas acetonitrilo + n-alcano, donde se observa que al incrementar el número de carbonos del alcano la TCS aumenta, debido a que las interacciones entre los grupos metileno y nitrilo aumentan en número.

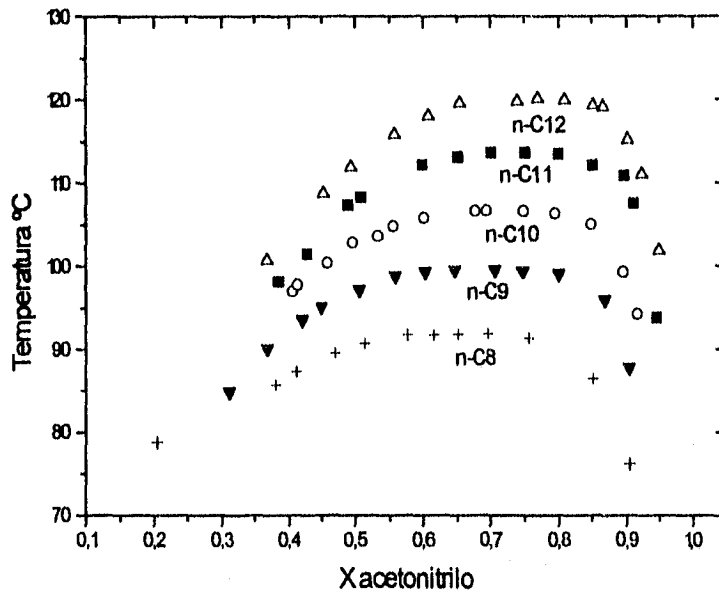


Figura 2. Curvas de solubilidad para algunos sistemas acetonitrilo + n-alcano^[11].

Al aumentar el tamaño del alcanonitrilo la TCS disminuye. P. ej. para el sistema acetonitrilo + n-decano la TCS = 106,7 °C mientras que para el sistema butanonitrilo + n-decano la TCS = 0,02 °C^[11].

Con respecto a valores de tensión interfacial reportados en la literatura para estos sistemas, sólo existe un resultado: el sistema acetonitrilo + n-hexano que tiene una $\sigma_i = 3,7$ dinas/cm a 25 °C^[12].

1.2. Ángulo de contacto y fenómeno de mojado.

Si se pone una gota de un líquido sobre una superficie sólida limpia y perfectamente plana, posiblemente no se extenderá completamente, sino que su borde formará un ángulo con el sólido. A éste se le llama ángulo de contacto y se define como el ángulo formado por el plano de la pared y un plano tangente a la superficie entre los fluidos en algún punto sobre la línea de contacto de las tres fases (figura 3)[1].

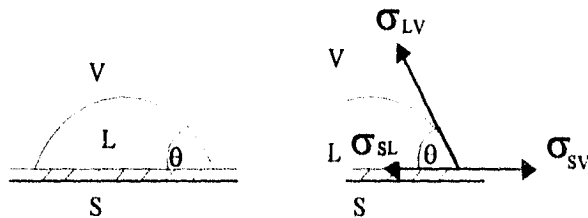


Figura 3 Ángulo de contacto para un sistema sólido-líquido-vapor.

El fenómeno de mojado puede describirse como el desplazamiento de un fluido en una superficie. Este fenómeno siempre involucra tres fases en equilibrio. Existen tres regímenes diferentes cada uno de los cuales tiene asociado un ángulo de contacto.

Si el ángulo es nulo, la gota se extiende perfectamente y decimos que el mojado es total; si el ángulo se encuentra entre 0° y 180° , el mojado es tan sólo parcial, y en la condición límite de 180° se alcanza un régimen de secado total o perfecto (figura 4)[1].

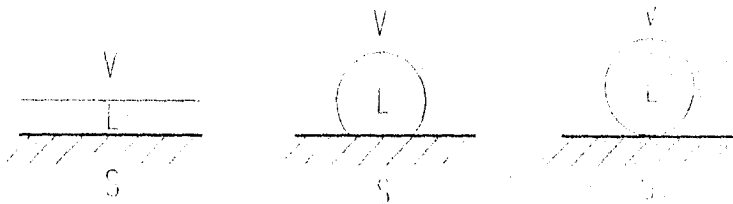


Figura 4. Regímenes de mojado total, mojado parcial y secado para un sistema sólido-líquido-vapor.

El fenómeno de mojado sobre superficies sólidas lo estudió Thomas Young en 1805^[12]. Estableció que el ángulo de contacto está determinado por las tensiones superficiales e interfaciales que corresponden a las tres interfases que se encuentran en la línea de contacto entre la gota y el sustrato (sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor). La relación que lo define se obtiene imponiendo la condición de equilibrio a las fuerzas que actúan paralelas a la superficie sólida en la línea de unión es :

$$\cos \theta = (\sigma_{VS} - \sigma_{LS}) / \sigma_{VL} \quad \text{ec. 1}$$

donde σ_{ij} es la tensión superficial asociada al par de fases ij . Este fenómeno es de gran importancia en aplicaciones como la detergencia, recubrimientos, etc^[1].

Recientemente^[10,13], se ha estudiado el fenómeno de mojado que existe en la interface líquido-vapor de dos fases líquidas (α y β) en equilibrio con su vapor (γ). Para que este fenómeno sea visible es necesario que los líquidos sean parcialmente miscibles y que sus densidades sean similares. Para un sistema binario, los regímenes de mojado que se presentan son mostrados en el esquema de la figura 5.

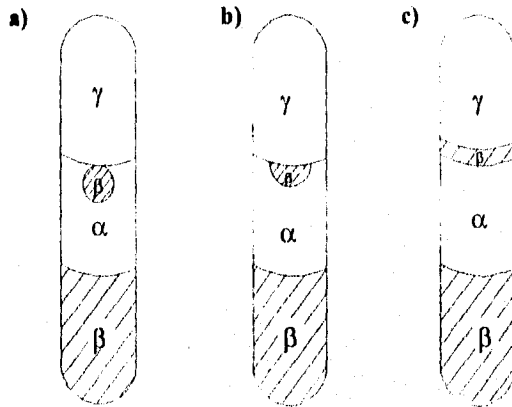


Figura 5. Regímenes de mojado en la interfase fluida de un sistema en coexistencia de tres fases

a) No mojado o secado. b) Mojado parcial. c) Mojado total.

Los tres ángulos de contacto asociados a esta situación (θ_1, θ_2 y θ_3) se ilustran en la figura 6.

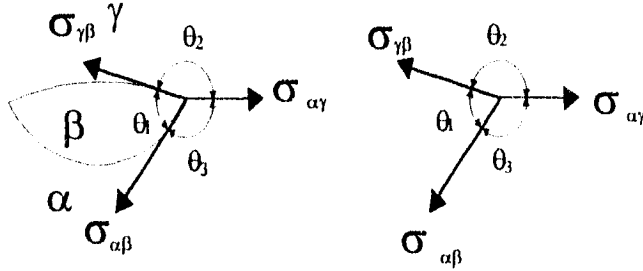


Figura 6. Gota de la fase ligera flotando sobre la fase pesada indicando θ_i y σ_i asociadas.

Sin embargo, el ángulo de contacto determinado experimentalmente para estos sistemas se muestra en la figura 7^[12].

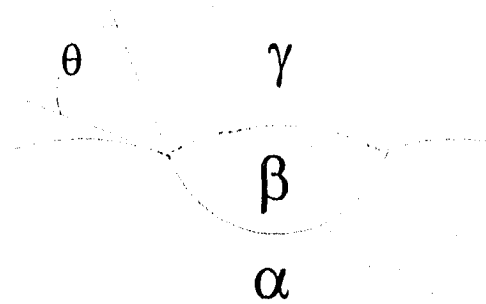


Figura 7. Ángulo de contacto θ determinado experimentalmente^[12].

El balance de fuerzas en la línea de contacto de las fases α - β - γ para este ángulo esta dado, como para los demás, por la ley de cosenos^[12]:

$$\sigma_{\beta\gamma}^2 = \sigma_{\alpha\gamma}^2 + \sigma_{\alpha\beta}^2 - 2\sigma_{\alpha\gamma}\sigma_{\alpha\beta}\cos\theta \quad \text{ec.2}$$

De acuerdo a lo anterior es claro que la naturaleza del "mojado" es manipulable si se logra alterar una o varias de las tensiones superficiales involucradas. Para ello se nos abren tres posibilidades: i) modificar la temperatura^[12,13,14], ii) adicionar nuevos componentes^[10,12], y iii) cambiar de componentes del sistema^[10]. Los tres caminos nos pueden llevar a observar cambios de uno a otro régimen de mojado.

Una práctica común utilizada tanto en procesos a nivel industrial como también en la vida cotidiana para manipular las propiedades de mojado y que posee un gran potencial tecnológico es cambiar la composición química del sistema. La acción de tensoactivos que facilitan el mojado de la superficie a limpiar, por la disminución de las tensiones superficiales entre las fases en coexistencia es un ejemplo típico de ello.

1.3. Estudios previos sobre el fenómeno de mojado en la interface líquido - vapor de sistemas binarios

1.3.1. Sistema Acetonitrilo + Ciclohexano.

En 1988 se reportó un estudio del ángulo de contacto θ en la interface "fase rica en acetonitrilo - vapor", entre 30 y 72 °C para el sistema acetonitrilo + ciclohexano^[15]. Este sistema es parcialmente miscible y presentó una TCS = 75.61 °C. A temperatura ambiente la diferencia en densidades de las fases en coexistencia es de sólo 0.003 g/cm³, siendo la fase más densa la rica en acetonitrilo. Sin embargo, arriba de 40 °C ocurre una inversión de densidades, dando lugar a que la fase rica en acetonitrilo α flote encima de la fase rica en ciclohexano β y que se formen gotas de β en la interfase α - γ , tal y como se muestra en la figura 5. Se encontró que $\theta = 40 \pm 5^\circ$ entre 30 y 60 °C, pero después de 60 °C el ángulo de contacto disminuye drásticamente en un intervalo pequeño de temperatura para llegar a cero en 72.2 °C (figura 8), es decir, antes de la TCS. Es decir, este sistema cambia su régimen de mojado al modificar la temperatura, presenta una transición de mojado en la temperatura de mojado $T_w = 72.2^\circ\text{C}$ y esta transición parece que ocurre de manera continua^[15].

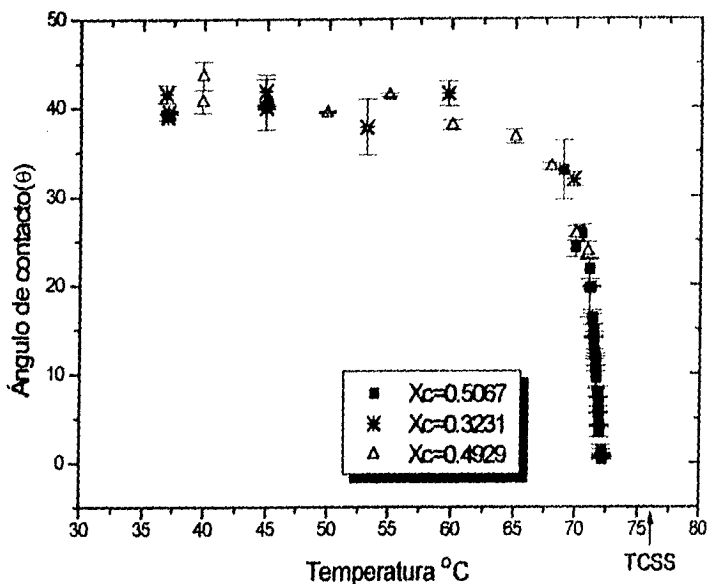


Figura 8. Ángulo de contacto θ vs temperatura para el sistema acetoneitrilo + ciclohexano [15].

1.3.2. Sistemas Metanol + Alcano.

En 1988 se estudiaron las tensiones interfaciales y el cambio en el régimen de mojado al cambiar uno de los componentes para los sistemas binarios metanol + n-hexano, n-octano, n-decano y n-dodecano a 25 °C [10]. Estos sistemas son parcialmente solubles y sus TCS se muestran en la tabla 2. En esta tabla también se muestran las tensiones superficiales y la tensión interfacial de las fases en coexistencia y el coseno del ángulo de contacto del esquema de la figura 7 que se calculó con la ecuación 2, sabiendo que a 25 °C la fase más densa (α) es la rica en metanol. Se observa que todas las tensiones aumentan al incrementar el tamaño del alcano y que estos sistemas presentan los regímenes de mojado total (n-hexano), mojado parcial (n-octano y n-decano) y de secado (n-dodecano).

Tabla2.

Tensiones Superficiales de las fases ricas en metanol σ_m ($\beta\gamma$) y ricas en el alcano σ_a ($\alpha\gamma$) (dinas/cm), tensión interfacial σ_i ($\alpha\beta$) (dinas/cm) y el coseno del ángulo de contacto θ calculado con la ec. 2 a 25 °C y TCS (°C) de algunos sistemas metanol + n-alcano [10].

alcano	σ_m ($\beta\gamma$)	σ_a ($\alpha\gamma$)	σ_i ($\alpha\beta$)	$\cos\theta$ (θ)	TCS
n-hexano	18.2	17.9	0.10	-3.022 (180)	35.5
n-octano	21.0	21.2	0.97	0.228 (76.8)	67.1
n--decano	21.8	23.4	1.93	0.842 (32.6)	90.3
n-dodecano	22.0	25.0	2.68	1.106 (0)	>p.eb.

Estos investigadores estudiaron el régimen de mojado en celdas de cuarzo rectangulares y con un espesor de 1 mm. Prepararon mezclas en la región de dos fases de cada sistema y las dejaron en equilibrio a 25 °C. Entonces succionaron casi toda la fase ligera de la celda (la fase rica en n-alcano α) hasta dejar únicamente una gota de esta fase reposando sobre la interfase "fase rica en metanol β - vapor γ " (figura 9).

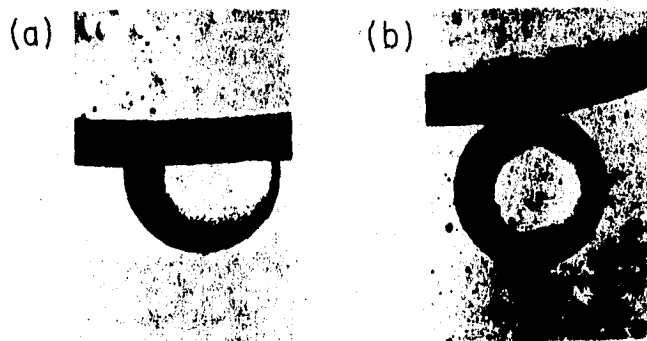


Figura 9. Régimen de mojado de mezclas CH₃OH-n-alcano. (a) fase rica en n-C₈ α ubicada en la interfase fase rica en metanol β - vapor γ y (b) fase rica en n-C₁₂ α separada de la fase vapor γ por una capa de fase rica en metanol [10].

Se encontró que la fase rica en $n\text{-C}_6$ (α) se extiende sobre la fase rica en metanol (β) (régimen de mojado total), que la fase rica en $n\text{-C}_8$ (α) forma una hemiesfera (figura 9a, régimen de mojado parcial) y que la fase rica en $n\text{-C}_{12}$ (α) forma una esfera que permanece flotando debajo de la superficie "fase rica en metanol (β) - aire (γ)" (figura 9b, régimen de secado). Es decir, al incrementar el número de carbonos del alcano, los tres regímenes de mojado aparecen y se puede transitar fácilmente de uno a otro. En esta situación especial, donde la fase (α) flota sobre la fase (β), el ángulo de contacto calculado por la ecuación 2 y ubicado en la tabla 2 corresponde al de la figura 10.

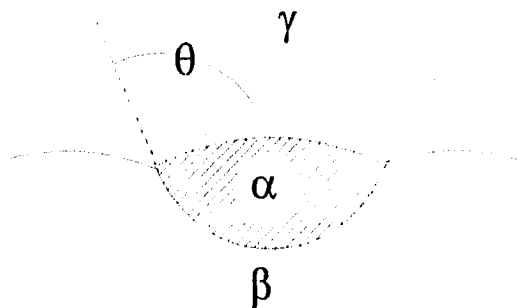
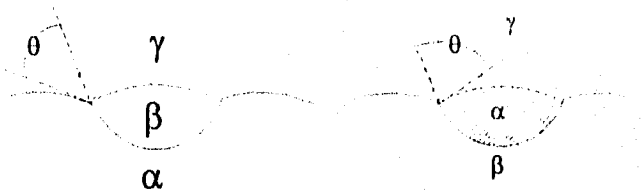


Figura 10. Ángulo de contacto θ en la situación donde la fase (α) flota sobre la fase (β).

Comparando las dos figuras de abajo, la única diferencia que existe entre ellas es la inversión de las fases en coexistencia. Sin embargo, en ambos casos se mide la tensión interfacial entre las fases $\alpha\beta$ y la tensión superficial entre las fases $\alpha\gamma$, en donde α es la fase rica en acetonitrilo y β es la fase rica en alcano.



En 1994 se reportó la transición de mojado para diferentes sistemas binarios metanol + *n*-alcano, incluyendo *n*-C_n fraccionarios^[13]. Estos sistemas tienen una TCS que se incrementa con el tamaño del alcano. Se observó visualmente el ángulo de contacto (correspondiente a la figura 7) en función de la temperatura y antes de la TCS. Se encontró que todos los sistemas estudiados presentan una transición de mojado a una temperatura *T_m* menor a la TCS : los *n*-alcanos < *n*-C_{8,25} exhiben una transición de mojado parcial a secado y un incremento en la *T_m* al aumentar el tamaño del alcano mientras que los *n*-alcanos > *n*-C_{8,5} muestran una transición de mojado parcial a mojado total y un decremento en la *T_m* al aumentar el tamaño del alcano (figura 11).

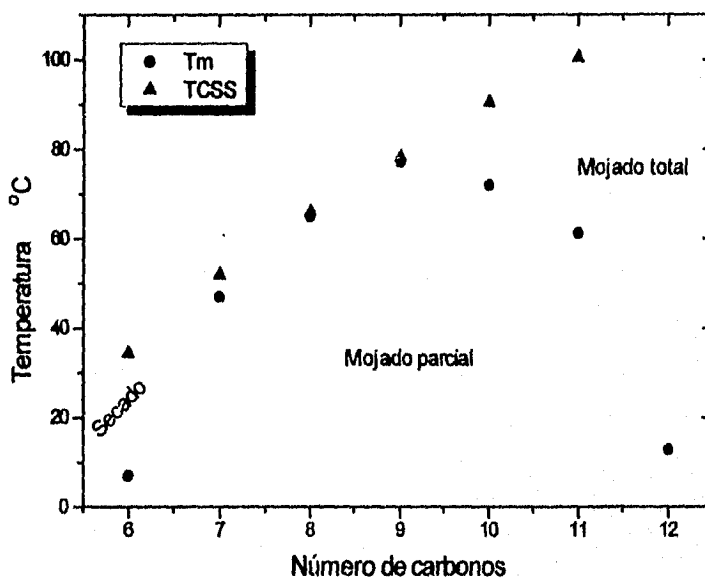


Figura 11. TCSS y Temperaturas de mojado *T_m* para los sistemas binarios CH₃OH + *n*-alcano^[13].

También realizaron mediciones de las tensiones superficiales y la tensión interfacial de las fases en coexistencia y corroboraron que todas las tensiones medidas aumentan de magnitud al incrementar el número de carbonos de la cadena alquílica^[10].

Para explicar los resultados obtenidos es necesario considerar que el fenómeno de mojado se debe al balance de las tensiones superficiales y la tensión interfacial asociadas de las fases en coexistencia de los sistemas binarios parcialmente miscibles estudiados. Así, cuando una masa de un líquido, a temperatura y presión constante, se deposita en una superficie líquida diferente a ésta, se forma una gota que sólo subsiste momentáneamente, extendiéndose inmediatamente hasta cubrir la superficie como una capa de espesor apreciable; un cambio pequeño en la energía libre superficial del sistema está dado por la diferencial total:

$$dG = (\delta G / \delta A_A) dA_A + (\delta G / \delta A_{AB}) dA_{AB} + (\delta G / \delta A_B) dA_B$$

$$\text{pero } dA_B = -dA_A = dA_{AB}$$

donde el líquido A constituye el sustrato; entonces $(\delta G / \delta A_A) = \sigma_A$ etc.

El coeficiente $(\delta G / \delta A_A)_{\text{Area}}$ da el cambio de energía libre para la extensión de una película de líquido B sobre el líquido A y es llamado coeficiente de extensión de B en A. En la situación simplificada de la extensión de la fase β sobre la fase α (ver figura 6) se utiliza el coeficiente de extensión $S_{\beta/\alpha}$ para calcular su cambio de energía libre^[11]:

$$S_{\beta/\alpha} = \sigma_{\alpha\gamma} - \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\beta} \quad \text{ec. 3}$$

donde si $S_{\beta/\alpha}$ es positivo $(\sigma_{\alpha\gamma} > (\sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\beta}))$ la extensión o mojado total de la fase α sobre la fase β ocurre con una disminución de la energía libre y el proceso es espontáneo.

La extensión de este proceso en función de la temperatura se logra al realizar la comparación $\sigma_{\alpha\gamma}$ vs $(\sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\beta})$ (figura 12)^[15] y al considerar la disminución normal de las tensiones superficiales y la tensión interfacial en función de la temperatura hasta la TCS. En la figura 12 se consideró que la fase α , de mayor densidad, tiene la mayor tensión superficial, lo que es común. Al aumentar la temperatura pueden ocurrir cuatro

casos : i) $\sigma_{\alpha\gamma} > (\sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\beta})$ (figura 12a), i. e. un régimen de mojado total en todas las temperaturas; ii) $\sigma_{\alpha\gamma} < (\sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\beta})$ abajo de T_m y $\sigma_{\alpha\gamma} > (\sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\beta})$ arriba de T_m , con una T_m alejada de la TCS (figura 12b), es decir, una transición de mojado parcial a mojado total discontinua (primer orden); iii) $\sigma_{\alpha\gamma} < (\sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\beta})$ abajo de T_m y $\sigma_{\alpha\gamma} > (\sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\beta})$ arriba de T_m , con una T_m cercana de la TCS (figura 12c), lo que se considera una transición de mojado parcial a mojado total continua (segundo orden), y iv) $\sigma_{\alpha\gamma} < (\sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\beta})$ (figura 12d), i. e., un régimen de mojado parcial en todas las temperaturas [15].

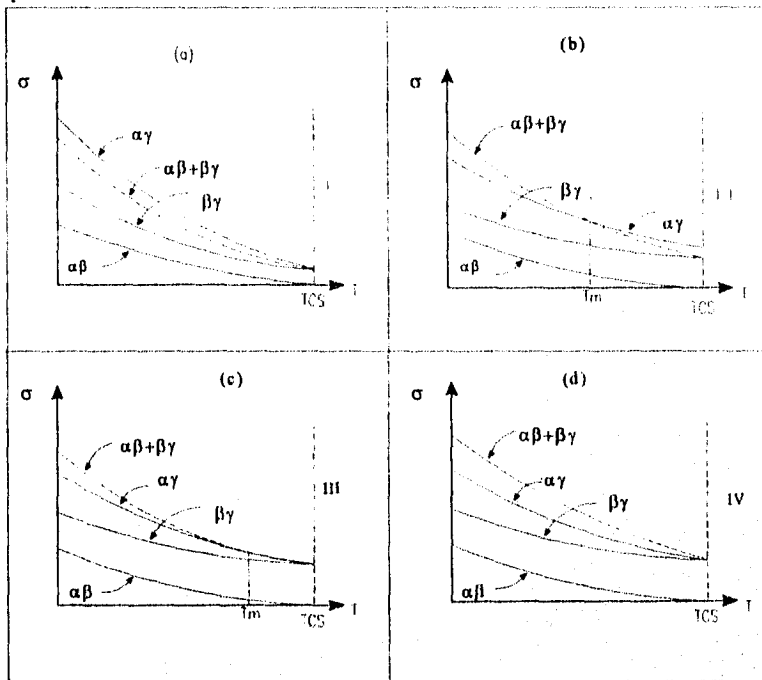


Figura 12. Regímenes y transiciones de mojado en función de la temperatura [15].

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1. Plan de trabajo.

Para determinar el fenómeno de mojado de sistemas líquidos binarios parcialmente miscibles en la interface líquido - vapor a 25 °C lo más sencillo es, si el sistema lo permite, medir el ángulo de contacto asociado. Para caracterizar qué fase se extiende sobre la otra, se miden las densidades de las fases en coexistencia. Y para explicar el fenómeno se determinan las tensiones superficiales e interfaciales de las mezclas empleadas. El primer paso realizado en el caso de los sistemas acetonitrilo + alcano lineal, ramificado y cíclico fué verificar la toxicidad y pureza de los componentes. Entonces, se certificó cuáles de los sistemas en estudio presentaban dos fases a 25 °C y se prepararon muestras en la región de dos fases, donde se determinaron los ángulos de contacto mediante fotografías amplificadas de gotas de la fase ligera suspendidas en la fase pesada. Finalmente, se prepararon aproximadamente diez mililitros de cada fase para determinar en cada una la densidad y las tensiones superficiales e interfaciales de las fases en equilibrio.

2.2. Reactivos utilizados

Acetonitrilo:

Es una sustancia líquida a temperatura ambiente, de peso molecular 41.053 g/mol, su fórmula química es CH_3CN , con punto de ebullición igual a 81.6°C, su punto de fusión es -45°C y densidad a 25 °C de 0.7747 g/cm³. Es muy útil como disolvente polar y arde con flama luminosa. Es miscible con agua, metanol, acetato de metilo, acetona, éter, cloroformo y muchos hidrocarburos insaturados. Inmiscible con varios hidrocarburos saturados. Causa irritación en la piel y es venenoso. El acetonitrilo utilizado es de la compañía Aldrich y presenta una pureza mayor al 99.9 % en mol.

En las siguientes tablas se muestra las características de los alcanos usados.

Alcanos lineales:

Tabla 3. Características de los n-alcanos utilizados

Sustancia	Pureza	Marca	PM	Densidad
	%		(g/mol)	a 25°C (g/cm ³)
n-hexano	99	Aldrich	86.178	0.6548
n-heptano	99	Aldrich	100.205	0.6794
n-octano	99	Aldrich	114.233	0.6986
n-decano	99	Aldrich	142.287	0.7263
n-dodecano	99	Aldrich	170.341	0.7451
n-tetradecano	99	Aldrich	198.395	0.7631
n-hexadecano	99	Aldrich	226.449	0.7731

Alcanos cíclicos:

Tabla 4. Características de los alcanos cíclicos utilizados

Sustancia	Pureza	Marca	PM	Densidad a 25°C
	%		(g/mol)	(g/cm ³)
Ciclopentano	98	Aldrich	70.135	0.7510
Ciclohexano	99	Mallinckrodt	84.162	0.7738
Ciclooctano	99	Aldrich	112.217	0.8340

Alcanos ramificados:

Tabla 5. Características de los alcanos ramificados utilizados

Sustancia	Pureza	Marca	PM	Densidad a 25°C
	%		(g/mol)	(g/cm ³)
2,2-dimetilbutano	99	Aldrich	86.178	0.6444
2,2,4-trimetilpentano	99	Aldrich	114.233	0.6878
2,2,4,6,6-pentametilheptano	99	Wiley	170.341	0.7208
2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano	98	Aldrich	224.433	0.7930
2,6,10,14-tetrametilpentadecano	98	Aldrich	268.531	0.7850
2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano	99	Aldrich	422.829	0.8100

Todos los reactivos orgánicos se utilizaron sin purificación previa.

2.3. Aspectos de seguridad en el manejo de los reactivos.

Farmacológicamente, los hidrocarburos pueden ser agrupados como anestésicos generales. Los vapores de los alcanos utilizados en éste trabajo son irritantes para las membranas mucosas; la irritación incrementa en intensidad del pentano al octano. Los alcanos líquidos son disolventes e irritantes primarios de la piel, algunos de ellos son higroscópicos, por ejemplo el n-hexadecano. Todos los reactivos utilizados son inflamables.

Para evitar accidentes en su manejo, se trabajó en un lugar con una ventilación adecuada evitando así que los vapores fueran inhalados, con el uso de una bata se logró que los líquidos no tuvieran contacto con la piel. Para manipular todos los reactivos se recomienda usar guantes y goggles.

Se tuvo cuidado de mantener los reactivos lejos de chispas y flamas, además de tener siempre cerrados los contenedores antes y después de usarlos para evitar derrames.

Para el caso del acetonitrilo se tuvo mayor cuidado en su manejo debido a que es un líquido venenoso e irritante.

En la preparación de las mezclas se utilizaron cantidades pequeñas de reactivos con el auxilio de jeringas para evitar desperdicios y derrames de los líquidos.

En caso de tener contacto, ya sea en ojos y/o piel, con alguno de éstos reactivos se recomienda lavar la zona afectada con abundante agua

2.4. Determinación del ángulo de contacto.

Una vez verificado que todos los sistemas de interés presentan dos fases líquidas en coexistencia se procedió a preparar muestras de cuatro sistemas en cuatro celdas de vidrio con capacidad total de doce mililitros y camisa de vidrio para su equilibrio térmico. Las celdas se encuentran conectadas a un baño termostático Cole Parmer modelo 1268-14, con precisión de ± 0.01 °C, utilizando Nujol como fluido. Estas celdas se conectan también al tensiómetro interfacial de gota rotatoria SITE-04, donde se registró la temperatura en ± 0.1 °C. Se agregaron 2.5 mililitros de acetonitrilo y se añadían porciones de 0.5 mililitros del alcano, agitando en cada momento, hasta que se formara una gota de la fase rica en el alcano en la superficie líquido-vapor. En el caso de los sistemas donde la fase rica en el alcano es la más densa, se tuvo cuidado de colocar una gota de esta fase en la superficie.

Se realizaron al menos tres registros fotográficos de cada gota suspendida utilizando una cámara Nikon 8008 con lente zoom 35-70 mm y un tiempo de exposición de 1/100 seg., sostenida por un trípode, a una distancia aproximada de 15 a 20 cm de la celda, para lograr que las imágenes presentaran mayor nitidez. Para cada una de las muestras se hicieron pruebas de enfoque, modificando la luminosidad y el ángulo de toma, hasta que los bordes de las intercaras que forman la gota suspendida estén bien definidas. Es importante esta medición ya que el ángulo de contacto se deriva de la placa fotográfica.

El ángulo de contacto se determinó en imágenes amplificadas (200 %) de las fotografías impresas trazando líneas rectas en las intercaras líquido-vapor y líquido-líquido ilustradas en la figura 10. En la figura 13 se observan fotocopias de las fotografías de dos sistemas en donde se aprecian diferentes ángulos de iluminación y trazo de rectas sobre las gotas.

De cada ampliación se tomaron dos lecturas del ángulo de contacto y del total de lecturas para cada sistema se obtuvo un valor promedio y una desviación estándar.

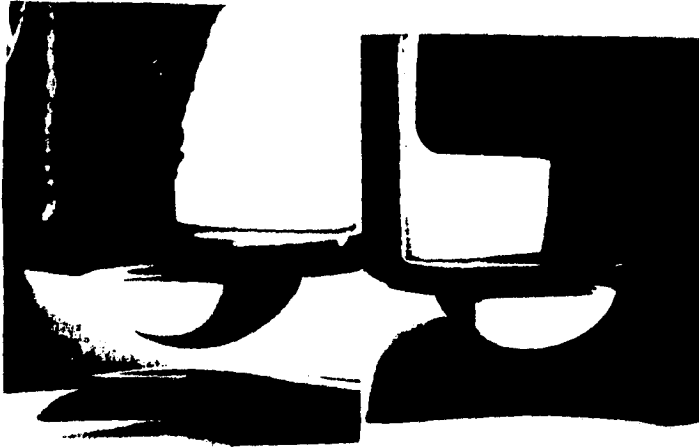


Figura 13. Fotocopias de las placas fotográficas del sistemas acetonitrilo + nC₁₆.

Es difícil estimar la incertidumbre en la medición del ángulo de contacto del método utilizado debido a las diferentes fuentes de error, como la pureza de las sustancias, nitidez en la imagen, amplificación de la placa, alineación imperfecta de la gota; etc. Por lo tanto, se reportó la reproducibilidad de una serie de experimentos bajo condiciones idénticas, como una medida de la precisión en la medición del ángulo de contacto, que resultó en nuestro estudio de $\pm 5^\circ$, que es un valor similar al reportado en trabajos anteriores⁽¹⁶⁾.

2.5. Determinación de densidades.

Las densidades se determinaron con un densímetro de celda vibratoria modelo 03D SODEV (Sherbrooke, P. Q., Canadá), cuyo funcionamiento está basado en las propiedades de un oscilador mecánico, donde la frecuencia de resonancia τ de la celda de acero inoxidable depende de la densidad ρ del fluido que contiene según la siguiente expresión $\rho = A+B\tau^2$, donde A y B son constantes del densímetro, las cuales se calculan midiendo el periodo de resonancia τ de dos fluidos de densidad conocida⁽¹⁷⁾.

Los líquidos empleados como referencia a 25 °C fueron ciclohexano Mallinckrodt con pureza del 99 % (se utilizó la densidad reportada de 0.77389 g/cm³) y tetracloruro de carbono Baker con pureza de 99.99 % (se utilizó la densidad reportada de 1.58439 g/cm³). La densidad de cada fase estudiada se obtiene del promedio de lecturas de τ y aplicando la ecuación mencionada. La cantidad de líquido que se requiere en el densímetro es del orden de 1 cm³ y la precisión de las densidades medidas es de 0.00001 g/cm³, lo que se logra evitando fluctuaciones en la temperatura ($\pm 0.001^\circ\text{C}$) al emplear un control de temperatura modelo CT-L de marca SODEV (Sherbrooke, P. Q. Canadá).

2.6. Determinación de la tensión superficial

El método utilizado es uno de los más empleados, el método del anillo usando un tensiómetro de Du Noüy. Este método se fundamenta en la determinación de la fuerza F necesaria para separar un anillo metálico (de peso F_{anillo}) de la superficie de un líquido según la ecuación 4^[1].

$$F = F_{\text{anillo}} + \sigma(4\pi R) \quad 4$$

donde el perímetro del anillo en contacto con la superficie es $4\pi R$ y R es el radio promedio de la circunferencia del anillo (figura 14).

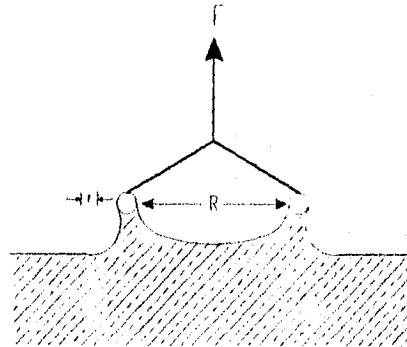


Figura 14. Esquema del método del anillo para determinar tensión superficial

En la práctica, la ecuación 4 no se usa ya que al separar el anillo de la superficie de trabajo siempre lleva consigo cierta cantidad de líquido por lo que la fuerza F medida debe ser corregida. El tensiómetro Du Noüy Cenco modelo 70535, que se utilizó para determinar esta propiedad, proporciona directamente un valor experimental de tensión superficial σ^* que debe corregirse por una factor f que se obtiene utilizando el procedimiento descrito por Harkins & Jordan^[18], de manera que la tensión superficial corregida $\sigma = f\sigma^*$.

El tensiómetro de Du Noüy utilizado (Figura 15) es una balanza de torsión de precisión 0.1 dinas/cm y que contiene un alambre al cual se le aplica una fuerza. Al aplicar torsión sobre el alambre unido a la escala se levantan el brazo de torsión y el anillo ubicado en su extremo. Esto se realiza hasta que el anillo se separa de la superficie y entonces se lee la tensión superficial experimental σ^* en la escala graduada de 0 a 90 dinas/cm. El valor decimal se obtiene con ayuda de una escala vernier.

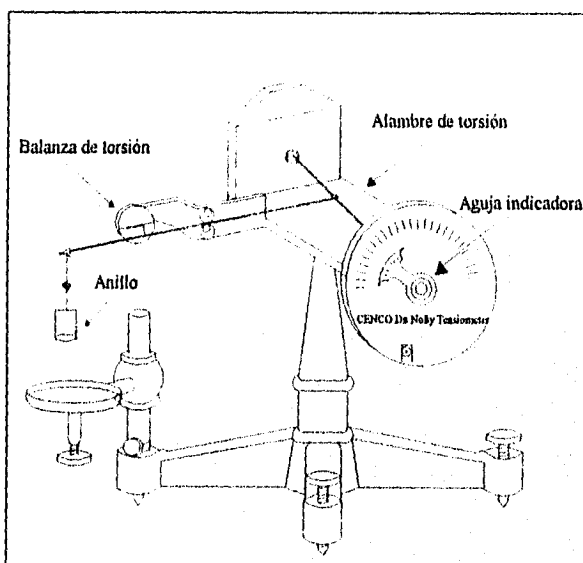


Figura 15. Tensiómetro de Du NOÜY.

El anillo empleado es de platino-iridio con una circunferencia media de 6.020 cm y una relación de radios $R/r = 53.928$, donde r es el radio del alambre.

El procedimiento seguido para la medición es el recomendado en la norma ASTM D-1331-89^[9]. Primero, el equipo se alinea horizontalmente en una base nivelada y exenta de vibraciones. Entonces se coloca el anillo previamente limpio. Esta limpieza se realiza introduciéndolo en acetona y en la parte reductora de una flama para después repetir lo anterior pero ahora utilizando agua destilada como disolvente. Una vez limpio y colocado el anillo, el sistema se ajusta a cero. Esto se hace al darle torsión hasta que el brazo (c) coincida con la marca de equilibrio del indicador óptico, como se observa en la figura 15. Entonces, se fija la escala graduada hasta que la aguja indicadora (d) coincida en el cero.

Para asegurar que el equipo está calibrado se coloca sobre el anillo un objeto que posea un peso m de 500 a 800 mg ($F = mg$, donde $g = 977.94 \text{ cm/s}^2$) y se aplica torsión al alambre hasta que el indicador óptico alcance la posición de equilibrio. La fuerza P que se obtenga de la lectura del instrumento debe coincidir con el valor calculado a partir de la siguiente ecuación: $P = mg/4\pi R$.

Realizado lo anterior, se coloca en una celda (figura 16) la disolución a la cual se desea determinar la tensión superficial. Esta celda posee un diámetro interno de 6.5 cm, una capacidad de 50 ml y una camisa que permite mantener la temperatura constante empleando para ello un baño térmico Haake D8 de precisión $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando agua como fluido. La temperatura se midió con un termómetro digital Cole-Parmer modelo 8403 acoplado a termistores YSI de precisión $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dentro de la celda se añaden 3 ml de cada componente de la disolución agitando con un agitador magnético durante aproximadamente 45 minutos y dejando reposar hasta que las fases se separen completamente. Se deja caer lentamente el anillo limpio hasta tocar la superficie central de la fase superior y se procede a la lectura.

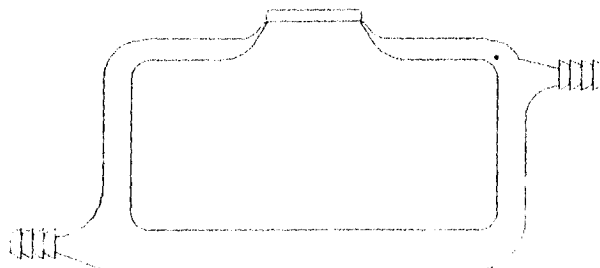


Figura 16. Celda empleada para la determinación de tensión superficial.

Para la determinación de la tensión superficial de la fase más densa se extrae prácticamente toda la fase ligera con una jeringa de tal manera que este no intervenga en la medición y se sigue el procedimiento anterior.

Las mediciones obtenidas con el tensiómetro σ^* deben corregirse mediante un factor empírico (f) el cual depende de las dimensiones del anillo y de la cantidad del material que arrastra al ser desprendido de la superficie. El procedimiento para obtener este factor es el siguiente: i) Primero se calcula la cantidad de líquido que levanta el anillo con la ecuación $m=4\pi\sigma^*/g$, ii) Luego se obtiene el volumen que corresponde a esa cantidad: $V=m/\rho$, iii) Se calcula la relación R^3/V con un valor de $R=6.02/2\pi$. Conociendo la relación R/r (proporcionada por el fabricante) que indica el tamaño del anillo y que en este caso es 53.92 y la relación R^3/V se obtiene el valor del factor f en tablas publicadas por Harkins y Jordan^[18].

De acuerdo con estos autores, el valor obtenido de tensión σ^* puede tener una desviación de hasta 30 % del valor real, por ello la aplicación de este factor. Así, el valor de σ finalmente se obtiene de $\sigma = \sigma^*f$. Con este procedimiento se estima que la incertidumbre de σ es ± 0.1 dina/cm. En la tabla 6 se muestran los valores de f utilizados en este trabajo para una $R/r=53.92$.

Tabla 6. Factor de corrección (f) para una $R/r = 54$ ^[18].

R^3/V	54	R^3/V	54	R^3/V	54	R^3/V	54
0.90	0.943	1.15	0.926	1.55	0.906	1.95	0.891
0.92	0.942	1.20	0.923	1.60	0.904	2.00	0.890
0.94	0.940	1.25	0.920	1.65	0.902	2.10	0.886
0.96	0.939	1.30	0.917	1.70	0.900	2.20	0.883
0.98	0.937	1.35	0.915	1.75	0.898	2.30	0.880
1.00	0.936	1.40	0.913	1.80	0.896	2.40	0.878
1.05	0.932	1.45	0.910	1.85	0.895	2.50	0.875
1.10	0.929	1.50	0.908	1.90	0.893	2.60	0.872

2.7. Determinación de la tensión interfacial.

La técnica de la gota rotatoria es usada rutinariamente para medir tensiones superficiales e interfaciales de y entre fluidos. Estos valores son fundamentales en el conocimiento de los fenómenos superficiales que ocurren en las interfaces. La forma y posición en el equilibrio de las partículas de gotas y burbujas deformables en la interfase son de gran importancia en muchos campos de la industria. Vonnegut⁽²⁰⁾ fue el primero en mostrar que dichas tensiones pueden ser convenientemente determinadas a partir del radio de una gota cilíndrica larga de un fluido en un tubo horizontal, que gira alrededor del eje equis mediante la ecuación :

$$\sigma = \Delta\rho\omega^2R^3/4 \quad \text{ec. 5}$$

En el método de gota rotatoria para determinar la tensión superficial entre un gas y un líquido o la tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles, una gota de un líquido A (o un burbuja de gas) de densidad menor es suspendida en un líquido B de densidad mayor contenido en un tubo horizontal. El tubo rota a una velocidad constante y para cada velocidad de rotación (ω), la gota adopta una forma de equilibrio (figura 17).

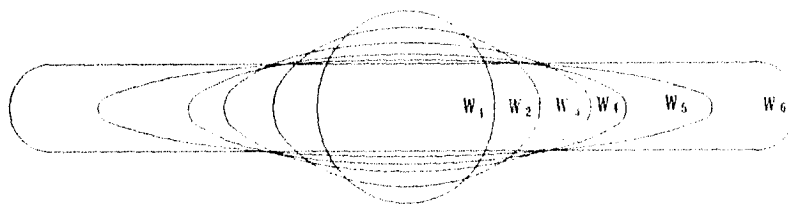


Figura 17. Evolución de una gota rotando desde su forma esférica inicial a una forma cilíndrica larga^[21].

Esta forma está determinada por el balance entre la tensión interfacial y la diferencia de presión en la interfase causada por la fuerza centrífuga y la diferencia de densidades. Al girar el tubo la gota se va deformando en función de la velocidad de rotación^[21].

Se ha observado incluso que a bajas velocidades angulares, el eje de revolución de la gota prácticamente coincide con el eje de rotación, de manera que la suposición de desprestigiar los efectos gravitatorios es correcta.

Si la tensión interfacial fuese nula y se empleara un contenedor de dimensiones infinitas la gota incrementaría su tamaño indefinidamente hasta alcanzar un diámetro infinitesimalmente pequeño, pero debido a que existe tensión interfacial, la gota se alarga hasta que ambas fuerzas, la centrífuga y de tensión interfacial, se equilibren.

A partir de las investigaciones realizadas por Vonnegut, surgió un gran interés por desarrollar mejores métodos que permitiesen medir con precisión la tensión interfacial con base en sus propuestas. En 1978^[22] se realizó una revisión de los distintos tensiómetros de gota rotatoria clasificándolos en tres grupos: a) Tensiómetro interfacial de gota rotatoria sin control de temperatura (Spinning-drop Interfacial Tensiometer, SIT). b) Tensiómetro interfacial de gota rotatoria con control de temperatura (SITE). c) Tensiómetro interfacial de gota rotatoria con control de temperatura y presión (SITE-P).

2.7.1. Descripción del tensiómetro interfacial.

Para determinar la tensión interfacial se utilizó el tensiómetro de gota rotatoria con control de temperatura modelo SITE 04 marca Krüss, el cual se compone de dos módulos. El primero de ellos permite regular la intensidad de iluminación del capilar y seleccionar la velocidad de rotación, midiéndose digitalmente en rpm con una precisión de 0.001 %, mediante un potenciómetro. Este módulo tiene dos pantallas, una muestra la velocidad angular y la otra la temperatura medida alrededor del capilar con un termómetro de resistencia de platino. El segundo módulo consta de una plataforma inclinable que contiene una cámara donde se ubica el capilar (diámetro 3.5 mm) soportado por los extremos además de dos ventanas de observación, una lateral y otra superior (Figura 18). Enfrente de ellas se localiza un microscopio con dos objetivos y escala de 0 a 8 ± 0.01 unidades.

Un accesorio importante del SITE 04 que fue usado en este trabajo permite utilizar pequeñas cantidades de líquido; consta de dos tapones para los extremos que reducen el volumen requerido a aproximadamente 1 mL.

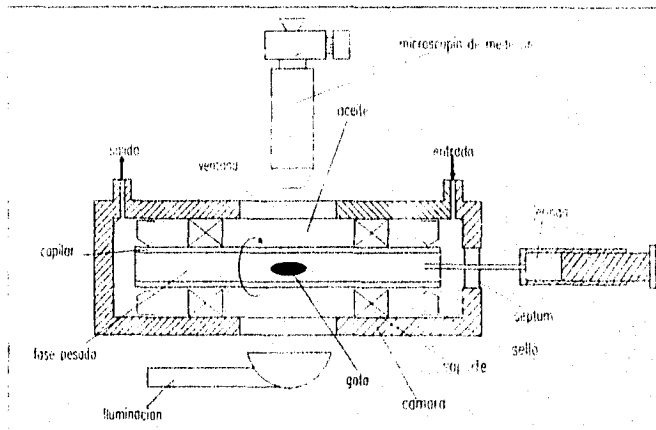


Figura 18. Esquema del módulo de medición del SITE 04

2.7.2. Técnica de medición¹³¹.

Inicialmente se prepara la muestra en la misma celda utilizada para medir el ángulo de contacto. Se equilibra su temperatura y la del tensiómetro SITE 04 con una variación de 0.1°C con un baño termostático Cole Parmer modelo 1268-14 utilizando Nujal como fluido de control de temperatura. Entonces, se llena el capilar con la fase líquida de mayor densidad : se inclina la plataforma totalmente mediante el dispositivo que se encuentra a la derecha del SITE 04; se sella un extremo del capilar con un *septum* y por el otro extremo se inyectan, empleando una jeringa, 2 ml de la fase de mayor densidad evitando que el aire quede atrapado en su interior. Esto último se logra encendiendo el control de velocidad y aumentándolo aproximadamente a 6000 rpm hasta que las burbujas de aire abandonen el interior del capilar, estando inclinado en todo momento el equipo. Así, el capilar lleno se tapa herméticamente y el equipo se regresa a su posición horizontal. Entonces se inyecta un volumen de 15 a 30 μL . de la fase ligera utilizando una jeringa con aguja larga para colocar la gota en el centro del capilar.

Una vez localizada la gota en el centro del campo visual se hace rotar al capilar durante 5 minutos a 2000 rpm para alcanzar el equilibrio girostático. Luego se incrementa la velocidad de rotación para lograr que la longitud de la gota sea, aproximadamente, igual o mayor a 4 veces su diámetro. Si se cumple esta condición se procede a medir el diámetro máximo de la gota utilizando un microscopio graduado. Se registran las lecturas para diferentes velocidades de rotación (por ejemplo, en incrementos de 500 rpm) y se miden los diámetros correspondientes. Se limpia el capilar para llenarlo nuevamente repitiendo lo anterior hasta que un conjunto de lecturas y mediciones de diámetros en dos gotas independientes presenten valores similares.

Los diámetros medidos están en unidades del ocular (d) y deben ser corregidos, pues son un valor amplificado respecto a su valor real debido al índice de refracción de la fase pesada, a la curvatura del capilar, al índice de refracción del fluido utilizado para controlar la temperatura y a la curvatura de la cámara de control de temperatura.

Para obtener el factor de amplificación X que corrija los datos experimentales de diámetros d se introduce al tubo capilar en reposo lleno de la fase más densa un alambre de acero inoxidable de diámetro perfectamente conocido. Entonces, se mide su diámetro d_a en diferentes posiciones a lo largo del capilar y se obtiene un valor promedio. De la relación entre su diámetro real y su diámetro medido se obtiene el factor de amplificación $X = 0,98 \text{ mm /promedio } d_a$. De manera que los diámetros corregidos tienen la expresión dX .

Para calcular la tensión interfacial en mN/m utilizando la ecuación de Vonnegut es necesario utilizar unidades del Sistema Internacional (S.I.); así, la densidad debe estar en Kg/m^3 , ω en rad/s y R en m. Con el uso del SITE 04 se obtienen la velocidad de rotación ω en rpm y el diámetro corregido de la gota (dX) en mm, mientras que la diferencia en densidad de las fases en coexistencia $\Delta\rho$ está en g/cm^3 . Y entonces es posible utilizar estos valores en el cálculo de la tensión superficial σ en mN/m (= dinas/cm) si se emplea además un factor de conversión adecuado :

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

donde e es el factor de conversión utilizado igual a $3.427E-7 \text{ mNcm}^3\text{min}^2/\text{mg mm}^3$.

Con este procedimiento de medición se obtienen tensiones interfaciales con una precisión experimental menor al 0.05 % y un error menor al 2 %^[23].

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS

1. Ángulos de contacto.

En la determinación del ángulo de contacto para los sistemas acetonitrilo + alciano es importante aclarar que el ángulo que se mide depende del arreglo del sistema. En la figura 19 se observa, de forma esquemática, que cuando existen dos líquidos L1 y L2 en equilibrio con su vapor V se pueden tener cuatro tipos de arreglos distintos y que de acuerdo a ellos el ángulo a medir es diferente; es decir, cuando la fase pesada es L1 y la fase ligera es L2; suspendiendo una gota de L1 en L2, el ángulo de contacto a medir es el que se forma entre las intercaras L2-V y la línea de extensión de la intercara entre L2-gota-L1 (figura 19a). Para el caso en que la fase pesada sea L2 y la fase ligera sea L1, y se suspende una gota de L2 en L1, el ángulo a determinar se muestra en la figura 19d. Cuando exista sólo la fase pesada y en ella se tiene una gota de la fase ligera o viceversa, los dos ángulos distintos a determinar se muestran en la figura 19b y 19c.

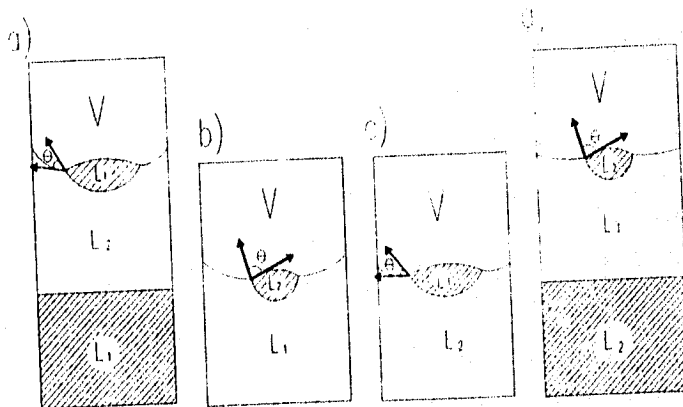


Figura 19. Arreglos de las fases y ángulos a medir.

En la figura 20 se muestra el comportamiento del ángulo de contacto en función del tamaño y estructura de los alcanos para los sistemas acetonitrilo + alcano. En ella se observa que en los alcanos cíclicos el ángulo de contacto de la gota aumenta conforme crece el tamaño de la cadena del hidrocarburo, pero este sistema no presenta un comportamiento uniforme; es decir, que para un incremento regular de grupos metileno en el alcano cíclico, el ángulo de contacto crece rápidamente, esto es que entre el ciclooctano y el ciclodecano el ángulo aumenta aproximadamente 2.5 veces el valor de la diferencia entre el ciclohexano y el ciclooctano. En estos mismos hidrocarburos existe un cambio en el régimen de mojado a partir del ciclopentano pasando de mojado total ($\theta \geq 180^\circ$) a un mojado parcial ($0 < \theta < 180$).

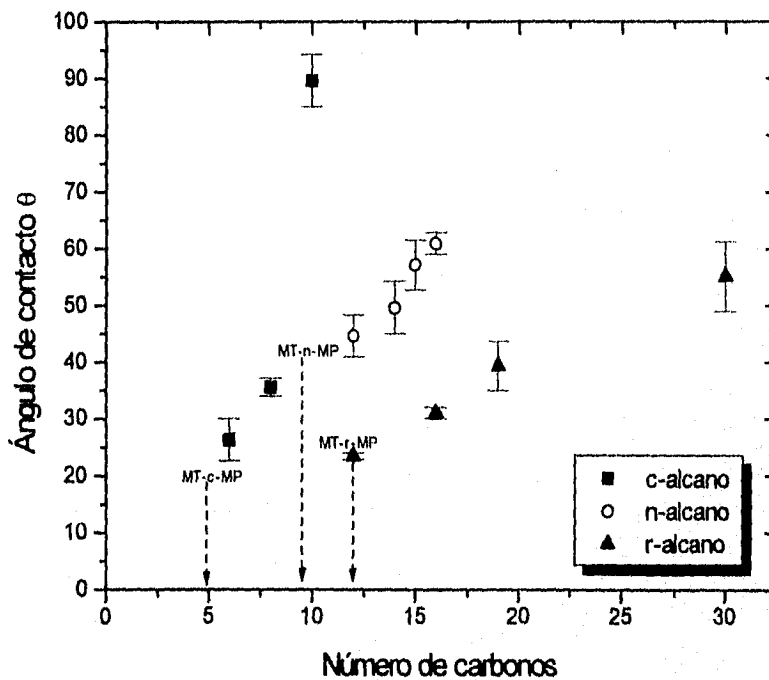


Figura 20. Ángulo de contacto para el sistema acetonitrilo+alcano.

Los alcanos lineales muestran que al incrementar el número de metilenos en la cadena hidrocarbonada el ángulo de contacto aumenta de forma monótona; es decir, que la diferencia en el valor del ángulo entre uno y otro hidrocarburo lineal es proporcional al agregar grupos metilenos a estos alcanos. En estos sistemas se observó que conforme crecía la cadena principal del alcano la gota se iba formando lo que se traduce en un valor mayor del ángulo de contacto pasando de un régimen de mojado total a uno de mojado parcial a partir del n-decano.

En los alcanos ramificados existe un aumento paulatino en el valor del ángulo de contacto respecto al crecimiento de la cadena hidrocarbonada, con desviaciones mínimas en el comportamiento debido a que este aumento no es uniforme; es decir, que depende de la posición de los grupos metilo que se encuentran en la cadena principal lo cual modifica su estructura. Sin embargo, la tendencia general que muestran los valores de los ángulos está de acuerdo con el comportamiento creciente esperado. En estos alcanos el cambio de régimen de mojado sucede entre el ramificado 8 y el ramificado 12 pasando de mojado total a mojado parcial.

2. Densidades

En la figura 21 se observa que las densidades de los alcanos cíclicos saturados siguen un comportamiento uniforme creciente lo que nos indica que esta propiedad depende exclusivamente de la interacción entre moléculas. Si la densidad de los cicloalcanos puros sigue una misma conducta entonces se espera que en una mezcla de dos líquidos, donde sólo uno de los componentes de una serie homóloga varía en su conducta, pueda ser semejante al comportamiento de los líquidos puros; es decir, si la única diferencia entre los sistemas acetonitrilo+ciclopentano y acetonitrilo+ciclohexano es un grupo metileno, la densidad de la mezcla tendrá un comportamiento suave y regular similar a la conducta del alcano puro.

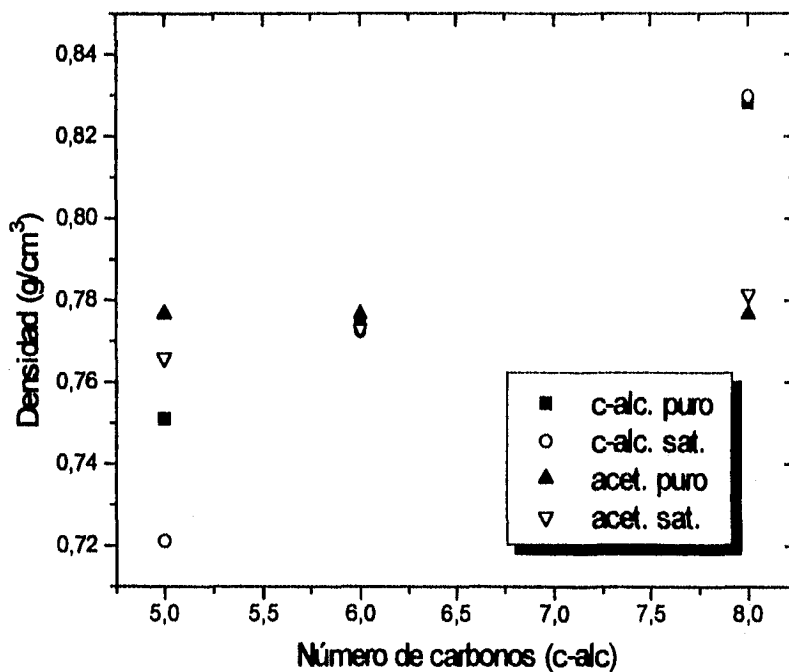


Figura 21. Comportamiento de la densidad para los sistemas acetónitrilo + c-alcano.

La curva de densidad para la fase rica en acetónitrilo tiene un comportamiento creciente para los primeros alcanos estudiados para luego mantener un valor constante cerca del valor de la densidad del acetónitrilo puro.

En la figura 22 se muestra el comportamiento monótono de la densidad de los alcanos lineales saturados al aumentar grupos metileno a la cadena base (n-pentano). El crecimiento uniforme indica, nuevamente que esta propiedad sólo está en función de las interacciones entre moléculas del acetónitrilo y el alcano correspondiente, por lo que al incrementar el tamaño de la cadena hidrocarbonada el valor de la densidad aumenta suavemente.

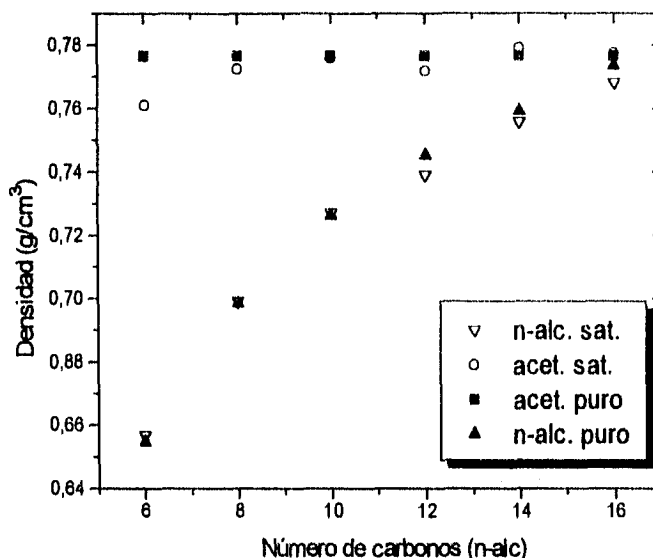


Figura 22. Comportamiento de la densidad para los sistemas acetónitrilo + n-alcano.

La densidad de los alcanos ramificados saturados es mostrada en la figura 23. En ella se observa un comportamiento creciente al aumentar el tamaño del alcanos y dependiendo de su estructura se aleja poco de la tendencia general que presenta la curva. Esta conducta nos indica que prevalecen las fuerzas intermoleculares que existen entre los componentes que forman la mezcla binaria y el aumento en el peso molecular.

Para todos los sistemas estudiados en este trabajo la densidad de la fase rica en acetónitrilo presenta un comportamiento que va creciendo para los alcanos pequeños en tamaño pero al aumentar el número de carbonos el valor de la densidad permanece constante y es semejante a la densidad del compuesto puro, esta conducta se explica porque para los primeros alcanos la solubilidad es mayor respecto a los alcanos que tiene un peso molecular más grande y conforme crece el tamaño del hidrocarburo la saturación llega a su límite en un valor cercano a la densidad del acetónitrilo puro.

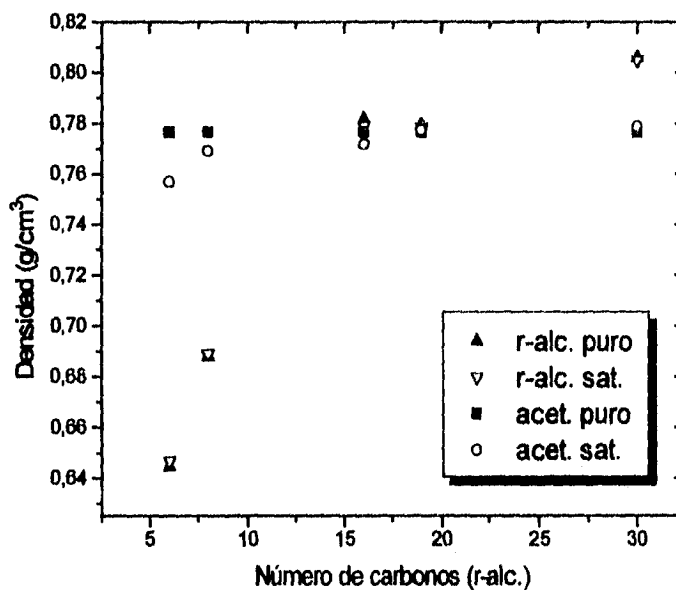


Figura 23. Comportamiento de la densidad para los sistemas acetonitrilo + r-alcano.

Para las gráficas donde existe un cruce en la curva de densidad entre la fase rica en acetonitrilo y la fase rica en alcano hay inversión de fases, esto nos indica que el ángulo de contacto a medir es distinto antes y después del cruce (ver figura 19).

La comparación de la densidad de los sistemas acetonitrilo+alcano se muestra en la figura 24 donde se observa que los valores de la densidad de los alcanos saturados siguen el orden creciente como sigue cíclico, lineal y ramificado para un mismo isómero debido a que los alcanos cíclico pueden saturarse con una mayor cantidad de acetonitrilo al tener la superficie mas grande lo que hace que aumente su masa en menor proporción a su volumen. los alcanos ramificados son los de menor área y, por lo tanto, la cantidad de acetonitrilo para saturarlo disminuye al aumentar la cadena del alcano.

La fase rica en acetonitrilo sigue una conducta similar con valores cercanos a la densidad del compuesto puro.

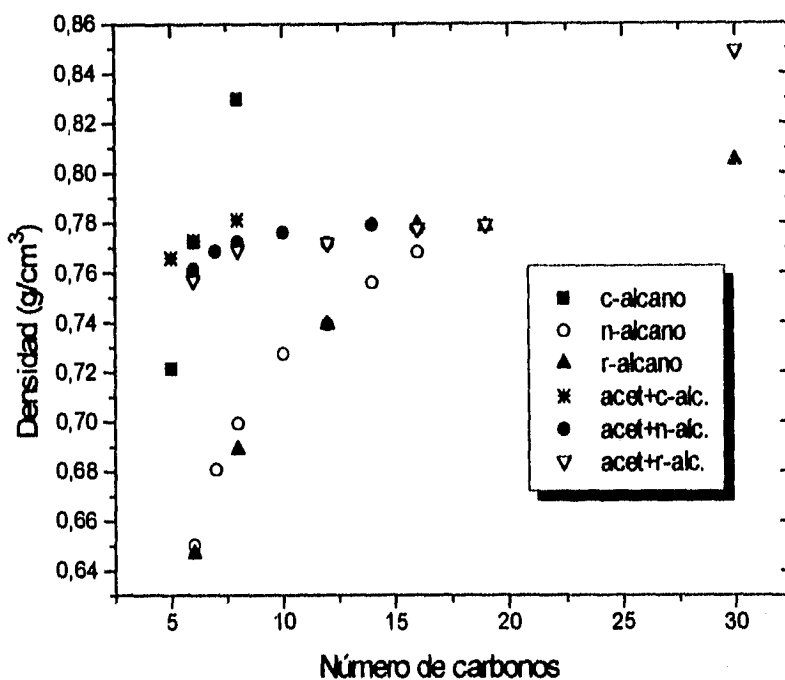


Figura 24. Comparación de las densidades para los sistemas acetonitrilo + alcano.

3. Tensión superficial.

En la figura 25 se presenta el comportamiento de la tensión superficial de los sistemas acetonitrilo + c-alcano donde nuevamente se observa que la conducta de esta propiedad depende únicamente de las interacciones presentes en el sistema. De esta manera, al agregar grupos metilenos a la cadena del alcano, existe mayor área superficial de interacción molecular y por lo tanto, la tensión superficial aumenta. Es preciso mencionar que este comportamiento creciente en los valores de tensión de los compuestos puro y de los saturados demuestra que la pureza de los mismos es fundamental para obtener los resultados esperados.

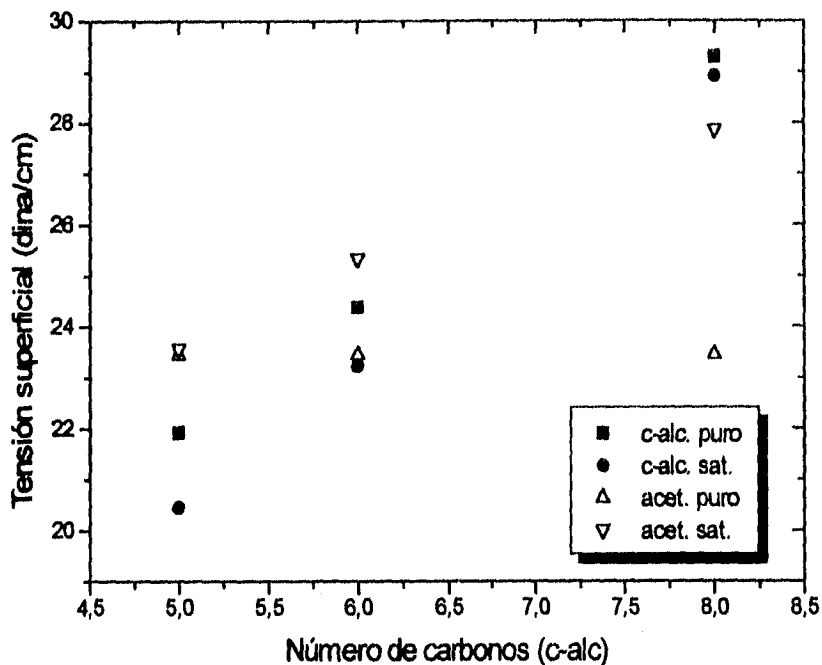


Figura 25. Comportamiento de la tensión superficial para los sistemas acetónitrilo + c-alcano.

En los alcanos lineales saturados la tensión superficial tienen una conducta creciente suave conforme aumenta la cadena del hidrocarburo siguiendo la tendencia de los valores de los componentes puros, comprobando que este comportamiento tiene base solamente en interacciones moleculares las cuales son mayores al incrementar el área superficial de la molécula entre el acetónitrilo y el alcano (figura 26).

Comparando con la curva de la fase rica en acetónitrilo ésta aumenta para los primeros alcanos hasta llegar a un valor constante aun aumentando grupos metileno a la cadena principal del hidrocarburo lo que indica que la fase se encuentra en el límite de miscibilidad y su valor de tensión no se afectará.

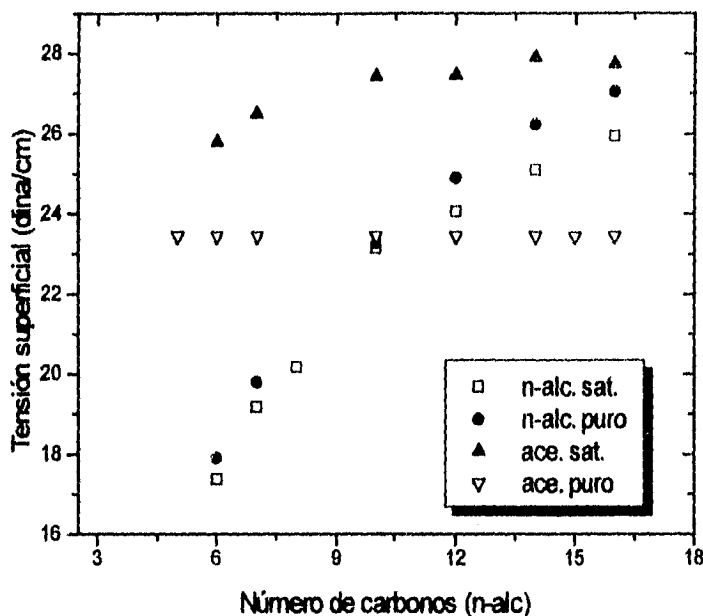


Figura 26. Comportamiento de la tensión superficial para los sistemas acetoneitrilo + n-alcano.

El comportamiento de los alcanos ramificados saturados puede observarse en la figura 27 la cual muestra un crecimiento monótono y similar al del compuesto puro en la curva de tensión superficial al aumentar el tamaño del alcano. Para la fase rica en acetoneitrilo el comportamiento se asemeja a los sistemas anteriores.

La simetría que poseen los cicloalcanos hacen que sus rotaciones sean más restringidas y sus moléculas menos compactas que las moléculas de los alcanos lineales y alcanos ramificados por lo que tienen una mayor superficie de contacto para interactuar con otro grupo y/o sus mismas moléculas, esto explica el comportamiento de la curva de tensión superficial donde se observa que los valores de esta propiedad aumentan rápidamente conforme aumenta el número de carbonos en la cadena en comparación con sus isómeros estructurales.

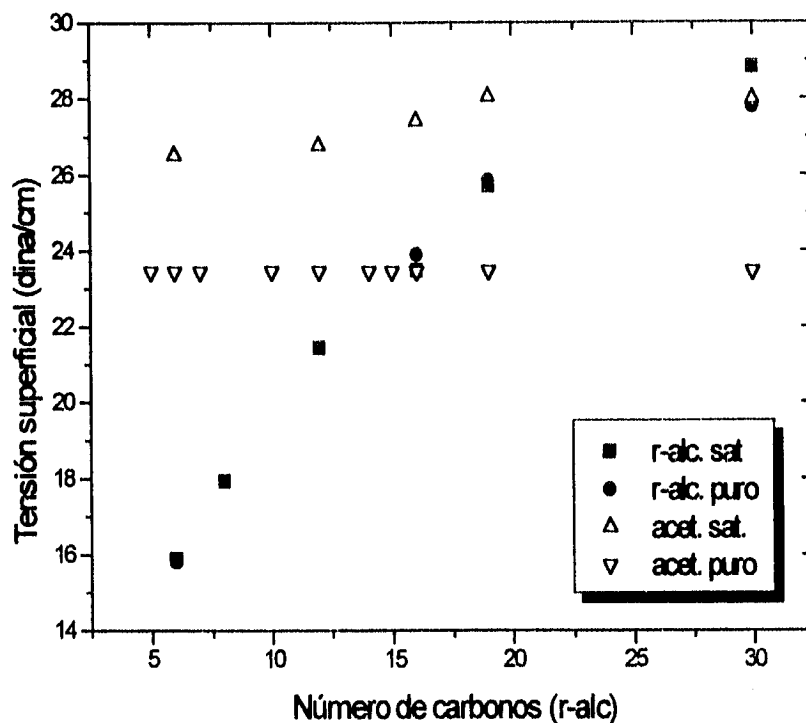


Figura 27. Comportamiento de la tensión superficial para los sistemas acetonitrilo + r-alcano.

Los hidrocarburos de cadena ramificada son más compactos que sus isómeros de cadena recta y tienen una zona de contacto menor por lo que se reducen las fuerzas de atracción de Van der Waals además de que existe una morfología estructural que no permite una interacción "completa" entre las moléculas; esto explica el porque tienen una tensión superficial menor que los hidrocarburos lineales y cíclicos.

En la figura 28 se observa la repercusión que tienen estas fuerzas sobre la tensión superficial. La explicación anterior también se aplica a la fase rica en acetonitrilo ya que el comportamiento es similar a la fase rica en alcano.

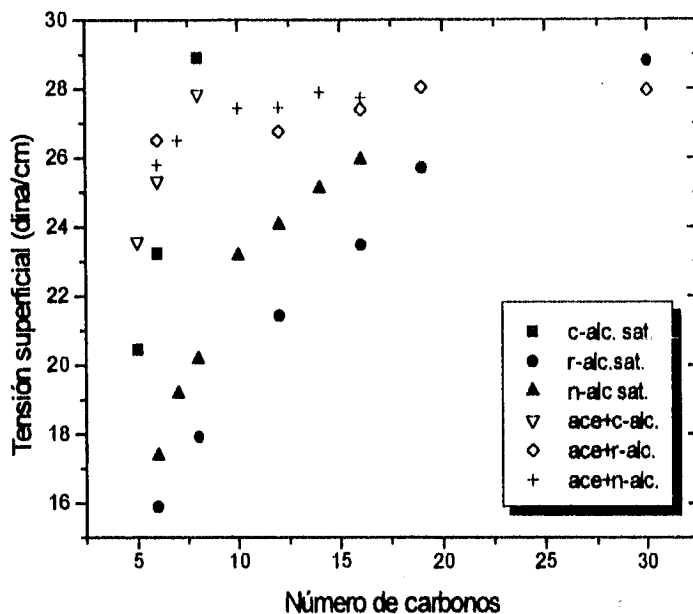


Figura 28. Comportamiento de la tensión superficial para los sistemas acetónitrilo+alcano.

4. Tensión Interfacial.

En la gráfica de la figura 29 se presentan los resultados obtenidos para la tensión interfacial para las mezclas de acetónitrilo + alcano. En ella se observa que tanto para los alcanos lineales como para los hidrocarburos ramificados con átomos de carbonos menor a 12 los valores de tensión crecen de forma continua conforme aumenta la longitud de la cadena del hidrocarburo y para alcanos de cadena mayor a 12 átomos de carbono la curva desciende de manera uniforme. Es preciso aclarar que sólo los resultados crecientes de tensión interfacial fueron obtenidos directamente por el método de gota rotatoria y en el caso de los valores de tensión que disminuyen al aumentar la cadena hidrocarbonada ($C > 12$), los resultados se obtuvieron de manera indirecta usando los ángulos de contacto determinados por fotografías y la ecuación 2.

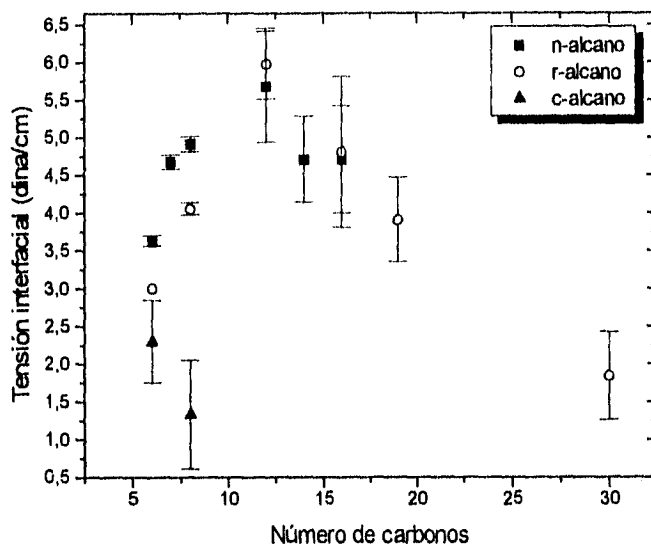


Figura 29. Tensión interfacial para los sistemas acetonitrilo+alcano.

Similar comportamiento se presenta en sistemas en donde uno de los componentes es agua o algún compuesto que forme puentes de hidrógeno (por ejemplo glicerina). La conducta de la tensión interfacial para mezclas agua-alcoholes lineales donde las curvas presentan un valor máximo de tensión interfacial para distintas temperaturas se muestran en la figura 30. En ella se observa que al crecer la longitud de la cadena del alcohol la tensión interfacial aumenta hasta alcanzar un valor máximo (en $C=9$) para después disminuir su valor para alcoholes de cadena larga ($C>9$).

Para disoluciones acuosas de n-alcoholes de cadena corta ($C\leq 3$) éstos son completamente miscibles mientras que para alcoholes medianos y de cadena larga ($C\geq 4$) muestran un intervalo de miscibilidad entre su temperatura de ebullición y su temperatura de fusión de las mezclas. En el esquema de la figura 31 se presenta una gráfica T-P-x donde se observa que la zona de dos fases se ve afectada por la presión del sistema.

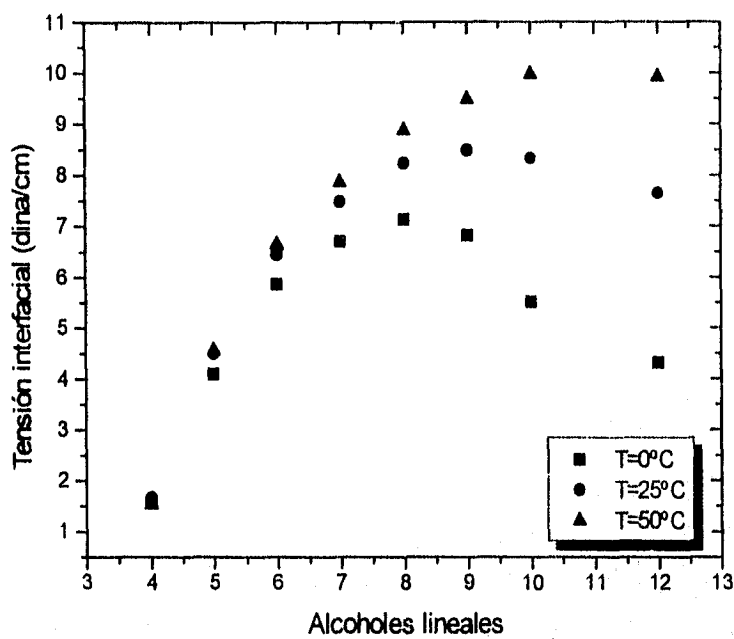


Figura 30. Comportamiento de la tensión interfacial para los sistemas agua + alcoholes lineales^[26]

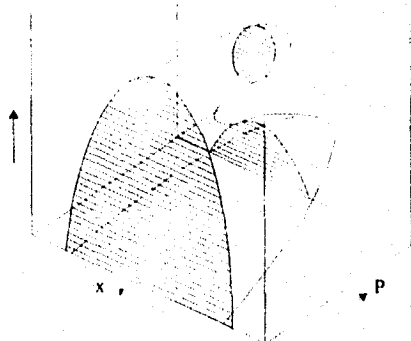


Figura 31. Esquema T-P-x^[27]

A una presión baja puede existir sólo una zona amplia de dos fases en coexistencia; sin embargo, cuando hay aumento en la presión esta zona se divide en dos secciones formando un ciclo superior y un domo donde estas dos fases permanecen.

Lo anterior indica que posiblemente los sistemas acetonitrilo + alcano se encuentran detrás del "domo" donde existen dos fases cerca de la presión a la cual se divide en las dos secciones; esto explica el cambio de signo en las pendientes de la curva de tensión interfacial versus tamaño del alcano.

Comparando la curva de la figura 29 con los resultados de ángulos de contacto, para los sistemas acetonitrilo + alcano, observamos que el cambio de signo en la pendiente de la gráfica de tensión interfacial coincide con la ocurrencia del paso de un régimen de mojado total a mojado parcial. Para verificar este resultado, ya que se esperaba un comportamiento lineal en la tensión interfacial para los sistemas en estudio similar a la conducta que presentan las mezclas metanol + n-alcános, se realizó el siguiente procedimiento: se tomaron los valores de tensión interfacial de los alcanos ramificados y alcanos normales que presentan un comportamiento lineal y, extrapolando para alcanos de cadena larga (figura 32a), se obtienen los ángulos de contacto que se muestran en la figura 32b, junto con los resultados experimentales.

Para los alcanos lineales la comparación entre la curva esperada y los resultados obtenidos muestra que la tendencia de la primera es similar pero con valores mayores ($\Delta\theta \approx 8^\circ$) en el ángulo de contacto, que es un valor mucho mayor a la incertidumbre experimental. Es decir, aun corrigiendo los datos de tensión interfacial, la conducta de mojado se mantiene.

Para alcanos ramificados los resultados obtenidos y los esperados están muy alejados ($\Delta\theta \approx 20^\circ$), pero su comportamiento en ambos casos es creciente al aumentar el tamaño de la molécula. En resumen, parece ser que la conducta de la figura 29 es la correcta.

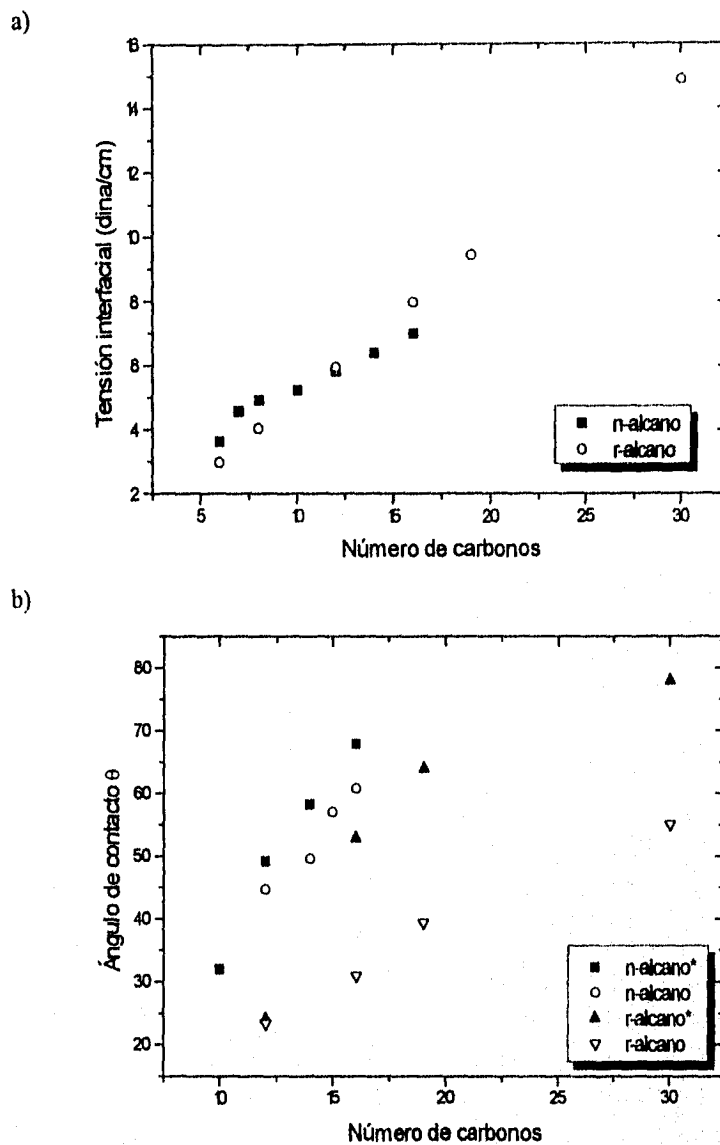


Figura 32. Tensiones interfaciales extrapoladas (a) y Ángulos de contacto calculados (b).

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones.

Para los sistemas acetonitrilo + alcano a 25°C los valores de ángulos de contacto que forma la fase ligera en la superficie entre la fase pesada y su vapor, dependen de la estructura y tamaño de los alcanos : para alcanos de una misma familia el ángulo de contacto aumenta conforme crece la longitud de la molécula y para alcanos con un mismo número de carbonos pero distinta geometría estos valores crecen siguiendo el orden alcanos ramificados < lineales < cíclicos presentando cambios de régimen de mojado.

De esta manera, los valores mayores en los ángulos de contacto se presentan en los alcanos cíclicos debido a que tienen una estructura más compacta y una mayor superficie de interacción entre sus moléculas que sus isómeros estructurales. Estos sistemas presentan un régimen de mojado total hasta nC_6 . Extrapolando los resultados se predice que estos alcanos alcanzarían el régimen de secado cerca del nC_{16} ; sin embargo, estos alcanos son sólidos a temperatura ambiente.

Los alcanos lineales, presentan este mismo régimen hasta nC_{10} debido a que tienen una estructura compacta pero menor que los cíclicos. Para alcanos ramificados este régimen cambia entre nC_{10} y nC_{12} porque estos últimos presentan menor superficie de interacción en sus moléculas lo que se refleja en valores de ángulos de contacto menores.

La tensión interfacial que presentan estos sistemas tiene valores entre 3 y 6 mN/m; conforme crece la cadena de la molécula este valor aumenta hasta alcanzar un máximo para luego disminuir su magnitud. Este máximo coincide con el cambio de régimen de mojado al cambiar la longitud y estructura de la cadena hidrocarbonada observándose el paso de un régimen de mojado total a uno de mojado parcial.

Las densidades de las fases saturadas en los sistemas acetonitrilo + alcano aumentan de magnitud con respecto a las densidades del compuesto puro a excepción de aquellas donde la densidad del alcano puro sea mayor a la densidad del acetonitrilo puro. Para la fase rica en acetonitrilo la densidad de la mezcla es menor respecto a la densidad del acetonitrilo puro si este valor es menor comparado con la densidad del alcano puro.

La orientación molecular hacia la superficie consiste básicamente de una adsorción y esta orientación para una mezcla es análoga a la de un líquido puro, de esta manera la tensión superficial en las mezclas acetonitrilo + alcanos aumenta conforme aumenta el tamaño de la molécula. Esto se debe a que una molécula de mayor tamaño tendrá una mayor interacción con las moléculas que la rodean en el seno del líquido, por lo que será más estable en la superficie contribuyendo con mayor energía y, por lo tanto, a un aumento en la tensión superficial. Para los sistemas en estudio el orden de mayor a menor es cíclicos, lineales y ramificados.

4.1 Recomendaciones para trabajos futuros.

Establecer un método alternativo para determinar las tensiones interfaciales y comparar los resultados obtenidos con los ángulos de contacto medidos con fotografías para los sistemas acetonitrilo + alcano.

Estudiar los cambios de régimen en los sistemas acetonitrilo + alcano a distintas temperaturas para caracterizar el orden de transición de mojado para cada sistema.

Para los sistemas metanol + alcano aplicar el desarrollo experimental usado en este trabajo para obtener tensiones interfaciales y ángulos de contacto y compararlos con los resultados obtenidos en estudios previos de estos sistemas.

Realizar estudios similares en sistemas como acetona + alcano a distintas temperaturas para observar los regímenes de mojado que presentan.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Adamson, A. W. Physical Chemistry of Surfaces. Interscience (1976).
- [2] Toral, M.T. Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos Urmo (1973).
- [3] Bikerman, J.J. Surface Chemistry, Theory and applications, Academic Press (1958).
- [4] Riddick, J.A. Organic Solvents. Physical properties and methods of purification. Techniques of Chemistry. Vol.II Ed. John Wiley (1986).
- [5] Loundon, G. M. Organic Chemistry. Cummings Pub.Co. (1988).
- [6] Bruylants, P. "Nitriles". Traité de Chimie Organique. Tomo XIII. V Grignard *et al* pags. 669-674 De. Masson et Cie. (1950).
- [7] Bulou, J.; J.M. Raynal & J. Vial. "An Interfacial Tension Treatment with an Improved Good-Girifalco Equation Using Solubility Parameters". *J. Colloid Interface Sc.* **98** 168-174 (1984).
- [8] Girifalco L.A. & R.J. Good. "A Theory for the Estimation of surface and Interfacial Energies.I. Derivation and Application to Interfacial tension". *J.Phys.Chem.* **61** 904-909 (1957)
- [9] Backes, H.M.; J.J.Ma; E.M. Bender & G. Maurer. "Interfacial Tensions in Binary and Ternary Liquid-Liquid Systems" *Chem.Eng.Sc.* **45** 275-286 (1990).
- [10] Kahlweit, M.; G. Busse; D. Haase & J. Jen "Wetting-nonwetting transition at the liquid-air interface of methanol-cyclohexane-water mixtures" *Phys.Rev. A*, **38** 1395-1401 (1988).
- [11] Romero-Martinez, A. & A.Trejo-Rodriguez Equilibrio Líquido-Líquido : Su Medición y Correlación Serie Científica No. 5 pags. 70-79 I.M.P. (1995).
- [12] Dietrich, S. Wetting Phenomena in Phase Transition and Critical phenomena. Academic Press, London, (1987).

- [13] Carrillo, E.; Transición de mojado para mezclas MeOH + n-alcenos. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, U.N.A.M. (1994).
- [14] Trejo, L.M.; J.Gracia; C.Varea & A.Robledo "Possibility of Continuous Wetting Transition at the Liquid-Vapour Interface of the Binary Liquid Mixture Cyclohexane + Acetonitrile" *Europhys.Lett.* **7** 537-542 (1988).
- [15] Pérez C., P. Roquero & V. Talanquer "Wetting Properties of Simple Binary Mixtures and Systems with one Self-associating Component". *J.Chem.Phys.* **100** 5913-5921 (1994).
- [16] Aratono, M. & M.Kahlweit "Wetting in Water-Oil-Nonionic Amphiphiles Mixtures" *J.Chem.Phys.* **95** 8578-8583 (1991).
- [17] Picker, P. ; E.Tremblay & C.Jolicœur "A High Precision Digital Readout Flow Densimeter for Liquids" *J.Sol.Chem* **3** 377-384 (1974).
- [18] Harkins, D. W. & H.F.Jordan "A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull of a Ring" *J.Am.Chem.Soc.* **52** 1751-1782 (1930).
- [19] Norma ASTM D-1331-89 "Standard Test Method for Surface and Interfacial Tension of Solutions of Surface -Active Agents".
- [20] Vonnegut, B. "Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions. *Rev. Sci. Inst.* **13** 6-9 (1942).
- [21] Howard H. Hu & Daniel D. Joseph. "Evolution of a Liquid Drop in a Spinning Drop Tensiometer". *J. Colloid Interface Sc.* **162** 331-339 (1994).
- [22] Burkowsky M., & Marx C. "Applications for the Spinning-Drop Technique for Determining Low Interfacial Tension". *Tenside Detergents* **15** 247-251 (1978).
- [23] Valdes, P. Determinación de la Tensión Interfacial con el Tensiómetro de Gota Rotatoria. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, U.N.A.M. (1992).
- [24] Oda, B. Introducción al Análisis Gráfico de Datos Experimentales. Facultad de Ciencias, UNAM 1987.

- [25] Hainaut, L. Cálculo de Incertidumbres en las Medidas. México. Trillas. 1978
- [26] Villers D. & Platten J. "Temperature Dependence of the Interfacial Tension between Water and Long-Chain Alcohols". *J. Phys. Chem.* **92** 4023-4024 (1988).
- [27] Kahlweit, M. Busse G. & Jen J. "Adsorption of Amphiphiles at Water/Air Interfaces". *J. Phys. Chem.* **95** 5580-5586 (1991).

APÉNDICE

A continuación se presentan un resumen en forma de tablas de los resultados obtenidos en este trabajo:

Sistemas acetonitrilo + alcano lineal

Alcano	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₁₀	nC ₁₂	nC ₁₄	nC ₁₆
Peso molecular	86.178	100.206	114.287	142.287	170.341	198.395	224.433
ρ puro (25°C)	0.6548	0.6795	0.6985	0.7263	0.7452	0.7593	0.7735
σ puro (25°C)	17.91	19.8	21.14	23.28	24.91	26.24	27.06
ρ_{Ac^*}	0.7611	0.7686	0.7725	0.7761	0.7719	0.7791	0.7776
$\rho_{nC_x^*}$	0.6569	0.6808	0.6992	0.7272	0.7391	0.7559	0.7681
$\Delta\rho$	0.1042	0.0878	0.0733	0.0489	0.0328	0.0232	0.0095
σ_{Ac^*}	25.8	26.5	27.93	27.44	27.46	27.9	27.74
$\sigma_{nC_x^*}$	17.38	19.18	20.17	23.16	24.06	25.1	25.94
σ_{AB}	3.63	4.58	4.92	5.24	5.67	4.37	4.25
θ (régimen*)	MT*	MT*	MT*	MP*	44.7	46.6	60.9

Sistemas acetonitrilo + alcano ramificado.

Alcano	rC6	rC8	rC12	rC16	rC19	rC30
Peso molecular	86.178	114.233	170.341	224.433	268.531	422.829
ρ puro (25°C)	0.6445	0.6878	0.7213	0.7816	0.7793	0.8059
σ puro (25°C)	15.81	18.32	21.14	23.9	25.85	27.79
ρ_{Ac^*}	0.7570	0.7692	.7719	0.7774	0.7789	0.8490
$\rho_{nC_x^*}$	0.6468	0.6889	0.7391	0.7790	0.7785	0.8049
$\Delta\rho$	0.1103	0.0802	0.0328	0.0016	0.0005	0.0441
σ_{Ac^*}	26.52	21.42	26.77	27.41	28.41	28.82
$\sigma_{nC_x^*}$	15.89	17.93	21.44	23.48	25.71	28.82
σ_{AB}	3.00	4.06	5.95	4.73	3.62	1.54
θ (régimen*)	MT*	MT*	23.43	31	39.36	55.12

Sistemas acetonitrilo + alcano cíclico.

Alcano	cC5	cC6	cC8
Peso molecular	70.135	84.163	112.218
$\rho_{\text{puro}} (25^\circ\text{C})$	0.7510	0.7739	0.8281
$\sigma_{\text{puro}} (25^\circ\text{C})$	21.92	24.38	29.29
ρ_{Ac^*}	0.7658	0.7729	0.7815
ρ_{nCx^*}	0.7212	0.7724	0.8298
$\Delta\rho$	0.0446	0.0005	0.0483
σ_{Ac^*}	23.57	25.34	27.86
σ_{nCx^*}	20.46	23.23	28.91
σ_{AB}	miscible	2.38	1.30
θ (régimen*)	-----	26.33	35.6