

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA TRANSICION DE MICELIZACION
A TRAVES DEL COMPORTAMIENTO DE ESPUMAS TRANSIENTES".

TESIS

que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (Fisicoquímica)

P r e s e n t a

JOSE GUADALUPE LLANES OCAÑA

1984



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.

J U R A D O

PRESIDENTE	Dr. Enrique Fernández Fassnacht
1er VOCAL	Dra. Carmen Varea Gilabert
SECRETARIO	M. en C. Jesús Gracia Fadrique
SUPLENTE	Dr. Rodolfo Mora
SUPLENTE	Dr. Esteban Martina

Asesores del Tema: Dr. Alberto Robledo Nieto
 M. en C. Jesús Gracia F.

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Termofísica
Departamento de Fisicoquímica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química U.N.A.M.

Resumen

Se estudia el comportamiento del sistema fenol/agua y la relación de las tensiones de intercara asociadas en puntos triples entre 20 y 60°C.

El sistema no presenta transición de mojado. El comportamiento se explica en relación con el fenómeno de micelización y el comportamiento de espumas transientes.

Abstract.

The behaviour of phenol/water system is studied, and the relation amongst the interfacial tensions of triple points between 20 and 60°C.

The system does not show wetting transition. The behaviour is accounted in relation with the micelization phenomena and the existence of transient foams.

INDICE.

CAPITULO	Página
Introducción	...1
I.- Antecedentes	...6
II.- Teoría fenomenológica de J.W. Cahn	...10
III.- Resultados mecánico-estadísticos de las propiedades de interfase	...25
IV.- Relación entre las transiciones de mojado, premojado y la estabilidad de espuma y emulsiones transitorias	...33
V.- Parte experimental	...51
V.1. Introducción del experimento y selección del sistema	...51
V.2. Propiedades y análisis de la mezcla bajo estudio	...55
V.2.1 Propiedades de las sustancias	...55
V.2.2 Análisis de la mezcla	...59
V.3. Diseño y montaje del equipo	...60
V.3.1 Diseño de la celda	...60
V.3.2 Montaje del equipo	...65
V.4. Fotografía	...68
V.5. Operación del equipo	...72
V.6. Condiciones de equilibrio	...75
V.7. Medición de ángulo de contacto	...79
V.8. Tratamiento de datos	...81
V.9. Observaciones	...83
Conclusiones	...87
Bibliografía	...92

INTRODUCCION

Los cambios de fase conocidos como la condensación, cristalización, etcétera, se caracterizan porque se efectúan en el seno de las fases que ocupan volumen y son fácilmente observables puesto que estos cambios pueden ocurrir para una cantidad considerable del material que constituye el sistema. Así por ejemplo, para un líquido puro, si fijamos la presión de trabajo de antemano sabemos que existe una temperatura determinada para la cual esta sustancia experimenta una transición de fase líquido-vapor que se manifiesta en cambios discontinuos de sus propiedades como la densidad de masa, entropía, etcétera.

Recientemente se han descubierto(1) otros tipos de transiciones que se caracterizan por tener lugar en interfases y no en el seno de fases como las señaladas anteriormente. Estas transiciones interfaciales tienen la propiedad de suceder sin aparentes cambios discontinuos en los parámetros que describen los volúmenes adyacentes en la interfase. Este tipo de transiciones no son tan fáciles de observar puesto que el grosor de una interfase es de unos cuantos diámetros moleculares (en presencia de un campo gravitatorio). A pesar de éstas dificultades ha sido posible medir en el laboratorio la temperatura de la transición interfacial de una interfase líquido-vapor por Schmidt y Moldover (2). Empleando elipsometría (3), midieron el grosor de la interfase en función de la temperatura. Sobre estados trifásicos líquido-líquido-vapor hasta su punto crítico

terminal PCT (4) de una mezcla binaria. Estos autores encuentran siempre que a una temperatura determinada, T_t , la interfase sufre una transición en su estructura, que se manifiesta al aparecer una película intrusa de la otra fase líquida. Este fenómeno peculiar se conoce hoy como mojado total en la interfase líquido-vapor. Un cambio de una fracción de grado en la temperatura por debajo de T_t ocasiona que la película intrusa desaparezca bruscamente (transición de primer orden), lo cual hace pensar que existe un punto fijo para el cual coexisten dos tipos de estructuras interfaciales, siendo en un caso la estructura de la película intrusa la que presenta mayor estabilidad del sistema (cuando $T > T_t$) y, en el otro caso, conforme la temperatura del sistema se hace descender por debajo de la temperatura de transición, la estructura simple o microscópica es la más conveniente energéticamente para el sistema. Este comportamiento ha sido corroborado por cálculos en mecánica estadística aplicados a ciertos modelos de mezclas fluidas (5), donde el estado de transición de la estructura interfacial lo caracterizan como aquel en que ambas estructuras coexisten (poseen la misma energía libre interfacial).

Desde el punto de vista tecnológico el estudiar las transiciones interfaciales podría tener una gran repercusión en procesos industriales relacionados con

las propiedades de las llamadas sustancias tensoactivas. Las sustancias tensoactivas actúan, bajo determinadas condiciones como agentes dispersantes, detergentes, emulsificantes, humectantes, antiespumantes, lubricantes, etcétera y constituyen un ingrediente clave en procesos de recubrimiento, mojado, limpieza, impresión, destintado, moldeo, flotación de minerales, etc.

No se exagera al decir que actualmente el estudio de las transiciones interfaciales promete contribuir sustancialmente a la comprensión de los fenómenos de espumado, emulsificación, formación de aerosoles, micelización, etcétera. A su vez éste estudio está permitiendo vertebrar un conjunto de hechos empíricos logrando conforme se avanza en su desarrollo conformar cada vez más una explicación global de fenómenos relacionados con las propiedades fisicoquímicas de las superficies (6).

El objetivo de éste trabajo es encontrar el orden y la temperatura de transición interfacial en una mezcla fluida binaria, relacionando éstos resultados al comportamiento de la espuma del sistema. El estudio experimental de la transición interfacial líquido-vapor, de este trabajo se efectuó en una mezcla fluido binaria de dos líquidos parcialmente miscibles en contacto con su vapor en equilibrio. El sistema está constituido por tres fases, un líquido denso, uno ligero y vapor por encima, éstas fases quedan separadas

por dos interfases. La interfase líquido ligero-vapor es capaz de sostener por fuerzas interfaciales una pequeña porción de la fase líquida más densa en forma de lenteja o gota (retando la fuerza de gravedad), la cual forma un ángulo de contacto con la interfase líquido ligero-vapor. La mezcla es desplazada a lo largo de sus puntos triples (líquido-líquido-vapor), al variar la temperatura del sistema manteniendo constante el volumen y la composición crítica global de la mezcla. Nosotros esperamos que, conforme nos aproximamos por éstos estados trifásicos a la temperatura crítica terminal superior (TCTS) del sistema, exista una temperatura donde el ángulo de contacto se anule y bajo éstas circunstancias decimos que se presenta la transición de mojado parcial a completo o total, o lo que es lo mismo, el cambio estructural en la interfase líquido ligero-vapor. En el capítulo I de ésta tesis se hace un recuento de los principales trabajos aparecidos hasta la fecha sobre el tema, se resaltan sobre los fundamentos de cada uno de ellos, sus similitudes y diferencias.

Al referirnos a los trabajos experimentales señalamos de que manera se ha identificado el orden de la transición interfacial y a que distancia del PCTS ocurre la transición. En los capítulos II y III son expuestas algunas teorías del tema; en el capítulo IV se describe a grandes razgos el estudio de la es-

tabilidad de espumas transitorias y su posible relación con las propiedades de interfase. La motivación para la realización de ésta investigación fué en parte generada por el deseo de confirmar o desechar ésta hipótesis.

En los capítulos V y VI se indican los pasos seguidos en nuestro experimento: selección de la mezcla, el proceso de fotografía, la medición y gráfica del ángulo de contacto en función de la temperatura a partir de los cuales deducimos el comportamiento de ángulo de contacto conforme la temperatura del sistema se aproxima al punto crítico terminal (PCT). Finalmente, presentamos las conclusiones en base a los resultados y su relación con los fenómenos asociados al comportamiento de espumas y micelización.

CAPITULO I. ANTECEDENTES.

Una interfase entre dos fases en equilibrio termodinámico es la región inhomogénea que las separa y que adquiere propiedades que la distinguen de aquellas de las fases uniformes.

A través de la historia (7) se les ha dado a las regiones interfaciales diferentes interpretaciones físicas. Rayleigh y van der Waals, cada uno por separado, argumentaron que la variación de la densidad a través de la zona interfacial es continua, contrariamente a la estructura discontinua en densidad considerada por Young y Laplace (8); los estudios sobre los perfiles de densidad para las regiones interfaciales líquido-vapor y el cálculo de la tensión asociada efectuadas por van der Waals (8), quedaron olvidados por un tiempo considerable (alrededor de 60 años) hasta que fueron redescubiertos por Cahn y Hilliard en 1958 (9). Desde entonces ha resurgido el interés por el estudio de las regiones interfaciales, muy especialmente promovido por la predicción de la ocurrencia de las llamadas transiciones de mojado en interfases sólido-fluido y fluido-fluido. Cahn (1) predice que en cualquier sistema de tres fases suficientemente próximo a su punto crítico terminal, el ángulo de contacto que forman dos fases a y f con una tercera fase v es cero indicando con esto una transición de mojado parcial a completo (fig. 1). El ángulo de contacto θ adquiere valores entre 0° y 180° ; el mojado completo corresponde a $\theta = 0^\circ$. Experimentos

subsecuentes efectuados por Moldover y Cahn (10), Pohl y Goldberg (11) y más recientemente por Schmidt y Moldover (2), han verificado la existencia de tal transición. Veamos brevemente en que consistieron cada uno de éstos trabajos: Moldover y Cahn estudiaron la transición interfacial en la interfase ciclohexano-aire saturado para el sistema metanol-ciclohexano. El sistema a las condiciones ambiente se le "incrementa" la temperatura de solubilidad crítica (49) agregando pequeñas cantidades de agua; la transición de la interfase se manifiesta por la aparición de una pequeña gota de la fase más pesada (metanol) que se suspende en la interfase ciclohexano-vapor; cuya forma y tamaño varía en relación a la cantidad de agua agregada. En éste trabajo se midió el ángulo de contacto como función de la concentración de agua (X). Y de graficar éstos datos, se obtuvo una discontinuidad en la derivada $\frac{d\theta}{dx}$ para $x=0.020$, de lo cual concluyen los autores, que se presenta una transición interfacial de primer orden (una transición de primer orden es aquella en la cual se observa discontinuidad en las primeras derivadas de la energía libre o potencial termodinámico, es decir, una discontinuidad en la entropía, volumen y entalpía (51)). No pasó mucho tiempo para que el orden de dicha transición fuera cuestionado por Sullivan (12), quien desarrolló una teoría mecánico-estadística para una interfase sólido-fluido, la cual

predice una transición interfacial de segundo orden.

La transición interfacial investigada por Pohl y Goldberg (11) fué detectada observando una interfase líquido-vidrio en un sistema que presenta una temperatura de solubilidad crítica inferior. Estos autores determinaron la altura de un capilar inmerso en las fases líquidas lutidina-agua. Al variar la temperatura del sistema, obtuvieron gráficas de los parámetros de capilaridad contra $|T - T_c|$, donde T es la temperatura de trabajo y T_c es la temperatura de solubilidad crítica terminal inferior del sistema. Sus resultados son cuestionados por (13).

En uno de los trabajos experimentales más importantes en el estudio de las transiciones interfaciales Schmidt y Moldover (2), analizaron al sistema perfluorometil ciclohexano-isopropanol. En este caso cuando la temperatura de la mezcla se aproxima a el punto crítico se detecta la aparición abrupta de una capa intrusa de la fase más densa en la interfase líquido ligero-vapor; esta aparece siempre a una temperatura característica y por encima de esta temperatura la capa no sufre cambios apreciables, por debajo de ella el grosor de la capa puede ser cercano a cero y no mayor de 20 \AA . En estas condiciones el sistema es capaz de sostener una pequeña gota de la fase inferior en la interfase líquido superior-vapor con un ángulo de contacto bien definido.

Los resultados de Schmidt y Moldover son una sólida evidencia del cambio estructural discontinuo que ocurre en la interfase líquido ligero-vapor cuando $|T_c - T|$ es igual 52 K para éste sistema en particular.

Por otro lado, los cálculos mecánico-estadísticos (5, 12-16) no solo han confirmado la predicción de la ocurrencia de las transiciones interfaciales hechas por Cahn, sino que han puesto al descubierto varios tipos de transiciones interfaciales: de primer orden, de segundo orden o bien, sistemas que no presentan transición (5) los cuales pueden presentar mojado parcial o total para toda temperatura $T < T_c$, donde T es la temperatura de trabajo y T_c es la temperatura crítica terminal del sistema.

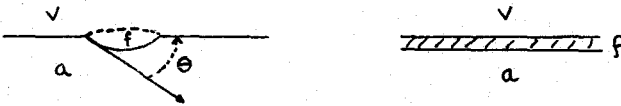


fig.1.- El ángulo de contacto θ cambia a cero indicando una transición de mojado.

CAPITULO II. TEORIA FENOMENOLOGICA DE J.W. CAHN.

La teoría fenomenológica de J.W. Cahn (1) es la primera que predijo una transición interfacial de mojado parcial a mojado completo, en un sistema formado por un fluido en la cercanía de la pared sólida que lo contiene. El fluido se estudia bajo coexistencia de dos fases en equilibrio, en la proximidad a su punto crítico, el cual, si se toma en cuenta la pared inerte como una tercera fase representa un PCT (4). Así las ideas de ésta teoría relacionan el fenómeno de mojado a el PCT en mezclas fluidas y/o sólidas y se emplea este hecho como una guía o estrategia para localizar transiciones de mojado. Es por lo anterior que consideramos fundamental exponer aquí estas ideas fenomenológicas para una mejor comprensión de nuestro trabajo.

Considérese una superficie de una fase sólida x en contacto con dos fases fluidas v y f , el ángulo de contacto está dado por el balance de energía libre o tensiones interfaciales [1] a lo largo de la superficie sólida (fig. 2):
$$\sigma_{vf} \cos \theta = \sigma_{vx} - \sigma_{fx} \quad [1]$$

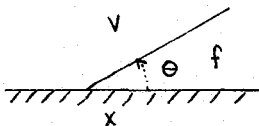


fig. 2.- Ángulo obtenido en la unión de tres interfases formadas por tres fases en contacto, aquí las fases v y f son fluidas y la fase x es un sólido (fase no crítica).

donde σ es la tensión interfacial, y los subíndices designan las fases adyacentes. Ningun valor de θ satisfase la ecuación [1], al menos que se cumpla la siguiente condición:

$$\sigma_{vf} \geq |\sigma_{vx} - \sigma_{fx}| \quad [2]$$

Si la igualdad se cumple una de las fases fluidas mojará completamente la interfase v-x y no existirá contacto entre el sólido y la otra fase fluida. En efecto, la interfase que es mojada es reemplazada por una capa o película de la fase que moja y la energía libre interfacial viene a ser la suma de las dos energías libres interfaciales de la capa intrusa, esto es $\sigma_{vx} = \sigma_{fx} + \sigma_{fv}$

Esta es una descripción completamente consistente en la cual el ángulo de contacto θ resulta ser cero. Al conjunto de estados termodinámicos que satisfacen ésta condición se les denomina mojado completo de la interfase v-x (también es conocido como régimen de Antonoff).

La transición interfacial que corresponde al cambio estructural de la interfase, en éste caso formada por las fases v y x, se manifiesta cuando el ángulo de contacto se anula o alcanza el valor de 180° . De ésta manera una porción de material de la fase f atrapada en la interfase v-x se extenderá formando una película, o bien, se verá obligada a separarse de ella (ésto se puede ver como un secado de la interfase v-x

puesto que f ya no moja, o bien que la fase v se introduce en la interfase f-x impidiendo contacto entre f y x).

Cuando se aproxima el sistema a su punto crítico, σ_{fv} y $\sigma_{vx} - \sigma_{fx}$ se anulan y la ecuación [1] para el ángulo de contacto no está determinada.

La predicción de las transiciones interfaciales de mojado esta fundamentada sobre la dependencia de las tres energías libres o tensiones interfaciales con la temperatura T. Cahn (1) supuso que en la vecindad del punto crítico terminal, $\sigma_{fv} \propto |T_c - T|^\mu$ y $\sigma_{vx} - \sigma_{fx} \propto |T_c - T|^\beta$ con $\mu \approx \frac{4}{3}$ y $\beta \approx \frac{1}{3}$. Obviamente $\sigma_{vx} = \sigma_{fx} + \sigma_{fv}$ para $|T - T_c| \rightarrow 0$, lo que indica que $\theta=0$ y se tiene mojado completo para la interfase v-x por el material de la fase f. Suponiendo que en un intervalo de temperatura alrededor del PCT ocurre el mojado completo; para un valor de $|T_c - T|$ suficientemente grande la desigualdad $\sigma_{vx} < \sigma_{fx} + \sigma_{fv}$ debe cumplirse debido a la marcada diferencia de valores entre μ y β , lo cual indica que la capa de la fase f que mojaba completamente se ha agrupado en una pequeña gota (ver fig. 3).

Cahn ha argumentado que esta dependencia desigual de las energías interfaciales con la temperatura es debido a que cuando una fase no crítica (en éste caso x) está presente debe considerarse que conforme las fases

críticas v y f se aproximan a su PCT, es de esperarse que σ_{vx} y σ_{fx} se acerquen a un valor terminal σ_c . Por lo tanto, la dependencia de σ_{vx} y σ_{fx} con T debe reflejar la dependencia de las composiciones (o densidades) de las fases v y f con T; de ésta manera se esperaría que $\sigma_{fx} - \sigma_c$ y $\sigma_{vx} - \sigma_c$ varíen como $|T_c - T|^\beta$ donde β es el exponente crítico asociado a la curva de coexistencia (17).

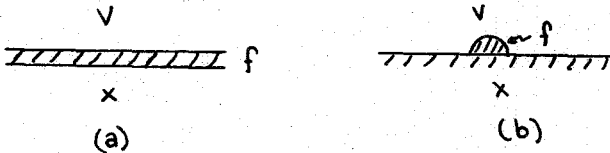


fig.3.- 3a corresponde a $|T_c - T| \rightarrow 0$ y la 3b para $|T_c - T|$ relativamente grande.

Por otra parte, la variación de la tensión σ_{fv} con T, estará dada por el exponente crítico característico μ (17). Por inspección de la dependencia de las tensiones con T se ve que tanto la desigualdad como la igualdad, representadas en la ecuación [2], tomarán lugar al variar la temperatura del sistema. Cuando el sistema se aproxima a su PCT, la desigualdad se convierte en igualdad, debido simplemente a que el exponente μ que gobierna el decrecimiento de σ_{vf} es mayor que el exponente β , que gobierna al decrecimiento de $\sigma_{vx} - \sigma_{fx}$.

TRES FASES FLUIDAS EN EQUILIBRIO. Cuando tres fases fluidas v, a y f están en contacto a lo largo de una línea (fig. 4). Los ángulos entre las fases satisfacen la relación [3]

$$\frac{\sigma_{va}}{\text{sen } \theta_f} = \frac{\sigma_{af}}{\text{sen } \theta_v} = \frac{\sigma_{fv}}{\text{sen } \theta_a} \quad [3]$$

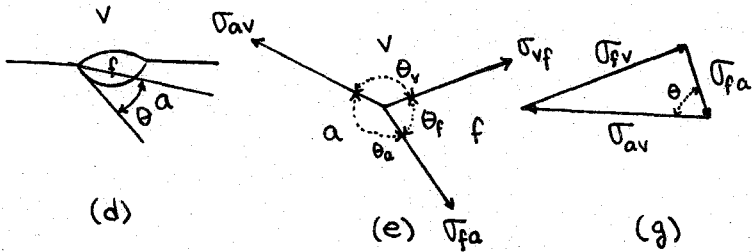


fig. 4. Muestra una gota suspendida en la interfase líquido-vapor y su representación de las fuerzas interfaciales las cuales forman un triángulo en el punto de unión de las tres interfases.

Al igual que antes, no existen soluciones a la relación [3] al menos que las tres siguientes desigualdades $\sigma_{va} \leq \sigma_{vf} + \sigma_{fa}$ se satisfagan. Experimentalmente, será imposible observar una interfase para la cual las desigualdades anteriores no se cumplan. En equilibrio, cualquier interfase para la cual la desigualdad no se cumpliera sería reemplazada por una capa intrusa, indicando entonces que se cumple el "régimen de Antonoff".

Si ordenamos las tensiones interfaciales de mayor a menor (vease forma de la gota en figura 4c. y su representación en figura 4e) $\sigma_{av} > \sigma_{fv} > \sigma_{af}$. Todas las desigualdades se cumplen excepto la que corresponde a, $\sigma_{av} > \sigma_{fv} + \sigma_{af}$; como ésta situación no es físicamente aceptable entonces debe cumplirse: $\sigma_{av} = \sigma_{fv} + \sigma_{af}$, lo cual indica que la transición, de presentarse, ocurre en la interfase de mayor energía libre o tensión interfacial.

MODELO DE ENERGIA LIBRE INTERFACIAL PROPUESTO POR CAHN.

Considérese ahora la energía libre de un fluido semiinfinito en contacto con una superficie sólida plana en $x=0$ (vease fig. 5). Considerando que las interacciones entre la superficie del sólido y el fluido son de alcance corto para que la contribución a la energía libre de una unidad de área de superficie sea $\Phi(C_s)$, (donde C_s es la composición límite del fluido en la posición $x=0$). Se desea obtener el perfil de composición y la energía libre en exceso debidas a la

interfase encontrando aquella función $C(x)$ la cual minimize la energía libre en exceso ΔF por unidad de área de ésta superficie.

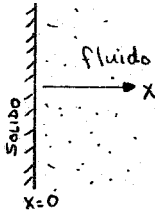


fig. 5. Fluido en contacto con una pared sólida.

Por la aproximación de gradiente cuadrado (1), (9), ΔF puede escribirse, en coordenadas x como

$$\Delta F = \Phi(C_s) + \int_0^{\infty} \left[\Delta f(C) + K \left(\frac{dC}{dx} \right)^2 \right] dx \quad [4]$$

donde $C(\infty) = C_0$ es la composición en el seno del fluido,

$\Delta f = f(C) - f(C_0) - (C - C_0) \left(\frac{\partial f}{\partial C} \right)_{C_0}$ es la energía necesaria para crear una unidad de fluido uniforme de composición C de una gran reserva en composición C_0 ,

$K \left(\frac{dC}{dx} \right)^2$ es la contribución debido a la presencia de un gradiente. Aquí se considera que K es una constante positiva (9). El subíndice C_0 en la derivada $\frac{\partial f}{\partial C}$ indica que la derivada se evalúa en C_0 .

En esencia las energías interfaciales propuestas por Cahn (1) se expresan como una integral sobre un término proporcional a $(\nabla C)^2$, una dependencia en concentración del potencial químico Δf , y una interacción local pared-fluido la cual depende solamente de la concentración C_s sobre la superficie; la interacción local pared-fluido en la expresión [4] se con-

sidera de alcance muy corto, lo cual ha sido cuestionado por de Gennes (18).

La expresión [4] es minimizada para proveer los perfiles de concentración y Δf . Es decir en el equilibrio la variación en composición será tal que el integrando en ecuación [4] sea un mínimo.

Si sustituimos el integrando de la ecuación [4] en la ecuación de Euler (19), obtendremos una ecuación diferencial cuyas soluciones son los correspondientes perfiles de concentración para los valores estacionarios (máximos y mínimos) de la integral, puesto que, el integrando no depende explícitamente de x . La forma apropiada de la ecuación de Euler es:

$$I - \left(\frac{dc}{dx} \right) \left[\frac{\partial I}{\partial \left(\frac{dc}{dx} \right)} \right] = \text{constante}$$

donde I representa el integrando. Aplicando la ecuación de Euler en la expresión [4]

$$I = \Delta f(c) + K C_x^2 \quad \text{siendo } C_x = \frac{dc}{dx}$$

$$\Delta f(c) + K C_x^2 - C_x [0 + 2K C_x] = \text{constante}$$

$$\Delta f(c) + K C_x^2 - 2K C_x^2 = \text{constante}$$

$$\Delta f(c) - K \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 = \text{constante} \quad [5]$$

La constante en ésta ecuación debe ser cero puesto que $\Delta f(c)$ y $\frac{dc}{dx}$ tienden a cero como $x \rightarrow \pm \infty$.

Así en Δf ocurre un mínimo cuando $C(x)$ obedece la re-

lación:

$$\Delta f(c) = k \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \quad [6]$$

con una condición límite natural en $x=0$;

$$\phi - 2k \left(\frac{dc}{dx} \right)_s = 0 \quad [7]$$

donde

$$\phi = \frac{d\phi}{dc_s} \quad \text{y} \quad \left(\frac{dc}{dx} \right)_s = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{dc}{dx}$$

Usando la condición a la frontera en el infinito (variable $x \rightarrow \infty$), la ecuación [5] es

$$\Delta f = k \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \quad \text{o bien} \quad \frac{dc}{dx} = \pm \left(\frac{\Delta f}{k} \right)^{1/2} \quad [8]$$

sustituyendo en la ecuación [6]

$$\phi = \pm 2 \sqrt{k \Delta f(c_s)} \quad [9]$$

La ecuación [9] es la que determina C_s . Tomando las raíces cuadradas se introduce un problema de signos. El signo correspondiente lo identificamos de la expresión [7]. Consideramos que ϕ es negativa; bajo estas condiciones, $\frac{dc}{dx} \leq 0$ y $C_s \geq C \geq C_0$. Para ϕ positivo, el caso contrario sería verdadero.

Por otra parte si integramos la ecuación [8] se obtiene el perfil frontera $x(C)$:

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dx} &= \left(\frac{\Delta f}{k} \right)^{1/2} \longrightarrow dx = \frac{k}{\Delta f} dc \\ \int_{x=0}^x dx &= \int_{C=C_s}^C \left(\frac{k}{\Delta f} \right)^{1/2} dc \longrightarrow x = \int_{C_s}^C \left(\frac{k}{\Delta f} \right)^{1/2} dc \quad [10] \end{aligned}$$

Puesto que, el mínimo valor de ΔF es la energía libre interfacial σ en el equilibrio. Si cambiamos la variable de integración de x a C por medio de la

ecuación [8], obtenemos:

pero $\frac{dc}{dx} = \left(\frac{\Delta f}{K}\right)^{1/2}$ entonces,

$$\sigma = \Phi(c_s) + \int_{c_s}^{c_0} \left\{ \Delta f + K \left[\pm \left(\frac{\Delta f}{K}\right)^{1/2} \right]^2 \right\} \left(\frac{K}{\Delta f}\right)^2 dc$$

$$\sigma = \Phi(c_s) + 2 \int_{c_s}^{c_0} \Delta f \left(\frac{K}{\Delta f}\right)^{1/2} dc$$

Ahora, puesto que $\Phi(c_s) + 2 \int \sqrt{K\Delta f} dc$, $\Phi(c_s) - \Phi(c_0) = \int_{c_0}^{c_s} \phi dc$ [11]
se puede escribir:

$$\sigma = \Phi(c_0) + \int_{c_0}^{c_s} [\phi + 2\sqrt{K\Delta f}] dc \quad [12]$$

Las ecuaciones [11] y [12] son equivalentes. De su definición en la ecuación [5], $\Phi(c_s)$ es la energía libre de la superficie sólida en contacto con el fluido valuada en la composición de la superficie presente, y la integral en la ecuación [11] es la energía libre en exceso de la capa fluida no uniforme.

En la ecuación [12], $\Phi(c_0)$ es la energía libre del sólido en contacto con el fluido homogéneo evaluada en la composición del bulto, la integral representa el cambio en σ debido a la variación en la composición de la superficie. Estas ecuaciones permiten un

análisis gráfico del problema (20).

En la figura 6 se presenta como una función de C_s , las dos cantidades $-\phi$ y $\pm 2\sqrt{k\Delta f}$. El área bajo la curva $-\phi$ representa la reducción en energía libre debido a la reducción en $\phi(C)$ cuando C_s varía. El área bajo la curva $2\sqrt{k\Delta f}$ es el incremento en energía libre debido a la inhomogeneidad de la capa superficial cuando C_s cambia; el área entre estas dos curvas es la reducción neta en energía libre. La intersección de estas dos curvas da C_s en el equilibrio consistente con la ecuación [9].

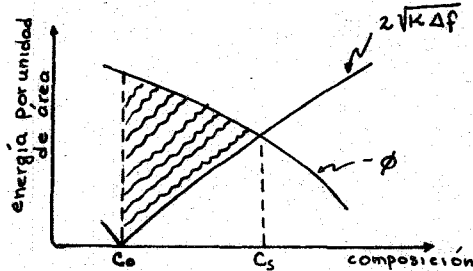


Fig. 6 Los cambios en energía libre de superficie debido a un cambio en composición de la superficie de acuerdo a la ecuación [12] pueden ser descritos gráficamente. El fluido en el bulto tiene composición C_0 . El área bajo la curva $-\phi$ es la reducción en energía libre de la capa en la superficie; el área bajo la curva $2\sqrt{k\Delta f}$ es el incremento en energía debido a cambios de composición en el fluido y el área rayada es la reducción neta en energía libre de superficie, la cual ocurre cuando la composición en la superficie es C_s .

MOJADO PERFECTO CERCA DEL PUNTO CRITICO.

Aplicando la teoría anterior a dos fases fluidas cerca de PCT, consideremos las dos fases v y f en equilibrio, así, Δf está dado por una función que es cero (21) para las composiciones que representan las dos fases en equilibrio con un máximo entre ellas. Debido a que el máximo se anula en temperaturas próximas al PCT, el máximo en Δf es tan pequeño (11) que no existe solución para la C_s dada en la ecuación [9]; pero es posible resolverla para cualquier composición entre las dos composiciones de la fase en coexistencia.

El mismo valor de C_s será obtenido para cualquier fase fluida, y si tomamos \emptyset negativa, se obtendrá una C_s más grande que la composición de la fase con la más alta composición. Puesto que el área bajo la curva $2 \sqrt{K\Delta f}$ representa σ_{vf} (52), vemos que la igualdad en ecuación [2] se cumple y por lo tanto esto representa mojado completo (ver fig. 7).

TRANSICION INTERFACIAL DE PRIMER ORDEN

A medida que la temperatura es reducida el domo (máximo) de la curva Δf se incrementa. Esto da lugar a tres soluciones a la ecuación [9] (ver fig. 7) que hacen corresponder a extremos en la energía libre interfacial para $C_o = C_v$. Una inspección de la ecuación [12] indica que la solución media es un máximo y los otros son mínimos locales. El mínimo absoluto depende de las áreas relativas trazadas en la figura 7.

Cuando el domo es pequeño, la intersección del lado derecho, el valor de C_s , permanece para ambas fases y presenta mojado completo. Cuando el domo es más grande, la intersección izquierda es la solución para C_s cuando $C_o=C_v$, mientras, la intersección derecha es C_s para $C_o=C_f$ y el mojado completo no existe. La desigualdad de la ecuación [2] es satisfecha. Existe una temperatura donde los dos valores de C_s conducen a idénticas energías o tensiones para la interfase v-x. Esto corresponde a una temperatura de transición interfacial de primer orden en la interfase v-x.

La transición interfacial ocurre en la interfase v-x para valores definidos de C_o en el intervalo de temperaturas donde tienen lugar intersecciones múltiples de θ y $\pm 2\sqrt{K\Delta f}$. Donde las intersecciones múltiples de las funciones anteriores terminan, se presenta un punto crítico de intercara (fig. 8). Dependiendo de la forma de θ este punto crítico de intercara PCI puede ocurrir por encima o por debajo del PCT del sistema. La transición interfacial de la interfase v-x es trazada sobre el diagrama de la curva de coexistencia (fig. 8).

La teoría fenomenológica de Cahn puede resumirse: La condición para obtener régimen de mojado completo es que la tensión interfacial crítica σ_{fv} se aproxime a cero más rápidamente que la diferencia

$$|\sigma_{vx} - \sigma_{fx}| .$$

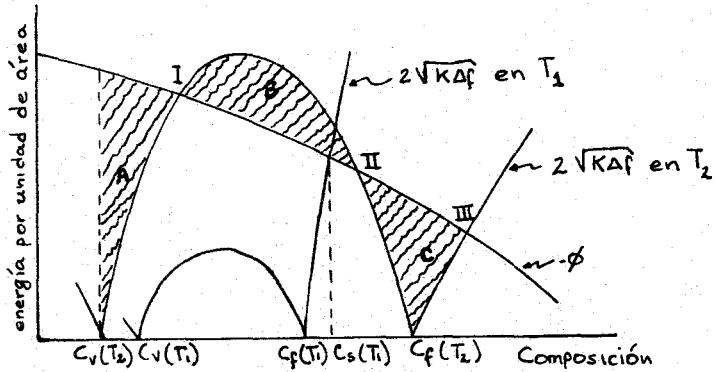


Fig. 7 A la temperatura T_1 próxima al PCT se tiene mojado perfecto. La interfase v-x consiste de una interfase v-f mas una interfase v-x. En la temperatura T_2 , hay tres intersecciones que indican tres posibles soluciones; debido a que el área B representa un incremento en energía interfacial, la intersección en II representa un máximo. Dependiendo de las áreas relativas de B y C ya sea I o II corresponde a el mínimo y en la temperatura donde las áreas de B y C son iguales existe una transición interfacial de primer orden.

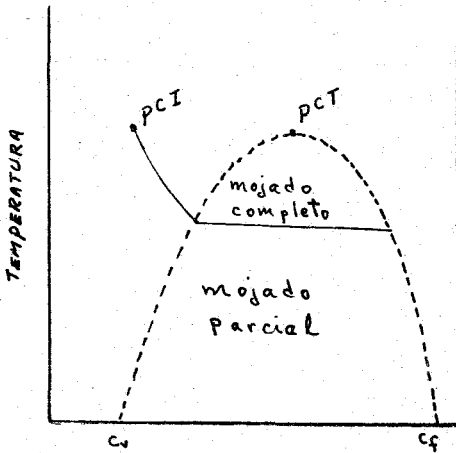


Fig. 8 Las propiedades de la interfase entre la fase no crítica x y la fase fluida como una función de la temperatura y C_o pueden ser trazadas sobre un diagrama de fase. Mojado completo ocurre solo cuando las fases fluidas son estables y están próximas a su PCT. La transición interfacial se extiende a la región de dos fases y termina en un punto crítico interfacial PCI.

CAPITULO III. RESULTADOS MECANICO-ESTADISTICOS DE LAS PROPIEDADES DE INTERCARA.

Para describir un posible cambio en la estructura de una interfase en un sistema en equilibrio de fases es necesario poseer alguna forma específica para la energía libre de la zona inhomogénea, la que, en el mejor de los casos, sería el producto de un cálculo mecánico-estadístico sobre un modelo de la interacción de las partículas en cuestión. De esta manera se pueden predecir las propiedades macroscópicas de los sistemas, en este caso las tensiones interfaciales (34).

La teoría fenomenológica de Cahn (1) discutida en el capítulo anterior, predice transiciones de mojado de primer orden en la vecindad del punto crítico terminal del sistema. Esta predicción ha sido comprobada por trabajos experimentales (2) y por estudios mecánico-estadísticos (5, 12-16). Estos últimos no sólo han sido capaces de evidenciar la certeza de las predicciones de Cahn sino que además, han desarrollado mayor abundancia de información referente a las transiciones interfaciales.

En estas páginas será señalado brevemente la manera como se ha enfocado el problema en algunos estudios (5,12) mecánico-estadístico, primero, para la interfase fluido-fluido y segundo para interfases sólido-fluido. No se recurre a sus desarrollos matemáticos, únicamente se mencionan las conclusiones de sus autores.

Costas M.E. et al, (5) analizaron la conducta de mojado en interfases de tres fases fluidas en equilibrio α, β, γ para una mezcla fluida binaria de van der waals. El estudio se efectuó para valores de los parámetros Λ y ζ definidos por Scott y van Konynenburg (4) para la cual la mezcla de iguales diámetros moleculares exhibe equilibrio de tres fases que terminan en un solo punto crítico terminal. Los parámetros Λ y ζ representan una medida del calor de mezclado y la separación de los puntos críticos de los componentes puros, respectivamente.

En este sistema fluido la fase β es la que presenta la posibilidad de construir una película que instruye o moja la interfase $\alpha-\gamma$ ya que β es o representa la interfase con la mayor energía o tensión interfacial. Las ecuaciones asociadas para los perfiles de densidad son resueltas bajo las condiciones de coexistencia de tres fases y las tensiones interfaciales son obtenidas como energía libre en exceso se obtienen así dos conjuntos de perfiles de densidad para c/u de las tres posibles interfases de un estado de tres fases (en ausencia de un campo gravitatorio) uno de ellos es siempre la composición de los perfiles para las otras dos interfases que satisfacen las condiciones de frontera de la interfase de interés. Esta solución describe una película mojando la interfase, las otras soluciones participan en la descripción de mojado parcial. La figura 9 representa el espacio de interacción (Λ, ζ) para la mezcla binaria de van der waals mostrando

regiones de comportamiento interfacial diferente.

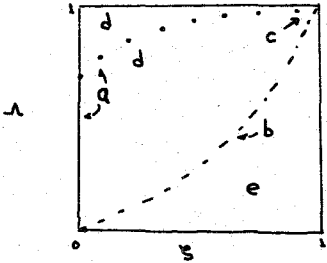


Figura 9 muestra el espacio de interacción (λ, ζ) de la mezcla binaria de van der Waals, cada letra corresponde a diferentes regiones.

La región (a) en la Fig. 9 corresponde a una mezcla simétrica con un punto crítico terminal superior, $0 < \lambda < 0.3478$ y $\zeta = 0.$, las tensiones $\sigma_{\alpha\lambda}$ y $\sigma_{\beta\lambda}$ (interfases líquido-vapor) son idénticas para toda temperatura T , y más grandes que $\sigma_{\alpha\beta}$, la cual representa la interfase líquido-líquido. La estructura de la película que moja tiene siempre la energía o tensión mas grande, lo cual indica que el sistema tendrá como estructura de equilibrio el régimen de mojado parcial para toda temperatura $T < T_c$, donde T_c es la temperatura de solubilidad crítico terminal superior del sistema .

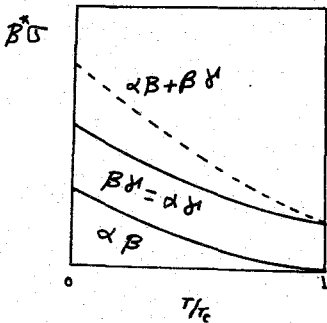


Figura 9a. El sistema no sigue la trayectoria de la línea punteada por ser un estado de mayor energía libre interfacial, para toda $T < T_c$, ($\beta^* = 1/kT$, k =constante de Boltzmann).

La región (b) de la Fig. 9 corresponde a mezclas con $\zeta^2 + (1-\zeta)^2 = 1$ (cuando se satisface que la interacción entre moléculas de diferentes tipos es la media geométrica de aquellas entre las moléculas de las mismas especies). La interfase $\alpha\delta$ tiene solo una posible estructura siendo ésta la composición de los perfiles $\alpha\beta$ y $\beta\delta$. Este sistema exhibe mojado completo para toda $T < T_c$.

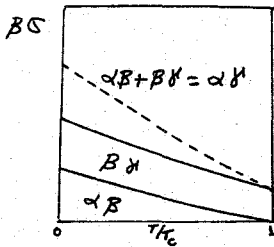


Figura 9b aquí la suma de las dos tensiones menores son siempre igual a la tensión interfacial mayor de las tres y esto se observa para toda $T < T_c$.

La región (c) de la Fig. 9 describe mezclas para las cuales el equilibrio de fases ocurre con segregación total o inmiscibilidad de los componentes. A bajas temperaturas existen dos diferentes estructuras para la interfase, la película siempre posee la tensión más grande. Las dos tensiones se unen tangencialmente en una temperatura de transición $T_t \leq T_c$. Para temperaturas $T > T_t$ solo la estructura de la película existirá. El sistema exhibe así una transición interfacial de segundo orden.

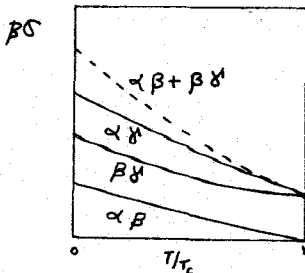


Fig. 9c el sistema para temperaturas $T < T_t$ le conviene "moverse" por la línea que no está punteada ($\alpha\delta$), exhibiendo mojado parcial ($\alpha\delta < \alpha\beta + \beta\delta$); sin embargo, para temperaturas $T > T_t$ mojado completo se manifiesta ($\alpha\delta = \alpha\beta + \beta\delta$).

La región (d) en la Fig. 9 representa la conducta de mezclas que muestran dos distintas estructuras para la interfase $\alpha\delta$ para toda $T < T_c$. A bajas temperaturas la tensión mayor corresponde a la película, pero a temperaturas próximas a T_c la situación se invierte y la película corresponde al estado de equilibrio. La transición interfacial mostrada en T_t es de primer orden, puesto que ocurre una discontinuidad en la derivada de la tensión de equilibrio resultado de la intersección de la línea punteada y de la que pertenece a la interfase .

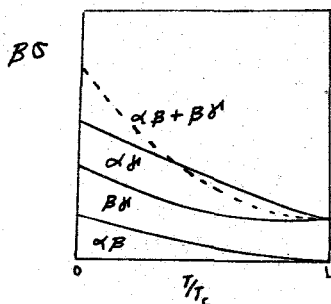


Fig. 9d para $T < T_t$ mojado parcial es observado ($\alpha\delta < \alpha\beta + \beta\delta$), pero en $T = T_t$ una transición interfacial de la interfase $\alpha\delta$ tiene lugar y ésta se manifiesta en una discontinuidad de la energía libre interfacial de equilibrio. De $T > T_t$ se cumple $\alpha\delta = \alpha\beta + \beta\delta$.

La región (e) de la Fig. 9 muestra el comportamiento de mezclas que exhiben dos soluciones distintas para la interfase $\alpha\delta$, para toda $T \leq T_c$ pero la tensión de la película que moja es siempre menor. Este tipo de mezclas no exhibe transición de mojado apareciendo mojado total para toda $T < T_t$.

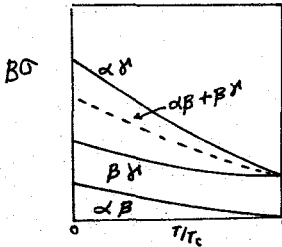


Fig. 9e mezclas con mojado total para toda temperatura menor que T_c .

Respecto a las transiciones en interfase de tipo fluido-sólido Sullivan (12) desarrolló un modelo mecánico-estadístico para describir la adsorción de un gas sobre un sustrato sólido. Sullivan al proponer una forma de potencial específico para su modelo obtiene tres clases de isothermas diferentes de adsorción.

Clase I- la cantidad de material adsorbido es infinito en el límite en que la presión alcanza la presión de vapor saturada.

Clase II-La adsorción es finita en ese límite.

Clase III- No existe adsorción.

Estas tres clases fueron descritas (23,24) fenomenológicamente por medio de la ecuación de adsorción de Gibbs, lo cual permitió realizar un puente entre el comportamiento de la adsorción de gas sobre el sólido y los tres tipos de comportamiento de una gota líquida sobre un sólido, es decir mojado total, mojado parcial y no mojado.

El modelo desarrollado por Sullivan proporciona una expresión para el perfil de densidad de la interfase fluido-sólido. En este estudio, la temperatura de transición

T_t entre las diferentes clases se obtiene como una función de ϵ_w/α . ϵ_w son el potencial mínimo entre pared-fluido y α la fuerza de atracción molecular. La curva resultante tiene la misma forma que la curva de coexistencia de fases para el bulto (Fig. 10). La línea sólida representa la curva de transición. En la Fig. 10 se observa que en algún punto se presenta una transición de clase II a I ó III, al variar la temperatura del sistema.

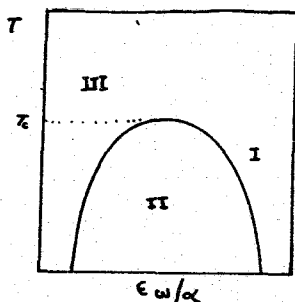


Fig. 10 representación de los tipos diferentes de adsorción. La línea está constituida por puntos de transiciones entre las diferentes clases.

Sullivan encontró que las transiciones entre las distintas clases de mojado están acompañadas de una variación continua en la naturaleza del perfil de densidad y por lo tanto del espesor de la capa que cubre el sólido. Así concluye que la transición interfacial es de segundo orden.

Con la aparición (posterior a este trabajo de Sullivan) de toda una serie de estudios mecánico-estadísticos (12-16), lo que aparecía como una controversia entre los resultados de Cahn y los de Sullivan -en cuanto al orden de la transición- se ha esclarecido en gran medida el comportamiento asociado a las interfases fluido-sólido y fluido-fluido. El análisis de la teoría integral y su equivalente

en la teoría del gradiente cuadrado en la densidad ha mostrado (16) que ambas teorías pueden predecir tanto transiciones de primer orden como de segundo orden y el resultado depende de los valores de los parámetros que caracterizan las interacciones fluido-pared, específicamente, el alcance de los mismos.

CAPITULO IV

RELACION ENTRE LAS TRANSICIONES DE MOJADOS, PREMOJADOS Y LA ESTABILIDAD DE ESPUMAS Y EMULSIONES TRANSITORIAS.

El progreso en el entendimiento de las transiciones interfaciales en mezclas fluidas parcialmente miscibles ha sugerido o aclarado conexiones entre diferentes fenómenos que anteriormente aparecían en forma aislada. Es así como se establece la interdependencia entre los fenómenos interfaciales de no mojado, mojado y premojado con la estabilidad de espumas y emulsiones transitorias (6).

Describiremos ahora algunas propiedades generales del comportamiento de espumas, el fenómeno de premojado, y algunos detalles del proceso de micelización .

Las espumas están constituidas de un arreglo de películas líquidas interconectadas, separadas por paquetes de vapor o aire; o bien como dispersiones ordinarias de gas en una cantidad relativamente pequeña de líquido (25). La emulsión es un sistema heterogéneo, que consta de por lo menos un líquido inmisible dispersado en otro en forma de gotas cuyos diámetros en general no exceden de 0.1μ (26).

Los conceptos de espuma y emulsión están íntimamente relacionados, no solo porque representan dispersiones similares, sino por el hecho de que la formación de una emulsión es a menudo acompañado de la formación de una espuma. Esto indica que ambas se producen por causas similares y, por lo mismo, pueden ser estabilizadas por los mismos mecanismos.

Un gran número de autores han intentado correlacionar la formación de espumas con otras propiedades de la solución líquida a partir de la cual se forman, particularmente con su tensión superficial. La teoría más simple es aquella de Plateu (29). El establece que un líquido forma mejor espuma si posee una tensión superficial más pequeña. El autor fundamenta su teoría únicamente en el valor de la tensión superficial y no tomó en cuenta si se trataba de un líquido puro o de una solución. Esto se ha demostrado que es incorrecto pues, primero los líquidos puros no espuman y, segundo el componente que actúa como estabilizador de la espuma debe tener cierta propiedad específica, conocida como actividad superficial, la cual se define como la capacidad para reducir las tensiones interfaciales .

Durante los pasados sesenta años varias otras teorías han sido propuestas, las cuales, como la de Plateu, son de naturaleza cualitativa. Más recientemente, Ross y Nishioka (30) dieron un paso importante en el estudio de espumas ya que sus resultados sobre estabilidad los

relacionan con determinadas zonas de los diagramas de fase de líquidos parcialmente miscibles, ya sea de sistemas de dos o tres componentes. Este trabajo fué el primero en relacionar el fenómeno de estabilidad espuma con el punto de solubilidad crítico terminal PCT de el sistema y al diagrama de fases líquido líquido. Cabe aclarar aquí algunas diferencias en la terminología usada por Ross y la empleada en los estudios de las transiciones interfaciales, lo cual ayudará a una mejor conexión y entendimiento entre los fenómenos de estabilidad de espuma y transiciones interfaciales.

Desde la aparición del trabajo de J.W. Cahn(1) el fenómeno de la transición interfacial está relacionado con la vecindad del PCT del sistema. El PCT lo definiremos de acuerdo al definido por Widom (31) y Griffiths (30) o más claramente por P.H. van Konynenburg y R.L. Scott (4). Considerese la familia de estados de tres fases en equilibrio α, β y γ de una mezcla binaria. La temperatura en la cual α y β se vuelven idénticas o críticas, es un punto crítico de las fases $\alpha-\beta$, donde las fases $\alpha\beta$ está aún en equilibrio con una tercera fase distinta no crítica γ (véase fig.10), es la que denominamos temperatura crítica terminal PCT. El PCT es, además del estado donde termina la familia de puntos triples, es el punto donde termina la curva de puntos críticos de las fases α y β . Existe un punto crítico de esta naturaleza también para cada temperatura, aunque estos ocurren a diferentes presiones. Este punto crítico terminal es identificado, para el caso de fases líquidas

como punto de solubilidad crítico terminal PSCT, siendo este mismo al que se refiere Ross como punto de consoluto, aunque a sus trabajos sobre espumas no cumplen las mismas condiciones de trabajo que las usadas rigurosamente en los estudios de transiciones interfaciales en mezclas binarias, es decir solo dos componentes y hablar así con más precisión al relacionar el fenómeno de estabilidad de espuma con los estudios de las transiciones interfaciales. Por lo que en esta tesis usaremos indistintamente el término de punto consoluto y PSCT para evitar una diferencia cuantitativa en el número de fases (Ross no incluye la fase de vapor) en equilibrio que componen el sistema en estudio.

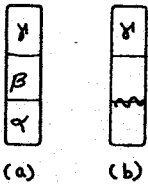


Fig. (10).- (a) Las tres fases α , β y γ son distintas lejos del PC; (b) la interfase (α - β) desaparece en el PC.

En 1975 Ross y Nishioka concluyeron que los diagramas de fase (de líquidos parcialmente miscibles en sistemas multicomponentes) pueden ser usados para estudiar el comportamiento de espumas. Ellos encontraron que para composiciones próximas al PSCT (de dos o más componentes), en la región de una sola fase líquida, se obtenían las espumas de mayor estabilidad. Esta conducta de las espumas es descrita por medio de los llamados coeficientes de mojado S. Se dice que una fase líquida se extenderá espontáneamente si el valor

de S es positivo, donde S es dado por: $S = \sigma_a - \sigma_b - \sigma_{a/b}$
donde σ_a y σ_b son las tensiones superficiales de las
fases líquidas a y b respectivamente y $\sigma_{a/b}$ es la tensión
interfacial entre ellas. Cuando el sistema se separa en dos
soluciones líquidas conjugadas, una de ellas tiene un coefi-
ciente positivo y la otra posee un S negativo cada una con
respecto a su conjugada.

La manera como se mide la estabilidad de la espuma es con
la razón $\Sigma = \frac{v_0 t}{V}$ donde V es el volúmen del gas en un tiempo
 t y v_0 es el volúmen de la columna de espuma. La razón Σ
es practicamente independiente del flujo $\frac{V}{t}$ (20).

Los resultados siguientes (38) corresponden a las obser-
vaciones, para los sistemas binarios disobutil carbinol +
etilenglicol y etilenglicol + acetato de metilo. La estabili-
dad de espuma se muestra en las figuras 11a y 11b como líneas
o contornos de igual estabilidad sobrepuestas sobre el diagrama
de fases. Estas líneas se centran alrededor del PSCT.

La figura 12 muestra la conducta típica de los sistemas
referidos anteriormente. En la figura 12 se muestra el compor-
tamiento isotérmico de la estabilidad de la espuma desde
un componente puro hasta el otro a través del domo de
inmiscibilidad. Este comportamiento es el asociado (1)
para temperaturas en las cuales se presenta el mojado
completo en puntos triples. Si se lee el diagrama de la
figura 12 de izquierda a derecha, para soluciones homo-
géneas (una fase líquida), que contienen baja concentra-
ción del componente que muestra actividad superficial,

la estabilidad de espuma Σ es pequeña; esta se incrementa a medida que la ~~composición~~ se aproxima al domo de la curva. En la vecindad de la curva de coexistencia, un pequeño cambio en composición o en temperatura es suficiente para llevar el sistema de una fase líquida a dos. En ésta región, la estabilidad diverge y se obtiene gran estabilidad de espuma siempre y cuando se encuentre el sistema en el lado homogéneo de la curva; por el contrario dentro de ella cuando la solución conjugada con más alta concentración del componente de actividad superficial, existe nucleación y la espuma se separa y desaparece completamente. La estabilidad se reduce instantáneamente a cero y permanece allí aun para cantidades adicionales del componente hasta que ocurra la inversión de la emulsión, ésto es, cuando el cambio de la fase matriz* restaura el espumado, aunque en niveles de estabilidad mas bajos. Composiciones sobre el lado derecho de esta línea no muestran cambios abruptos en la estabilidad de espumas en la transición de fase, es decir, al pasar de dos fases líquidas a una, la estabilidad disminuye gradualmente con la dilución hasta alcanzar el valor de cero con el otro líquido puro (ver fig. 11). Un comportamiento similar se observa en sistemas de tres componentes (30).

* La fase que está presente en forma de gotas finamente divididas se llama fase dispersa o interna; la fase matriz es aquella en la cual estas gotas están suspendidas, también se le llama continua (26).

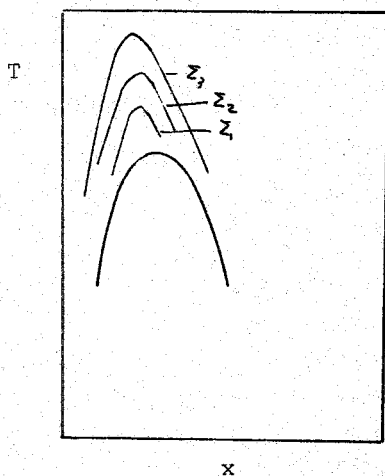


Fig. 11a. Diagrama de fases y líneas de igual estabilidad de espumas para sistema de dos componentes, mostrando un máximo de espumado cerca del punto de solubilidad crítico, $z_1 > z_2 > z_3$.

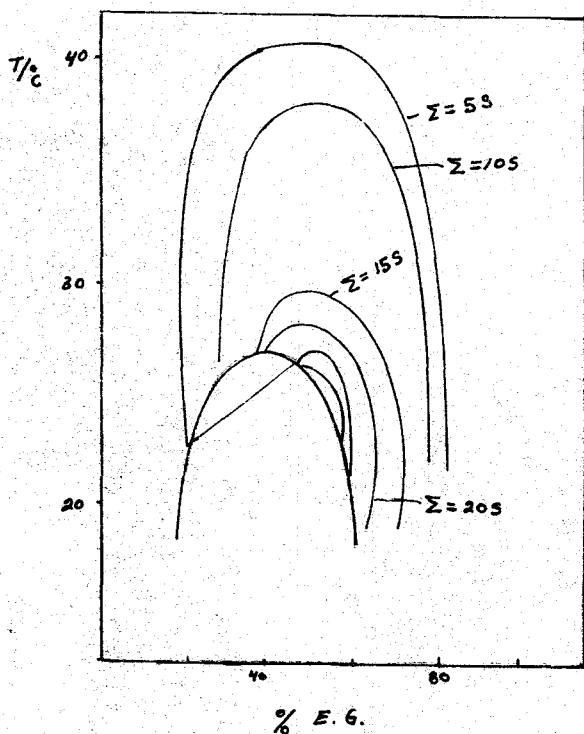


Fig. 11b. Diagrama de fases y sus líneas de estabilidad de espuma para el sistema metil acetato-etilenglicol.

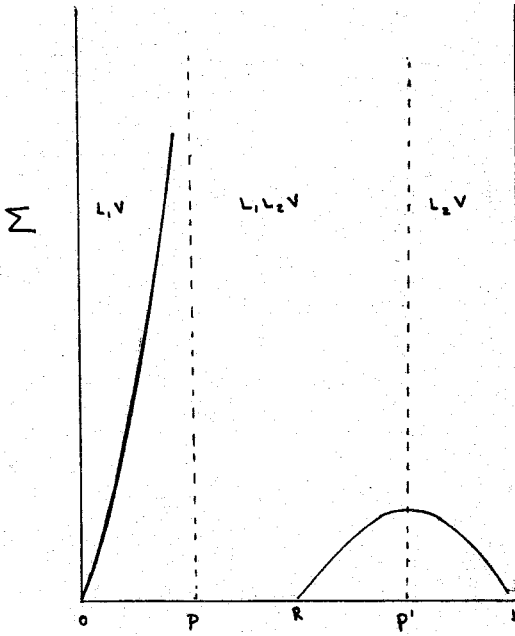


Fig. 12. Conducta típica de espuma para varias composiciones de la mezcla. Los puntos P y P' están sobre la curva de coexistencia, y R representa la composición en la cual la dispersión se invierte.

Muy recientemente, Gracia et al. (6) aportan una nueva teoría sobre la estabilidad de espumas en mezclas fluidas binarias de líquidos parcialmente miscibles. Mediante un modelo mecánico-estadístico establecen las propiedades de la interfase involucrada en la transición interfacial que determinan el mecanismo de estabilización de espuma y la acción despumante.

Si se comparan los resultados experimentales sobre estabilidad de espuma con los estudios de transiciones interfaciales, se encuentran similitudes que sugieren mecanismos que pueden explicar la estabilidad de estructuras de películas líquidas y gotas. Sobre el diagrama de fases se pueden ubicar las transiciones interfaciales. En particular nos interesa el fenómeno denominado premojado (1, 6) el cual se presenta solo sobre una sección de la curva de coexistencia de las dos fases cuya interfase posee la mayor de las tensiones interfaciales en el punto triple correspondiente. La transición de premojado se identifica como una línea (fig. 12a) que indica un cambio preliminar en la estructura de la interfase donde se espera ocurrirá la transición de mojado. Una película microscópica del líquido metaestable que eventualmente mojará dicha interfase en el punto triple hace su aparición en la interfase y conforme nos aproximamos por la zona de alta adsorción (fig. 12a), al máximo de la curva de

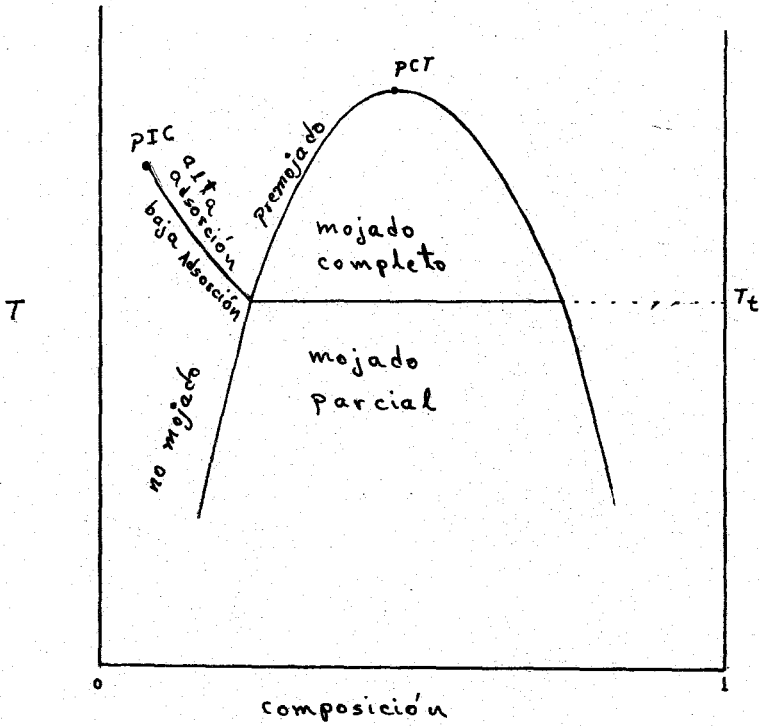


Fig. 12a. Propiedades de mojado de un modelo de mezcla binaria mapeada sobre el diagrama temperatura-composición; donde T_{SCT} es la temperatura de solubilidad crítica terminal.

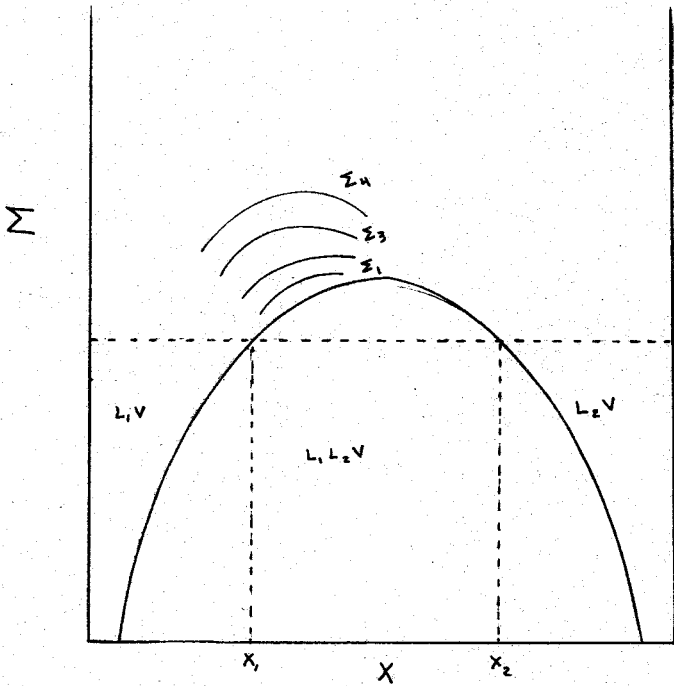


Fig. 12b. Líneas de igual estabilidad de espuma Σ , la más alta estabilidad aparece próxima al punto de solubilidad crítico TSCT aquí $\Sigma_1 > \Sigma_2 > \Sigma_3$.

coexistencia (región de mojado completo), esta película microscópica se satura con el componente superficialmente activo. Por otro lado, los resultados del comportamiento de espumas (figuras 11 y 12b) muestran que diverge en un solo lado del diagrama de dos fases, mientras que sobre la sección opuesta del diagrama no se presenta. Las líneas de igual estabilidad no son simétricas alrededor de su composición crítica sino que aparecen cargadas hacia un lado (figuras 11, 12b).

El modelo usado por Gracia et al. (6) para espumas y aerosoles consiste de una película líquida o gota macroscópica, rodeada por su vapor en equilibrio. Los autores encuentran que el premojado ocurre en estados de dos fases (una fase líquida y la otra vapor), en la proximidad del estado de equilibrio de tres fases en la zona de mojado completo. El grosor de la película microscópica del líquido metaestable se incrementará logarítmicamente cuando se aproxima el sistema a mojado completo, donde cambia a macroscópica.

Del comportamiento de la estructura del premojado predicho por cálculos mecánico-estadísticos (6) se concluye que películas líquidas o gotas podrían formarse y estabilizarse cuando las condiciones de premojado sean alcanzadas a través de variaciones en temperatura y composición del sistema. Estas condiciones

de premojado podrían ser una frontera bien definida que confirme los estados termodinámicos con mayor estabilidad de espuma. Esta región se limita por la transición de premojado y por la línea de coexistencia líquido-líquido próxima al PCT. En otra sección opuesta en composición podrá solo mostrar una estabilidad baja o pobre en espuma y en aerosol. El lento decaimiento mostrado en la sección derecha de la figura 12, en la región de inmiscibilidad, ocurre debido a que conforme el líquido L_1 desarrolla la intercara L_1V captura al L_2 disponible para producir la estructura de mojado completo.

RELACION ENTRE COMPORTAMIENTO DE MOJADO Y ESPUMAS CON MICELIZACION.

En una mezcla binaria fluida donde un componente es anfifílico* éste se alojará a baja concentración casi exclusivamente en la intercara líquido-vapor encontrando ahí una orientación preferencial que energéticamente favorece solo la formación de una monocapa.

En mezclas de moléculas conocidas como anfifílicas las propiedades especiales causan en ocasión la formación de grupos - y racimos de grupos - en una variedad

* son las moléculas que contienen en uno de sus extremos una parte hidrofílica (amiga del agua) y el otro extremo no polar hidrófobo (terror al agua).

de interesantes formas geométricas. Algunos de estos agregados son las llamadas micelas. La micela es presumiblemente el más pequeño grupo de moléculas anfifílicas en el cual la cabeza polar hidrofílica puede efectivamente escudar del medio la parte hidrofóbica (aunque también el caso inverso sucede). Estos grupos típicamente contienen entre 80 a 100 moléculas y su diámetro puede ser de miles de angstroms. En algunos casos el tamaño micelar es considerable y son referidas a veces como emulsiones (33).

En páginas anteriores nos referimos al trabajo (6) donde se describe como se altera el carácter de una intercara a través de las transiciones de mojado y premojado. Existe una transición continua, y ocurre cuando se lleva a una interfase con estructura de premojado a un punto triple de mojado completo. Esta transición describe como crece en grosor la película microscópica de la fase L_2 metaestable en la intercara L_1V y finalmente adquiere volumen y se convierte en una película macroscópica. Conforme se cambia el estado de equilibrio trifásico mediante aumento de la composición del componente químico en el que es rica la fase L_2 , este se aloja preferentemente en la intercara L_1V aumentando su adsorción, efecto que ocurre sin alterar el carácter microscópico de la misma. El régimen puede continuar hasta que se alcance la saturación de la especie en la región interfacial y la única alternativa

al cambio de composición será entonces la aparición en volumen de L_2 . Sólo que ahora la formación de una tercera fase parcialmente miscible en las dos primeras no es favorecida. En su lugar, la agregación molecular de la especie anfifílica en grupos con arreglos orientacionales específicos dispersos en el líquido rico en el segundo componente es la alternativa estructural que prevalece (34).

La tensión superficial de los tensoactivos disminuye con la concentración hasta llegar a un valor que se conoce con el nombre de concentración micelar crítica*. Cualquier aumento en composición no modifica la tensión superficial. La explicación propuesta a este fenómeno reside en la formación de micelas, el tamaño de la micela aumenta con la temperatura para compuestos no iónicos, en particular cerca del punto de turbidez. Poco se conoce sobre la manera en la cual las partículas se acomodan. Los resultados de Hoever et al. (35) indican que micelas grandes tenderán a estructurarse en

* Se ha demostrado experimentalmente el cambio de conducta de las soluciones en determinada concentración, relacionando esta conducta con la formación de micelas. Como una consecuencia de esto las desviaciones de varias propiedades tales: conductividad, la presión osmótica, la tensión superficial, la tensión interfacial, etc.

estado laminar y las más pequeñas en forma de varilla.

En 1981 Friberg et al. (36) encontraron que la estabilidad de espumas tanto para soluciones acuosas como no acuosas se encuentra relacionada a la formación de cristales líquidos. El sistema que estudian Friberg et al. es lecitina-etilenglicol el cual forma un cristal líquido laminar. Espumas estables fueron obtenidas solo a bajos porcentajes de lecitina; el sistema muestra una estabilidad considerable de espuma en concentraciones extremadamente bajas. El valor más bajo corresponde a una concentración de lecitina de menos de 0.001 M. La estabilidad parece depender solamente de la presencia del cristal líquido, la estabilidad de la espuma y su relación con efectos de superficie también fué investigado por los autores. El etilenglicol muestra una energía libre superficial de 47.7 mJm^{-2} en presencia de aire y la lecitina la reducía a 29 mJm^{-2} para 1/64 por ciento peso de lecitina. Este valor de la tensión superficial se mantenía constante para concentraciones mayores a 1/64 de lecitina. De estos resultados se concluye que parece razonable relacionar la estabilidad a bajas concentraciones de lecitina a un fenómeno de superficie de una estructura ordenada. La lecitina probablemente forme una película bimolecular sobre la superficie. En más altas concentraciones de

la formación del cristal líquido se dice que tiene efectos en el bulto.

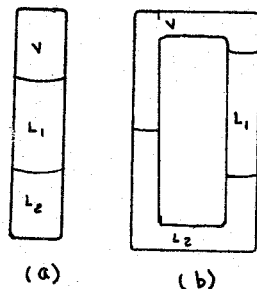
Para cualquier evento relacionado con las propiedades de la superficie, la formación de micelas actúa como un amortiguador (buffer) que inhibe cambios adicionales en la concentración de moléculas "sueltas" y a su vez sobre todas las variables que dependen de esta concentración (33). Cuando no hay formación de este tipo de agregados moleculares, que de una forma u otra están favorecidos energéticamente no aparece impedimento a la estabilización de películas líquidas como las espumas transitorias (6).

CAPITULO V. PARTE EXPERIMENTAL.

V.1 Introducción del experimento y selección del sistema.

El objetivo de este trabajo es el de encontrar la temperatura y el orden de la transición interfacial en una intercara líquido-vapor. La manera más adecuada para localizar la transición interfacial es con una mezcla binaria de un par de líquidos parcialmente miscibles en contacto con su vapor en equilibrio y moverse con variaciones en temperatura del sistema a través de puntos triples (líquido-liquido-vapor), aproximándose a el PCT, manteniendo constante la composición crítica global de la mezcla. Para estos estados de tres fases pueden presentarse (en un campo gravitatorio) dos o tres interfases dependiendo del arreglo geométrico del recipiente que contiene la mezcla fluida (ver fig. 14a y 14b).

Fig. 14. (a) Representa solo dos interfases líquido(L_1)-vapor y líquido(L_1)-líquido (L_2); donde L_2 es más denso que L_1 ; la fig.(b) con este arreglo geométrico el sistema presenta tres interfases L_1 -V, L_1 - L_2 y L_2 -V.



A través de esta serie de triples que presenta el sistema se ha demostrado que una de las tres interfases posee

una energía libre interfacial mayor que las dos restantes y que además esta interfase puede experimentar a través de los diferentes triples dos tipos de estructuras, una simple y microscópica y otra compuesta y macroscópica o de película intrusa, dependiendo de cual de los dos estados energéticos es menor (5). A través de estos estados trifásicos existe una temperatura para la cual ambas estructuras presentan la misma energía libre y es justo esta temperatura la llamada temperatura de transición de mojado o temperatura de coexistencia de dos estructuras interfaciales.

Para el estudio experimental de la transición interfacial líquido-vapor ha sido seleccionado el método de medición de ángulo de contacto que forma la gota suspendida de la fase más densa con la interfase líquido ligero-vapor, a lo largo de los diferentes triples líquido-líquido-vapor. Es indispensable en este método, que el par de líquidos seleccionados cumplan con la condición de ser capaces de suspender material de la fase más densa en la interfase líquido ligero-vapor. El arreglo geométrico usado es el que presenta dos interfases fluidas (fig. 14a), una líquido-líquido f-a y la otra líquido-vapor a-v.

Se espera que a través de los estados trifásicos que presenta el sistema, debe existir una temperatura en la cual el ángulo de contacto se vuelve cero (o bien 180°), esta temperatura es identificada como la temperatura de transición en la estructura de la interfase líquido ligero-vapor a-v. El

orden de la transición lo obtenemos del comportamiento de los datos de la gráfica ángulo contra temperatura, si la pendiente o derivada $(\frac{d\theta}{dT})$ presenta discontinuidad concluimos que corresponde a una transición de primer orden y si se comporta en forma continua en todos los triples decimos que el sistema presenta una transición interfacial de segundo orden o bien si el ángulo no se anula en todos los triples el sistema presenta mojado parcial para toda temperatura menor que la temperatura de solubilidad crítica terminal TSCT.

A continuación se describe el procedimiento para la selección de candidatos en pares de líquidos parcialmente miscibles.

El método seguido para la selección del sistema a estudiar fué el siguiente: se recurrió a la fuente más extensa en el tema CRITICAL SOLUTION TEMPERATURES de Francis (41) en la que se reportan 6000 mezclas binarias líquido-líquido con sus respectivas temperaturas de solubilidad críticas (TSC). De aquí fueron seleccionados candidatos con puntos triples en temperaturas de trabajo entre -5.0 y 100°C y presión no mayor de 3 atm. La fuente bibliográfica consultada solo reporta temperaturas de solubilidad crítica y no en todos los casos con precisión señalada, por lo que fue necesario revisar el "Chemical Abstracts" para conocer el restante de las propiedades tales como densidad, viscosidad, índice de refracción, toxicidad, curva de solubilidad, etc.

Los candidatos fueron seleccionados con base en que la diferencia en densidades fueran relativamente pequeñas - centésimas de g/cm^3 -, índice de refracción lo más diferentes posibles

y sin problemas de toxicidad.

Los candidatos fueron llevados a laboratorio donde se examinaron en tubos de ensaye, introduciéndolos en baños a diferentes temperaturas, invirtiendo el tubo para observar la suspensión de gota en la interfase líquido-vapor; encontrándose los siguientes sistemas en los cuales se observó la suspensión de material en la in-terfase líquido-vapor de la fase más densa:

- | | |
|---------------------|------------------------------------|
| 1) fenol-agua | 6) acetonitrilo-ciclohexano |
| 2) acetofenona-agua | 7) etilenglicol-benzalheído |
| 3) isobutanol-agua | 8) etilenglicol-acetato de metilo. |
| 4) cloroformo-agua | |
| 5) guayacol-agua | 9) metanol-n-heptano |

Se eligió el sistema fenol-agua por las siguientes características: 1) temperatura de solubilidad crítica accesible 62.2°C , 2) la aceptable toxicidad, 3) marcadas diferencias en los índices de refracción (como se verá en la sección de fotografía, este detalle es importante), 4) facilidad de adquirir en alto grado de pureza, 5) extensa información de datos sobre la curva de solubilidad, 6) la gota que forma es de un tamaño adecuado para la resolución fotográfica, 7) facilidad de purificación y bajo costo.

De la lista anterior de sistemas y de otros trabajos (2), no todos -aunque sí la mayoría- poseen diferencias de densidades de centésimas de g/cm^3 . Así, por ejemplo los sistemas cloroformo-agua y perfluorometilciclohexano-isopropanol tienen diferencias de densidades mayores de 0.4 g/cm^3

hasta 1 g/cm^3 .

La gota se suspende en primer lugar, debido a las fuerzas superficiales e interfaciales que generan las fases en equilibrio, y son también estas fuerzas en su combinación las que dan la forma al material de la fase más densa sostenida en la interfase líquido ligero-vapor. El segundo factor en importancia es la diferencia en densidades -que determina el tamaño- pero es el dato más fácil de conseguir en la literatura.

V.2 Propiedades y análisis de la mezcla bajo estudio.

V.2.1 Propiedades de las sustancias. El fenol es un sólido higroscópico a temperatura ambiente, así su principal impureza es el agua. El fenol líquido o vapor es fácilmente absorbido a través de la piel o cualquier membrana mucosa. Una solución concentrada causa quemaduras ácidas. Posee toxicidad aguda y crónica como resultado de exposiciones a la piel. Muchos individuos son alérgicos al fenol. No es suficientemente volátil para constituir un peligro respiratorio bajo condiciones ambientes. Debe mantenerse bien cerrado y fuera de la luz, no debe manejarse con las manos desprotegidas (38). Pequeñas cantidades pueden causar náuseas, vómito, colapso circulatorio parálisis, convulsiones, coma y algunas veces puede causar paro cardíaco. Una ingestión mayor de 1.5 g se ha reportado como mortal (39).

El fenol usado, Química JVC, es grado analítico con una pureza reportada por el fabricante de 99.8% en fenol y cuya impureza principal es el agua. La pureza del fenol se deter-

minó por medición del punto de fusión con un calorímetro Dupont modelo 990, obteniéndose una temperatura de $41.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$. También se analizó dos veces por cromatografía de gases encontrándose una pureza de 99.6 por ciento en fenol. Las condiciones del análisis cromatográfico fueron las siguientes: columna 5% Carbowax 20M Chromosorb WHP, 6'x1/8'', temperatura de la columna 90°C , Dete Ing 150°C , flujo de N_2 30 ml/min, en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer con detector de ionización de flama. FENOL $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Sinónimos: ácido carbólico, benzol, hidroxibenceno.

(40)

masa molar PM = 94.11 g/mol

punto de fusión normal $t_f = 43.0^\circ\text{C}$

densidad ρ (20°C) = 1.0722 g/cm^3

temperatura de ebullición t_{eb} (101325 Pa) = 181.75°C

viscosidad η (45°C) = 4.076 cp*

índice de refracción n_D (5892.6 Å, 21°C) = 1.5509

* 1 poise = $0.1 \text{ Kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$

(41)

masa molar PM = 94.11 g/mol

punto de fusión normal $t_f = 39.5 - 41.5^\circ\text{C}$

temperatura de ebullición t_{eb} (101325 Pa) = 181°C

densidad ρ (20°C) = 1.071 g/cm^3

(40)

masa molar PM = 94.114 g/mol

temperatura de ebullición $t_{eb}(101325 \text{ Pa}) = 181.84^\circ\text{C}$.

índice de refracción $n_D(5892.6 \text{ \AA}, 45^\circ\text{C}) = 1.5403$

densidad $\rho(45^\circ\text{C}) = 1.0533 \text{ g/cm}^3$

(41)

punto de fusión normal $t_f = 41.85^\circ\text{C}$ (material ultrapurro)

" " " " $t_f = 41^\circ\text{C}$ (éste trabajo)

" " " " $t_f = 41.25^\circ\text{C}$ (39)

" " " " $t_f = 40.4^\circ\text{C}$ (44)

El agua utilizada se obtiene a partir de un destilador continuo con resistencia eléctrica encamisada en cuarzo; en una solución diluida de permanganato de potasio.

La pureza de la sustancia se determinó por dos métodos: índice de refracción con un refractómetro Abbe obteniéndose un valor a 20°C de 1.3332; conductividad con una puente Leeds and Northrup 4950 acoplado a una celda de placas de platino Metrohom CH-9100 con una constante de celda $K = 0.89 \text{ cm}^{-1}$. La conductividad media resultó de 3×10^{-6} mhos/cm.

AGUA H_2O

(38)

temperatura de ebullición normal $t_{eb}(101325) = 100^\circ\text{C}$

densidad $\rho(45^\circ\text{C}) = 0.99021 \text{ g/cm}^3$

densidad $\rho(20^\circ\text{C}) = 0.99823 \text{ g/cm}^3$

índice de refracción $n_D(5892.6 \text{ \AA}, 21^\circ\text{C}) = 1.3333$

viscosidad η (45°C) = 0.5960 cp

SISTEMA FENOL-AGUA.

Aquí mencionamos algunas propiedades reportadas en la literatura (37) sobre este sistema, pues constituye, el sistema bajo estudio. Mediciones de tensión superficial y de viscosidad para diferentes concentraciones de fenol fueron realizadas (36) a temperatura ambiente por medio del método de ascenso capilar. Los resultados obtenidos son sorprendentes a partir de una determinada concentración de fenol, (7 a 10% peso) la solución exhibe una tensión superficial independiente de la concentración. Esto hace suponer a los autores que el soluto (fenol) se localiza inicialmente en la superficie libre, constituyéndose en una monocapa. El intervalo de composición de fenol para el cual la tensión superficial permanece constante es de 7 a 10 por ciento en peso de fenol, y aparentemente, la capa superficial tiene una estructura idéntica a la de esta concentración de ahí en adelante.

Por nuestra parte creemos que el comportamiento observado por Campbell et al. (37) en el sistema fenol-agua es típico a la formación de grupos micelares o cristales líquidos en el seno de la solución. Estas ideas serán retomadas en el capítulo de conclusiones para las interpretaciones de los resultados.

V.2.2 Análisis de la mezcla:

El sistema fenol-agua presenta una temperatura de solubilidad crítica superior promedio (TSCS) de 66.2°C a la presión atmosférica (37), variando su TSCS ligeramente con los cambios de presión (47). Timmermans publica los datos TSCS para diferentes presiones (Tabla A).

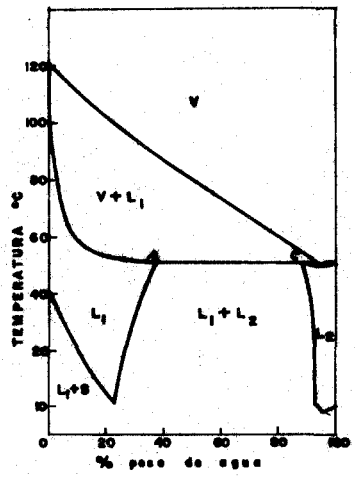
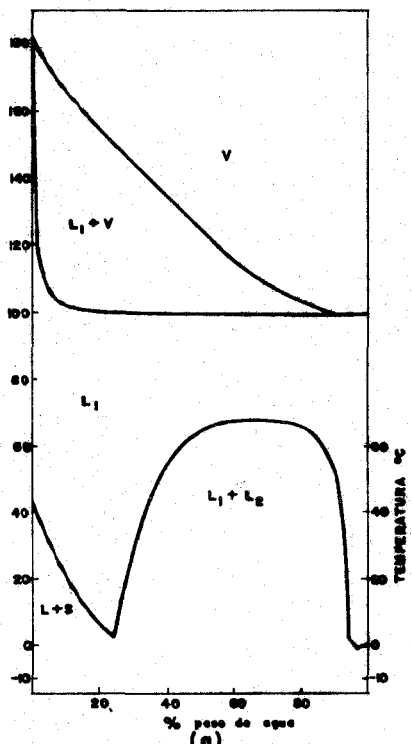
Los fenoles forman puentes de hidrógeno, quizás a esto se deba que el fenol tiene cierta solubilidad en el agua (9 g/100 ml de agua (48)).

La mezcla fenol-agua presenta las siguientes diferencias en densidades e índices de refracción:

$$\Delta \rho = 0.0636 \text{ g/cm}^3 \text{ (t=45°C)}$$

$$n_D = 0.2104 \text{ (t=21°C)}$$

La curva de coexistencia líquido-líquido de la mezcla fenol-agua no se determinó, únicamente se analizan y comparan el conjunto de trabajos existentes a éste respecto apreciándose que la mayoría de éstos poseen una composición crítica de 34.5 por ciento en peso de fenol y 65.5 por ciento en peso de agua (Tabla B) con esta composición se inspecciona por tres veces la TSCS apreciándose la turbidez a una temperatura de 66.0 ± 0.5°C. Cabe aclarar que tal inspección se hizo en una celda en la cual se ha extraído el aire y la presión de trabajo es la presión de vapor que generan ambas fases líquidas a ésta temperatura. El resultado coincide con los datos reportados (fig. 15 y Tabla B).



(b)
Diagrama a la presión 205mm Hg

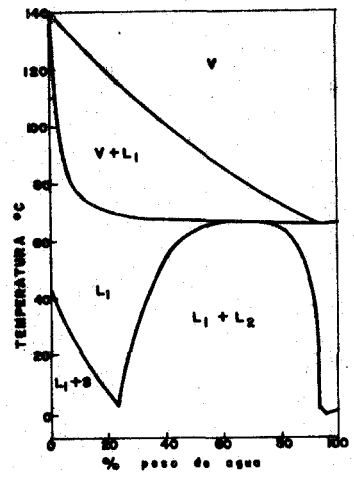


Diagrama a la presión 100mm Hg

fig 15 Diagrama de fase Temperatura-composición fenol+agua a la presión atmosférica

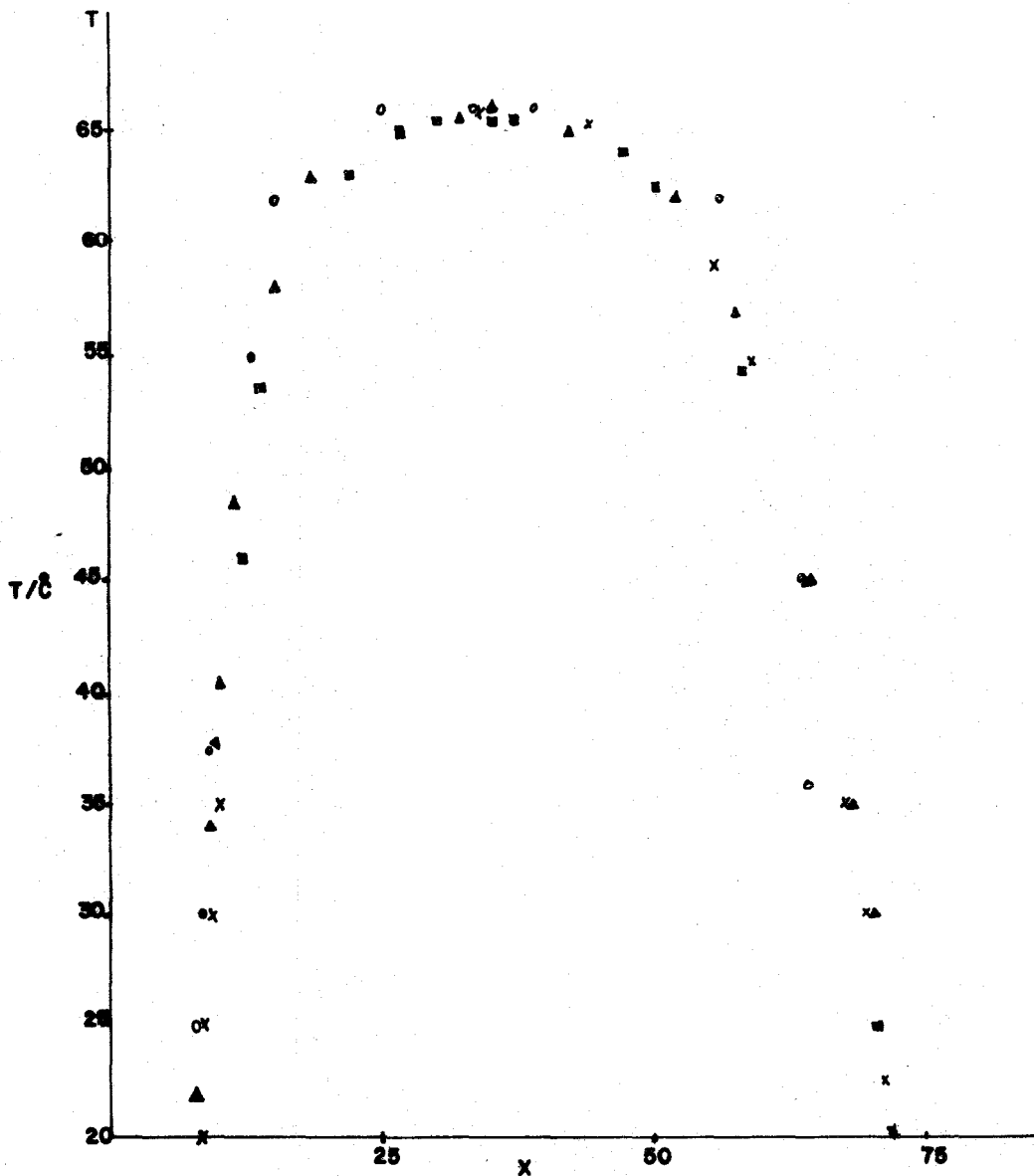


Fig.15 X A.E.Hill, W.M. Mallisoff, JACS 48, 918 (1926)
 O A.N. Campbell, A.J.R. Campbell, JACS 59(12), 2481 (1937)
 ■ J.C. Smith, J. Chem. Soc. 737 (1932)
 ▲ R. Dollque, Bull. Sci pharmacol. 39, 129 (1932)

Es interesante notar que para el sistema fenol-agua, el equilibrio líquido-vapor muestra un punto azeótropo inferior (fig. 15b). Si la presión de trabajo se disminuye por debajo de los 205 mmHg, algo de la mezcla ebulle a temperaturas menores que la TSCS.

En el diagrama T Vs. x (fig. 15a) los puntos a lo largo de la línea \overline{AC} la fase vapor coexiste con las dos fases líquidas L_1 y L_2 . El hecho de que la línea \overline{AC} sea prácticamente paralela al eje de composiciones indica que si se fija la presión existe solo una temperatura en la cual las tres fases pueden coexistir (46), (47).

V.3. Diseño y montaje del equipo.

El equipo utilizado consta de: un cuarto oscuro, banco de cemento, riel óptico, cámara de transición, celda, fuente luminosa, diafragma, baño, material fotográfico, elevadores, carriles para soporte de lentes, un filtro de espacio, termómetro, un soporte y mangueras. Su descripción detallada se hace en la siguiente sección y su montaje se observa en la figura 17.

V.3.1. Diseño de la celda. El requisito fundamental en las mediciones de este experimento, consiste, en ubicar el sistema en un punto triple; esto es, lograr el equilibrio termodinámico de dos fases líquidas en contacto con su vapor. Por lo tanto, cualquier componente distinto al fenol y al agua desplazaría los valores reales de

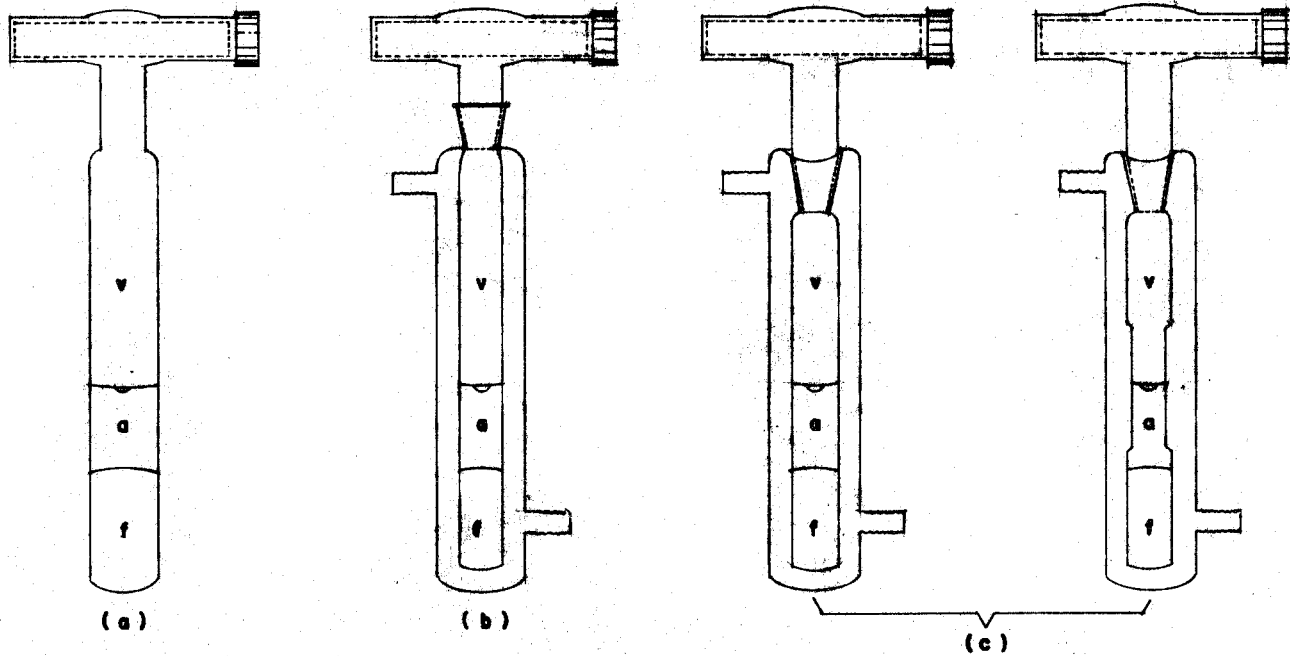


Fig. (18) Diferentes diseños que se probaron

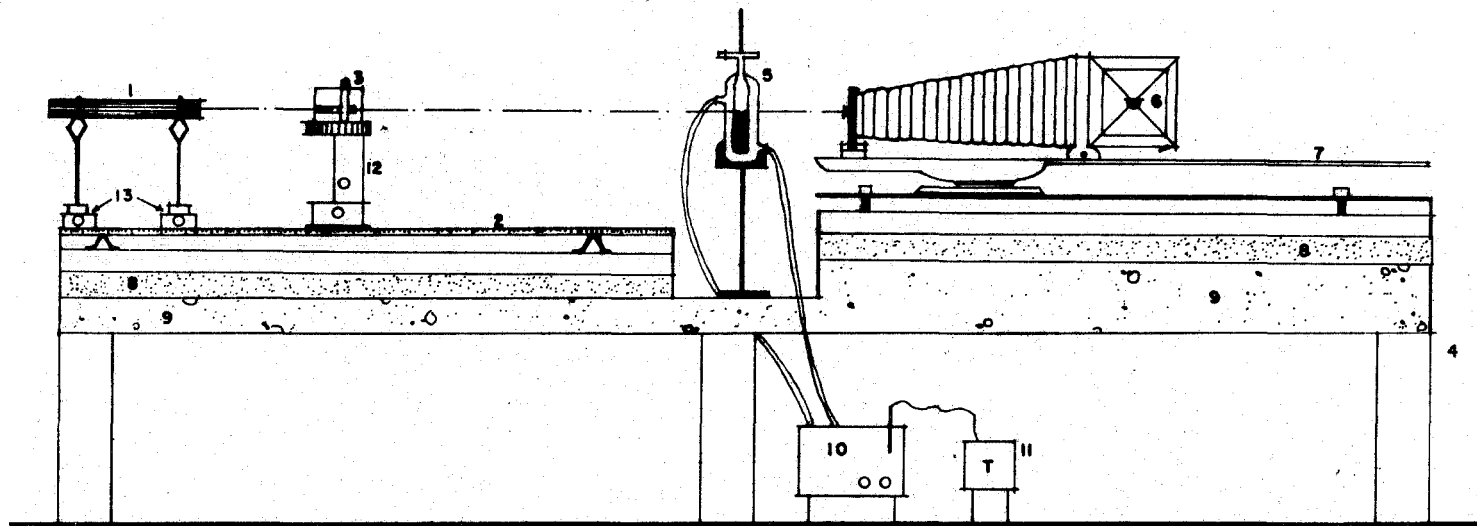


Fig. (17) ARREGLO DEL EQUIPO

- | | |
|----------------------|-------------------------------------|
| 1- Laser | 8- Placa de grafito |
| 2- Riel óptico | 9- Poliestireno (amortiguador) |
| 3- Filtro de espacio | 10- Bao. |
| 4- Banco de cemento | 11- Termómetro |
| 5- Celda | 12- Elevador |
| 6- Cámara | 13- Carriles para soporte de lentes |
| 7- Riel de la cámara | |

equilibrio. En este sentido la presencia de aire constituye la principal dificultad; junto a este problema la celda bajo diseño debe cumplir las siguientes características:

- a) Condiciones de trabajo: para temperaturas desde -50°C hasta 100°C ; respecto a presión desde 2 hasta 1140 mmHg aproximadamente.
- b) Condiciones ópticas: las características de las paredes del recipiente deberán ser planas y de un mismo espesor de manera que no se produzcan aberraciones ópticas o distorsiones de la imagen real.
- c) De mantenimiento y reparación: ya que es necesario eliminar el aire en contacto con los líquidos así como el aire disuelto en ellos, la celda debe tener accesorios para hacer vacío, es decir, evacuar el aire sin pérdida de los componentes en cuestión, de fácil acceso para cambio de reactivos limpieza y control de temperatura.

Tomando en cuenta estos factores se diseñaron y llevaron a prueba varios modelos (figuras 18a,b,c). En ningún caso fué posible cumplir con todos los requisitos planteados.

En la figura 18a se usa tubo Pyrex con diámetro de 1.5 cm y altura de 8 cm sellado a una válvula capilar Gilmont (cat. No. M7200) para la extracción del aire. Esta celda se desechó en virtud de que el vaciado de las

sustancias a través de la boquilla de acceso era extremadamente difícil, el lavado imposible, no se pudo hacer cambios de la muestra y en caso de reproducibilidad hay que fabricar otro equipo igual. Para el control de temperatura hay que usar otro recipiente adicional con paredes ópticas adecuadas.

En la figura 18b se muestra una celda encamisada para control de temperatura con un diámetro interno de 2.5 cm y una altura de 8.5 cm, sellando la válvula Gilmont en el macho de una entrada esmerilada 10/30 para vacío, tubo interno con hembra esmerilada. De ésta manera se puede lavar y usar cuantas veces sea necesario. Cerrado el tubo se puede aplicar vacío; con este modelo surgió un problema importante durante el proceso de calentamiento al rebasar temperaturas superiores a la ambiente, debido a que se generan vapores que se condensan en la entrada y el cuello del equipo que está fuera del control de temperatura. Estos vapores condensados se escurren por las paredes alterando el equilibrio del sistema y en especial la gota suspendida en la intercara líquido-vapor. Este fenómeno de condensado se elimina enredando en el cuello de la celda una resistencia cubierta de tela conectada a un reóstato para regular la temperatura, pero fué difícil igualar la temperatura de trabajo de tal manera que se presentan oscilaciones de temperatura que hay que regular permanentemente con el reóstato.

Tabla A. Temperatura de solubilidad crítica superior (TSCS) del sistema fenol-agua a diferentes presiones (49).

P/mmHg	t/°C
10	66.21
200	66.90
10	66.26
200	67.00
200	67.32
600	69.08
1000	71.15
200	66.78
600	68.39
1000	70.61

Tabla B. Composición crítica W_c (fracción peso) porcentual para sistema fenol-agua.

W_c	referencia
34.5	(39)
34.0	(45)
35.0	(47)*

*En esta referencia se presentan resultados de 14 trabajos diferentes, obteniéndose este valor de la composición crítica del análisis de la gráfica allí presentada.

En la figura 18c se muestra la celda donde se cubrió con la camisa de control de temperatura la parte del modelo anterior, donde se condensaba el vapor. De esta forma se eliminó la condensación del vapor. El diámetro del tubo interno se redujo consiguiendo un mejor enfoque en la fotografía. El tubo interior se fabricó con paredes planas en la zona donde incide el haz de luz siendo los resultados similares al tubo circular. Así finalmente el experimento se efectuó con éste último diseño.

El diseño ideal demandaría vidrio óptico y paralelo, en todas las caras que reciben el haz luminoso del tubo interno. Esta geometría no es recomendable para las caídas de presión a las que se somete el equipo al desgadificar y calentar. Las dimensiones son función del tamaño de la gota dando margen a que la superficie no sufra efecto de pared (50).

V.3.2 Montaje del equipo.

El experimento se efectuó en un cuarto diseñado especialmente para fotografía y medición de propiedades de superficie en fases fluidas. Fue construido independiente del resto del edificio contando con cimientos propios para evitar perturbaciones por vibración.

El equipo (fig. 17), consta de una cámara fotográfica Leitz Watzlar de precisión y de una fuente luminosa con un sistema óptico y anclas para evitar perturbaciones producidas por la vibración. Todo el sistema está montado sobre un banco de cemento de 75 cm de ancho, 2.5 m de largo y 1.15 m de altura; en uno de sus extremos se ha colocado la cámara fotográfica, en el resto de la plataforma se encuentra el banco óptico, la fuente de luz y el arreglo donde se ubica la celda.

La celda está colocada sobre una pequeña base de aluminio con un asiento de diámetro ligeramente menor al de la celda como soporte rígido. La base se cubre con una esponja para evitar vibraciones, a su vez, esta plataforma metálica se encuentra sujeta a un mecanismo con tornillos micrométricos que permite mover la base de aluminio junto con la celda en desplazamiento horizontal y vertical. Esto permite alinear la celda e interfase con la fuente luminosa y la cámara sin efectuar movimientos bruscos que pudieran derribar la gota. Esta parte del equipo está sostenida

por un soporte que se encuentra sobre la plataforma de cemento, encima de la cual se coloca partes de hule vulcanizado para amortiguar vibraciones.

Todo el banco se encuentra firmemente anclado por tabiques de cemento colocados entre la plataforma y el suelo sobre cada extremo de la mesa. Se colocó además una plataforma de poliestireno rígida y una losa de granito con 3.75 cm de espesor, es ésta última están empotrados los soportes de acero que sostienen rígidamente el riel en donde se desplaza la cámara y el banco óptico.

La cámara fotográfica es de diafragma horizontal $f=8$ cm $1:45$. El lente de la cámara se encuentra a una distancia promedio de la celda de 8 cm con lo que se logran ampliificaciones de la imagen entre 8 y 10 aumentos.

El banco óptico descansa en cuatro puntos sujetos a la placa de granito, con tornillos adicionales en cada punto para nivelar el conjunto el cual consta de: un riel con escala de una longitud de 115 cm. Sobre este riel se acoplan todos los accesorios; el láser a una distancia del objetivo de aproximadamente 115 cm; entre esta fuente luminosa y la celda se coloca un filtro espacial expansor del haz modelo 900 NRC a 10 cm de la fuente luminosa; este accesorio cumple la función de abrir el haz del láser proyectando la luz en forma circu-

lar justo a la medida del objetivo lográndose así la máxima intensidad para una área dada cuando la gota es muy pequeña y puede observarse en gran medida en la pantalla de la cámara. El filtro espacial se localiza sobre un elevador con tornillos micrométricos que proporcionan movimientos muy finos en las direcciones x , y , z ; ésto permite una cómoda manioulación para dirigir la luz e iluminar el objetivo. Tanto el filtro expansor como el láser se encuentran unidos al riel graduado con carriles que los soportan y de ésta manera se pueden desplazar y ajustarse a la distancia deseada.

Cuando se cambia el láser por fotolámpara debido al tipo de película a usar la fuente luminosa se sitúa sobre el riel a una distancia del objetivo de aproximadamente 37 cm y entre ellos se coloca un diafragma empotrado al riel a una distancia del objetivo de aproximadamente 35 cm. El diafragma cubierto se trabajo con una abertura de 8 mm. La -fotolámpara fue unida al diafragma cubierto con una cartulina negra para evitar la dispersión de la luz y así dirigir el haz solo por la abertura del diafragma y evitar la dispersión en general. Se probaron luz blanca y azul dando una mayor nitidez la segunda luz .

V.4. Fotografía.

El proceso fotográfico en este experimento juega un papel muy importante ya que sobre la base fotográfica está la menor o mayor exactitud y precisión en las mediciones del ángulo de contacto. El tipo de película dependerá del tipo de luz y de lo que se desea imprimir. En nuestro caso se requiere alto contraste y nitidez en las interfases que forman la gota. De ésta manera en el negativo donde se mide el ángulo de contacto se apreciará una mejor definición.

Se utilizaron dos tipos de película: Kodalith Ortocromática tipo 3 (6556) y Royal Pancromática 4141, ambas de tamaño 10x12.5 cm. Estas películas presentan ventajas y desventajas según factores inherentes al experimento. La película Orto tipo 3 se usa cuando la luz emitida proviene de una fotalámpara "General Electric" # 2 de 500 W (azul), ya que este tipo de material no es sensible a la luz roja emitida por el láser Spectra Physics (He/Ne 4 w), con que se cuenta. Con esta película se obtiene un alto contraste y las interfases de la gota resultan bien definidas, sin embargo, con este tipo de luz el problema es lograr un buen enfoque, como el obtenido con el láser; otra desventaja surge de la necesidad de intercalar un diafragma entre el objetivo y la fuente de luz, el cual se calienta en exceso con la fotalámpara encendida.

Con la película Royal Pancromática 4141, es posi-

ble usar ambos tipos de luz con el inconveniente de proporcionar un menor contraste que la Orto tipo 3 dificultad que se pone de manifiesto en el momento de leer la placa en el microscopio. El uso de la película Royal Pancromática junto con el láser permiten obtener buenas tomas del cuerpo de la gota, cuando la gota no es muy pequeña (3 mm de diámetro mínimo) y la diferencia de índices de refracción entre las sustancias que forman la mezcla es grande (mayor de 0.2); éste tipo de película proporciona tomas de mayor contraste. Con esta fuente luminosa se puede manipular la cámara con facilidad y lograr dos y tres tomas por placa. De ésta manera se ahorra material y tiempo en el colocado de cada placa ya que es posible mover verticalmente el tubo que junto con iluminación centrada operando el diafragma (únicamente el cuerpo de la gota) proyectando la imagen en la parte deseada de la placa fotográfica mientras el resto no se ilumina.

También un factor importante en la fotografía son las características de diseño y condiciones de la celda, por lo que se vigila con especial cuidado que tanto las caras internas como externas de la celda estuvieran rayadas o sucias. El líquido usado en el control de temperatura (H_2O), no debe contener impurezas ya que esto ocasionaría dispersión luminosa y por lo tanto menor intensidad de luz en la placa.

La bomba de recirculación se apaga momentáneamente

en el instante de disparar la cámara para evitar la vibración que pudiera provocar el agua circulando a través de la manguera y camisa de la celda.

El punto más delicado es lograr un enfoque preciso de la imagen y para ésto se coloca en el portaplacas un vidrio esmerilado con su parte pulida hacia adentro tal como la posición de la emulsión en la placa; se mantiene el diafragma de la cámara completamente abierto para observar la imagen y se ajusta el foco mediante el tornillo de enfoque.

La parte superior de la cámara está formada por un soporte para películas y un espejo de 45° que permite proyectar la imagen a una pantalla lateral de vidrio esmerilado acotado con ejes transversales, éste sistema permite alinear el equipo. Para enfocar en forma definitiva no se usó la pantalla lateral para evitar así errores por la variación en la posición de la placa, situación que obliga a operar en obscuridad parcial. El uso de un vidrio bruñido para enfocar la imagen conduce a una mayor definición que la lograda por la pantalla lateral de enfoque. Después de asegurar un buen enfoque se determina el tiempo de revelado auxiliándose de un reloj con alarma y encendido automático. Mediante prueba y error se determina las condiciones más adecuadas de operación: abertura de diafragma y velocidad de exposición.

Se procede a apagar la luz y a colocar dos placas fotográficas en cada portaplacas guiándose por las ranuras que poseen las placas en una de sus esquinas cuidando que la emulsión quede al interior de la cámara. Las ranuras se acomodan en la esquina superior derecha en dirección a la salida de las placas. De ésta manera se evita el desperdicio de material.

En cuanto al tipo de soluciones de revelador, interruptor y fijador se usan los especificados por el fabricante así como los tiempos de revelado señalados. Para la película Royal Pancromática 4141 de alta sensibilidad de base ESTAR gruesa de 0.18 mm dimensionalmente estable, de contraste moderado y granulación fina, el instructivo recomienda luz de seguridad verde, revelador HC-110 con tiempo de revelado de 2.75 min, interruptor de ácido acético diluido en agua destilada al 13 % con un tiempo de 30 s el fijador Kodak rápido con tiempo de la película de 4 a 5 min. El lavado se efectúa con agua abundante directamente de la llave con un tiempo de 20 a 30 min - todos estos pasos son hechos con agitación continua-. En el caso de la película Kodalith Ortocromática de alto contraste, base triacetato de grosor 0.135 mm, luz de seguridad roja se usó como revelador Kodalith líquido (1:3) con tiempo de revelado de 2 a 3 min, interruptor y fijador al igual que la anteriormente descrita para la película Royal. Sólo que el fijador se usa de 2 a 4 min.

Después de prueba y error se lograron las mejores impresiones en material Ortocromático tipo 3 con fuente luminosa fotolámpara 500 W color azul con tiempo de exposición de 1 min, diafragma de la cámara f 24, tiempo de revelado de 2 a 3 min.

El arrello para el material Royal Pancromático 4141, fué láser y diafragma f 24, tiempo de exposición 1 s y el tiempo de revelado 3 min.

V.5 Operación del equipo.

La limpieza del material de vidrio se efectuó con mezcla sulfocromática y solución alcohólica. La celda se mantiene en mezcla sulfocromática por 2 y 3 hr y posteriormente se trata con solución alcohólica. A continuación se enjuaga con agua y acetona y se seca en una estufa a la presión atmosférica a una temperatura de 110°C por 2 y 3 horas . Enseguida se deja enfriar a la temperatura ambiente en un desecador cerrado y evitar su posible contaminación.

El vaciado de las sustancias se realiza siempre con pipetas Pyrex 2 en 1/10 y 1 en 1/10, usando una pipeta para cada sustancia. El volumen de la mezcla es de 2.2 ml, correspondiente de acuerdo a la composición crítica 1.472 ml de agua y 0.728 ml de fenol. Los frascos conteniendo las sustancias se encuentran inmersos en un baño de agua (Precisicion C.C.A. cat. 6643) a una temperatura de 45 ± 0.1 °C,

de donde se extraen las sustancias por medio de las pipetas vaciándolas directamente en la celda; ésta temperatura (45°C) es necesaria debido a que el fenol es sólido a la temperatura ambiente, así, los cálculos de las proporciones críticas en volumen se efectuaron usando la densidad de cada una de las sustancias a esa temperatura.

La composición crítica del sistema fenol-agua es 65.5 por ciento en peso de agua y 34.5 por ciento en peso de fenol, la temperatura crítica de solubilidad es 66.2°C . La relación a por ciento en volumen es 66.41 de agua y 33.59 de fenol.

El volumen ocupado por las sustancias en la celda ocupa aproximadamente el 60% del volumen total de ésta con el fin de ubicar la superficie líquido-vapor en la parte media de la celda. En estas condiciones se procede a tapar perfectamente la celda usando la válvula para vacío sellada a la entrada esmerilada 10/30. Por otro lado, en un vaso de precipitado (500 ml), se prepara un baño frío (-40°C), con hielo seco y acetona donde debe quedar inmersa la celda para lograr la solidificación de la mezcla fenol-agua. Es recomendable haber cubierto previamente con Parafilm la unión del tapón esmerilado debido a los vapores que se generan del hielo seco e incluso al agregar acetona, esta puede escurrir y contaminar la mezcla. Ya congelada la muestra (aproximadamente 1.5 min) se procede sin sacar la

celda del baño frío a desgasificar uniendo por medio de una manguera a la celda una bomba de vacío (Cole Parmer) de capacidad de 2 mmHg y simultáneamente operando lentamente la válvula de vacío; eso se logra a continuación, en un tiempo aproximado de 60 seg; se cierra la válvula de vacío, se apaga la bomba y se saca la celda dejándola que funda a temperatura ambiente, dando lugar a que el aire residual solubilizado que contienen las fases líquidas se expulse hacia la fase vapor. Esta parte del experimento debe hacerse sin agitar la celda para que lentamente sea desalojado el aire de la mezcla. Una vez que se observa que no aparecen desprendimientos de burbujas se repite el proceso de congelamiento y desgasificación hasta observar que el desprendimiento del aire contenido en los líquidos desaparece. En estas condiciones se une la celda con el control de temperaturas mediante el baño (Lauda k-2/R, de $\pm 0.01^\circ$). Se usó como líquido termostático agua destilada.

En estas condiciones se inicia el proceso de fotografía aproximándose sistemáticamente a la temperatura de solubilidad crítica terminal superior TSCS; la composición global en todos los casos fué la crítica.

La primera serie fotográfica se efectuó cada 5°C empezando alrededor de los 20°C hasta la TSCS del sistema. Las tomas fueron de un contraste muy bajo debido a poca diferencia en los índices de refracción cerca del punto crítico. Entre las temperaturas de 60 a 66°C

la fotografía no proporciona la suficiente calidad para la medición del ángulo de contacto. En este intervalo de temperatura es posible asegurar la existencia de mojado parcial observando la gota por la parte superior de la celda, apreciándose en la interfase líquido-vapor un pequeño anillo en el centro de esta.

La medición de la temperatura se efectuó con un termómetro HP (Quartz Thermometer Hewlett Packard 2801A) con una precisión de $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$; no obstante, el termómetro fué usado con resolución de 0.01°C que corresponde a la exactitud que proporciona el fabricante.

V.6. Condiciones de equilibrio.

1) Se inicia recirculando el líquido termostático a la temperatura preestablecida durante 0.5 hr, se ajusta con sus controles a la temperatura deseada hasta lograr variaciones menores a $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$.

2) Después de 0.5 hr, se agita violentamente la celda para ayudar al sistema a que sus fases adquieran las concentraciones de equilibrio a cada temperatura de trabajo para evitar posteriores efectos difusivos indeseables, y en general condiciones de no equilibrio entre las respectivas fases.

3) La celda se mantiene en reposo nuevamente hasta observar la segregación completa de las fases líquidas. Este proceso en la vecindad del punto crítico, requiere al menos de 1.5 hr. La fase más densa le corresponde al fenol la cual se deposita en el fondo de la celda y en

la parte superior la fase rica en agua.

4) A continuación se suspende la gota en la interfase agua-vapor, invirtiendo la celda suavemente una y otra vez hasta lograr la gota adecuada ya que para éste sistema es posible suspender una variedad de tamaños de gotas. Si al invertir la celda se suspende demasiado material de fenol en forma de gota se opta por derribar un poco para realizar el experimento con un tamaño de gota aproximadamente constante (3.5 mm de diámetro). De no proceder en esta forma es difícil suspender la gota y esta puede desprenderse por perturbaciones externas.

5) Después de formar la triple interfase, se verifica la ubicación y alineación de la celda; ésta alineación se efectúa en tres dimensiones y la ubicación con respecto al foco e imagen del lente de la cámara se hace mediante una plomada localizada a un lado de la celda. Se efectúan pruebas de foco manipulando la fuente de luz y el tornillo de enfoque de la cámara, se comprueba la constancia de temperatura, alineación, perturbaciones por vibración y enfoque de la imagen en la pantalla de la cámara; después de 0.5 hr de reposo se observa que las fases han segregado y que las interfases están bien definidas.

6) En estas condiciones se procede a tomar la fotografía teniendo precaución en no perturbar al sistema, apagando momentáneamente la bomba de recirculación justo antes de disparar la cámara.

Las observaciones y anotaciones de: temperatura, forma de los meniscos y forma de la gota, se llevan a cabo en este punto.

Con la secuencia anterior, se toma una serie de fotografías desde 20°C hasta 64°C, haciendo tres tomas cada 5°C. No se observó transición de mojado. Se revisó nuevamente el protocolo experimental en cada uno de los pasos, la pureza de las sustancias, se revisaron las propiedades físicas y cálculos de conversiones, se desmontó la celda y se lavó de nuevo extremando los cuidados al vaciar las sustancias; y se procedió a montar la celda sin tomar fotografía para observar únicamente en la pantalla de la cámara la existencia o no de mojado parcial en las proximidades del PSCT. En esta segunda ocasión los tiempos de equilibrio fueron mayores (aproximadamente 3 hr), y nuestras observaciones confirmaron los resultados anteriores.

Con el conocimiento de la no existencia de transición, se llevó a cabo la segunda y tercer serie de fotografías, donde para cada temperatura se probaron dos tipos de película; sin embargo, todavía se mantenía la duda si la gota suspendida en las vecindades del punto crítico correspondía a mojado parcial o total, es decir, que podría tratarse de una película de fenol que por efecto de la gravedad y la forma del menisco líquido-vapor el fenol, suspendido se agrupara hacia el centro del menisco produciendo un ángulo de contacto aparente diferente de cero.

La fase rica en fenol moja en menor grado la pared del recipiente que la fase rica en agua, efecto que señala una menor tensión interfacial y por lo tanto menor energía de adhesión con respecto al vidrio y así, una acumulación de material facilitada al ápice del menisco.

Para contestar estas interrogantes se procedió a invertir los efectos de pared recubriendo las paredes internas de la celda con un material que provocase que la fase rica en fenol mojara en mayor proporción que la fase rica en agua. El recubrimiento de la celda fué con una solución al 5% de dimetildicloroxilano disuelto en CCl_4 , seguido de un tratamiento térmico de 3 a 5 hr a 400°C . El dimetildicloroxilano reacciona con la superficie del vidrio formando una capa monomolecular hidrófoba que impide el mojado de la superficie del vidrio. En estas nuevas condiciones el menisco líquido-líquido se invierte hacia abajo, manifestación esto de mayor mojado de la fase rica en fenol (fig. 24b).

La calidad fotográfica bajo estas condiciones (celda recubierta con diámetro interno 2.5 cm y 8.5 cm de altura), disminuyó considerablemente debido a que la capa de recubrimiento restó calidad óptica a la celda y a su vez a la fotografía. La definición de la interfase líquido-vapor resultó también de menor calidad. Estos factores aumentan la incertidumbre en la lectura de los ángulos de contacto; se logró sin embargo, corroborar la hipótesis de mojado parcial en todo el trayecto de coexisten-

cia líquido-líquido del sistema fenol-agua y a su vez, que la transición interfacial debe tener lugar justo en TSCT, es decir, a 66.2°C; cabe aclarar que en ésta última serie fotográfica la muestra se estuvo cambiando cada dos días, la mezcla era mantenida en la obscuridad para evitar posibles descomposiciones del fenol con la luz (48), quedando la mezcla expuesta a la luz solo cuando se dispara la cámara.

V.6. Medición del ángulo de contacto.

La medición del ángulo de contacto que forma la gota rica en fenol suspendida con la interfase de la fase rica en agua-vapor, se lleva a cabo sobre los negativos de la fotografía previamente secos; el material del que están hechos los negativos es de un espesor de 0.18 mm en el caso de la placas Royal Pancromática y de 0.135 mm las placas Kodalith Ortocromática. Las placas presentan dimensiones de 10x12.5 cm y son translúcidas lo cual permite que la luz del catetómetro horizontal (W.G. Pye Co. Scientific Instruments), pase a través de ellas.

Las placas se colocan sobre una superficie de vidrio transparente que posee el catetómetro, con una fuente de luz en la parte inferior de la placa de vidrio que proyecta la imagen directamente al ocular.

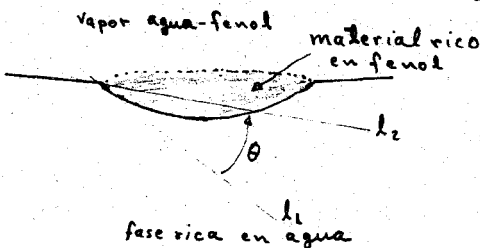
El instrumento de medición posee un lente que se puede desplazar sobre escalas graduadas x y y por medio de tornillos micrométricos que permite lecturas con un error

máximo de 0.01 mm sobre la escala total.

Las placas fotográficas se fijan sobre el vidrio iluminadas y el ocular o lente del catetómetro se manipula en x, y por medio de manivelas que poseen cada uno de los tornillos de desplazamiento. Con el ocular se enfocan las líneas de las interfases donde se toman lecturas de puntos situados sobre ellas. Cada placa fué leída en ambos lados de la gota ; lecturas que son comparadas para evaluar la varianza en una misma exposición (± 1.0). En cada temperatura se tomaron entre 2 y 3 placas de aquí se obtienen la desviación estándar para cada temperatura entre placas.

En el negativo la zona libre o desprovista de emulsión fotográfica corresponde a la zona divisoria entre ellas. El método de medida consiste en leer sobre las líneas de las interfases, puntos muy próximos al vértice donde se unen las tres interfases y por dichos puntos se hace pasar una recta; éste procedimiento se efectuó en la interfase líquido-vapor (agua-vapor) y la interfase líquido-líquido. Con éstas dos rectas trazadas sobre los puntos de las imágenes de las interfases señaladas se determina el ángulo de intersección de éstas dos líneas rectas (figura 19).

Fig. 19 fotografía típica de la gota suspendida.



Para determinar el ángulo entre las rectas l_1 y l_2 se usó la relación: $\text{tg } \theta = \frac{m_2 - m_1}{1 + m_1 m_2}$ donde m_1 y m_2 son las pendientes de las rectas l_1 y l_2 , respectivamente, siendo $m_2 > m_1$.

V.8 Tratamiento de datos.

Los datos experimentales de ángulos de contacto contra temperatura, se ajustaron a la siguiente ecuación:

$$\frac{\theta_{\text{cal}}}{\text{grados}} = A + \frac{B}{(T/K) - C}$$

donde: $A = -13.912 \pm 0.001$

$B = 782.72 \pm 0.02$

$C = 278.31$

T = temperatura en Kelvin (K)

θ = ángulo en grados*

En la figura 21 se presentan los datos de la tabla C, de ángulo de contacto contra temperatura ajustados al modelo. En la figura 22 se representa las desviaciones y se señala la banda de incertidumbre del ajuste al modelo, donde la desviación estándar (σ_i) de los datos experimentales con respecto a los calculados es de $\sigma_i = 2.8205$.

La grafica 23 presenta el comportamiento natural de la desviación del ángulo para diferentes triples al variar la temperatura del sistema, la línea punteada corresponda a los valores calculados del modelo.

(Todos los cálculos se realizaron con una calculadora Texas Instruments TI-55.

* 1 radian = 57.3 grados

Tabla C. Datos de ángulo de contacto (θ) en función de la temperatura (T). Donde $\theta_{exp} = \theta_{med}$, $\Delta\theta = \theta_{exp} - \theta_{cal}$. La incertidumbre en θ_{exp} es de aproximadamente $\pm 2^\circ$ cerca de PCT ($T > 328K$) y de 1° lejos del PCT.

No.	T/K	θ_{exp}	θ_{cal}	$\Delta\theta$
1	292.11	43.0	43.0	0.0
2	292.94	35.0	39.0	-4.0
3	296.55	29.0	29.0	0.0
4	297.93	30.0	26.0	4.0
5	299.28	28.0	23.0	5.0
6	300.44	26.0	21.0	5.0
7	303.14	23.0	18.0	5.0
8	304.02	18.0	17.0	1.0
9	306.25	12.0	14.0	-2.0
10	307.04	10.0	13.0	-3.0
11	308.64	8.0	12.0	-4.0
12	310.35	5.0	10.0	-5.0
13	311.04	8.0	10.0	-2.0
14	312.74	9.0	9.0	0.0
15	314.14	6.0	8.0	-2.0
16	314.14	5.0	8.0	-3.0
17	315.54	6.0	7.0	-1.0
18	315.84	6.0	7.0	-1.0
19	317.64	4.0	6.0	-2.0
20	318.14	3.0	6.0	-3.0
21	320.14	3.0	5.0	-2.0
22	321.14	6.0	4.0	2.0
23	323.14	4.0	4.0	0.0
24	323.54	4.0	3.0	1.0
25	324.14	6.0	3.0	3.0
26	325.64	4.0	3.0	1.0
27	326.94	4.0	2.0	2.0
28	328.14	4.0	2.0	2.0
29	333.44	3.0	0.0	3.0
30	339.35	0.0	-1.0	1.0

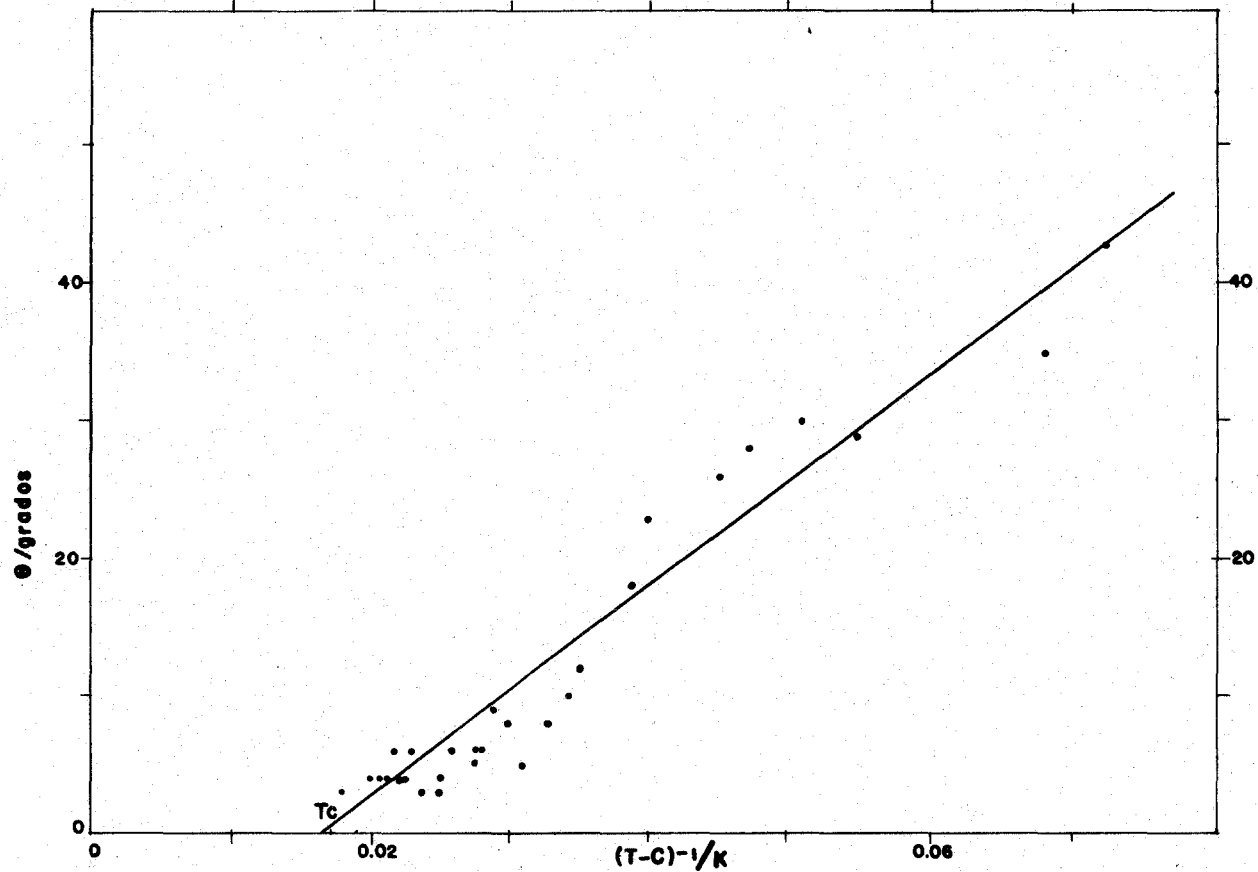


Fig. (21) Dependencia del ángulo de la razón $(T-C)^{-1}$, la línea corresponde al ajuste de datos para la relación $\Theta = A + \frac{B}{T/K-C}$

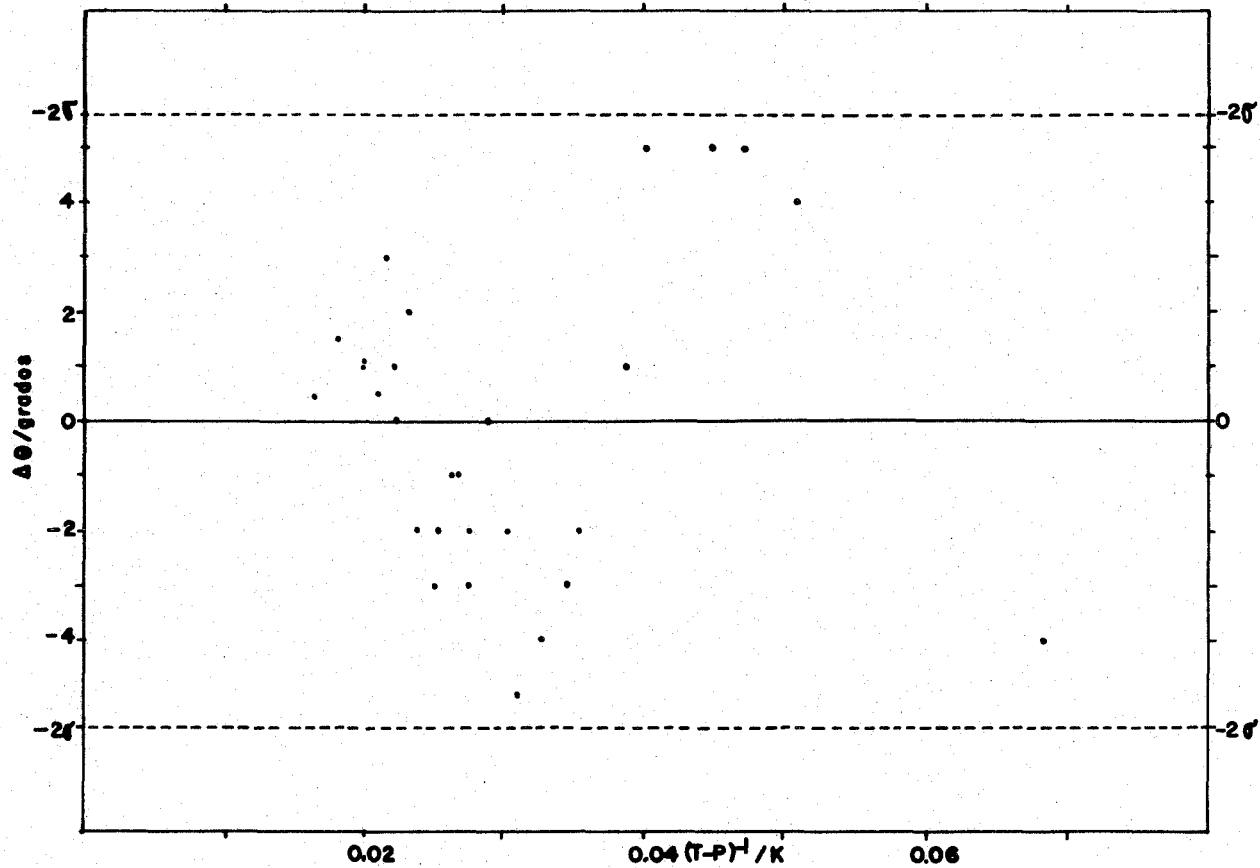


Fig.22 Grafica de desviaciones entre los datos teoricos y los medidos para diferentes temperaturas.

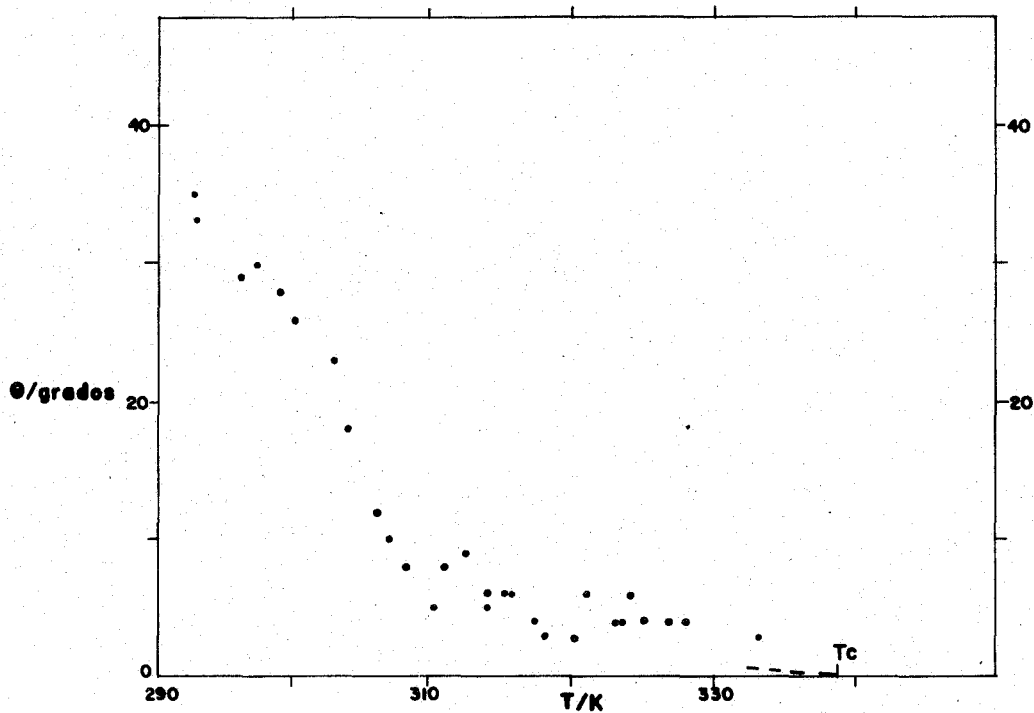


Fig. (23) Dependencia del ángulo de la temperatura donde el ángulo es el definido en fig. (19). Entre 335 y 339.35 K (T_c) se observó un disquillo o lunar cuya fotografía no era confiable para la medida del ángulo. En los datos no se observa discontinuidad marcada al anularse el ángulo. La línea punteada corresponde al ajuste de datos.

V.9. Observaciones.

Las observaciones del sistema se llevan a cabo cuando el sistema se ha estabilizado en temperatura y se considera que la difusión en las especies químicas ha cesado, tal y como se describe en la sección de condiciones de equilibrio. Después de tener el agua circulando por la camisa durante 1.5 hr y con agitación vigorosa cada 15 min se deja reposar la mezcla hasta observar la segregación completa de las fases líquidas (para este sistema el proceso de segregación es lento y se espera un tiempo para esta segregación de aproximadamente 1 a 2 hr). Se suspende la gota al invertir el tubo suavemente y se espera 0.5 hr. Justo después de éstos pasos se hacen las observaciones.

La fase más densa corresponde a la fase más rica en fenol la cual se deposita en el fondo de la celda, en la parte superior se encuentra la fase rica en agua. En la celda de vidrio sin recubrimiento los meniscos líquido-líquido y líquido-vapor (para temperaturas suficientemente alejadas del PSCT) se presentan en forma opuesta, es decir, el menisco líquido-líquido es convexo y el líquido-vapor es cóncavo (fig. 24a). Para temperaturas suficientemente próximas al PSCT el menisco líquido-líquido se va tornando paulatinamente horizontal, mientras que a simple vista no se aprecia cambio en el menisco líquido-vapor (fig. 24).

Para temperaturas por encima del PCT la solución homogénea posee un menisco líquido-vapor cóncavo o de

mojado al vidrio.

Cuando el tubo de vidrio fué recubierto con silicón los meniscos se manifiestan de manera distinta al caso sin recubrir, el menisco líquido-líquido se invierte, es decir, ahora es cóncavo a temperaturas suficientemente lejos del punto de solubilidad crítico, mientras que el menisco líquido-vapor tiene una pequeña reducción en su concavidad (ver fig. 24b). Cuando se hicieron pruebas de mojado con las sustancias puras para observar si mojaban a la temperatura de 45°C se notó que si lo hacían ambas. Sin embargo, ya mezcladas se observa claramente (en la forma del menisco líquido-líquido) que el vidrio es mojado más por el agua que el fenol; es decir la interfase formada por la fase líquida rica en fenol y el vidrio es mojada en mayor grado por la fase líquida rica en agua, que como lo hace la fase líquida rica en fenol a la interfase formada por la fase rica en agua y el vidrio. De aquí la forma particular del menisco líquido-líquido resultado del balance de éstas fuerzas interfaciales.

En cuanto a las características de las gotas que se pueden suspender en éste sistema a temperatura ambiente ($T \approx 20^\circ\text{C}$), éstas son de tipo semiextendidas y a simple vista se observa que poseen un ángulo de contacto menor de 90° , su tamaño varía según la manera como se suspende,

pudiendo presentarse en varios tamaños todos ellos relativamente grandes (2 a 5 mm de diámetro aproximadamente). Las dimensiones se reducen conforme se aproxima la temperatura del sistema al PCT.

La observación más relevante es que el material suspendido en forma de lente no llegó a extenderse completamente como era de esperarse, sino que el ángulo de contacto se vuelve cada vez más resistente a disminuir con la aproximación de la temperatura del sistema al punto crítico. La existencia de material de la fase rica en fenol en forma de lentecilla y no de película o capa en la interfase se corrobora en las vecindades del punto crítico (temperaturas entre 64 y 66°C) por medio de la observación normal de la interfase líquido-vapor, determinándose siempre la existencia de un lunar o anillo del material de la fase rica en fenol ubicada en el centro de ésta.

Por otra parte no se observa cambio a simple vista en la curvatura del menisco líquido-vapor con la variación de la temperatura del sistema, sin embargo, el menisco líquido- líquido se vuelve horizontal en la vecindad del punto crítico, en un proceso que refleja como la interfase fenol-vidrio fué cada vez menos mojada por la fase rica en agua hasta llegar a ser iguales las tensiones de ambas fases líquidas con el vidrio cuando la

temperatura corresponde al PCT.

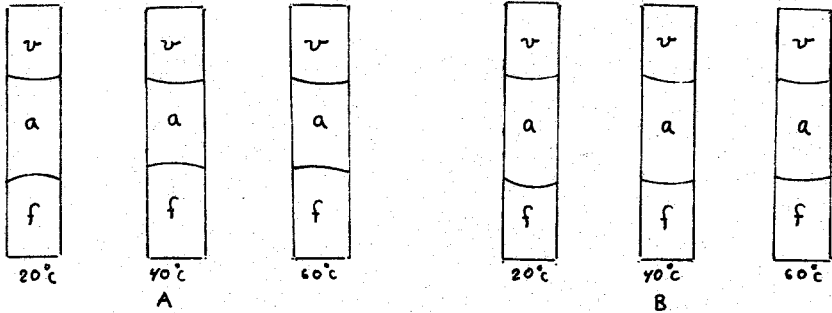


Fig. 24. La serie A representa la forma de los meniscos para el tubo sin recubrir a diferentes temperaturas; B muestra el caso en que la pared del tubo fué recubierta con una solución al 5% de dimetildicloroxilano disuelto en CCl_4 .

Finalmente, a la mezcla con la gota suspendida se dejó reposar (después de agitar) a las condiciones ambiente (22 ± 2 °C) por 30 días. En éstas condiciones no se observó cambio apreciable a simple vista en las características del sistema: curvatura de los meniscos y ángulo de contacto de la gota.

CONCLUSIONES.

De los resultados se concluye que el sistema líquido fenol-agua no exhibe transición de mojado parcial a total a lo largo de los puntos triples (líquido-líquido-vapor) que presenta este sistema para toda temperatura $T < T_{SCST}$, donde T es la temperatura de trabajo y T_{SCST} la temperatura de solubilidad crítica superior terminal. El comportamiento del ángulo de contacto en función de la temperatura (gráfica 23) muestra una reducción continua volviéndose cero justo a la temperatura de solubilidad crítica. Efecto que indica que la estructura de la interfase no presenta cambio abrupto antes del punto crítico (transición de segundo orden en el punto crítico).

Estos resultados están en completo acuerdo con una solución del modelo mecánico-estadístico propuesto y resuelto por Costas et al. (5), en cuya solución el sistema fluido no presenta transición en su interfase de mayor energía, por lo tanto no admitiendo la estructura macroscópica de película (en nuestro caso formada por la fase líquida rica en fenol). En el tipo de mezclas que presentan mojado parcial para toda $T < T_{SCST}$ la película que moja presenta siempre la mayor energía libre o tensión superficial (véase fig. 9a). Cabe aclarar que a pesar de los cálculos mecánico-estadísticos de Costas et al. (5) admiten mezclas con mojado parcial para toda $T < T_{SCST}$, encontrar en el laboratorio una mezcla de éste tipo (simétrica, con un $PSCT$, con las dos tensiones más grandes idénticas para toda $T < T_{SCST}$, etcétera),

improbable; además los modelos usados en el estudio de las transiciones interfaciales no toman en cuenta otros factores como el posible fenómeno de micelización.

Aparentemente de la no transición interfacial a $T < T_c$ para el sistema fenol-agua, es decir que la intercara líquido-vapor mantiene la estructura microscópica y energéticamente no es posible la estructura macroscópica de película al parecer la intercara agua-vapor se satura con unas cuantas moléculas de la fase rica en fenol, de aquí en adelante conforme nos aproximemos en composición y temperatura al punto crítico debe presentarse un proceso de agrupamientos de las moléculas en el seno de la solución que favorezca al sistema en estabilidad. Esta explicación es similar a la interpretación de Campbell et al. (37) al hecho de que la tensión superficial del agua para una composición 7 y 10 por ciento en peso de fenol, se mantenga prácticamente constante para mayores concentraciones en fenol. Esto podría también explicar nuestras observaciones del menisco líquido-vapor cuya curvatura se mantiene casi constante en todo el intervalo de temperatura estudiado. Este comportamiento contrasta con el de otras mezclas observadas en éste laboratorio (24) para las cuales la curvatura si varía notablemente.

La no transición interfacial asociada a la hipótesis de que el sistema presenta micelización, implica que el sistema no mostrará estabilidad de espumas para la mayoría de las concentraciones, y solo exhibiera cierta estabilidad para concentraciones menores que 7-10 por ciento peso de fenol (la cual podría resultar ser la concentración micelar crítica). Esto se asemeja a los resultados obtenidos en el experimento de espumas (36) para el sistema lecitina-etilenglicol (véase la sección final del capítulo IV).

De los valores cualitativos de tensiones interfaciales mostrados por la forma de la gota suspendida (véase fig. 25) y las expresiones usadas para los coeficientes de mojado, podemos saber en que zona del diagrama de fases T - x se presentará mayor estabilidad de espumas o a que concentración favorece la estabilidad de espumas.

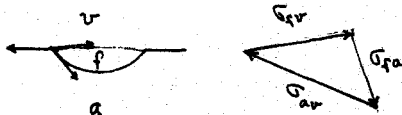


Fig. 25. Forma de la gota suspendida y la representación cualitativa de sus tensiones o energías interfaciales.

Si recordamos que el coeficiente de mojado se define como $S(f/a) = \sigma_{va} - \sigma_f \cos f$, siendo σ_{fr} y σ_{ar} las tensiones superficiales de la fase rica en fenol

y la fase rica en agua respectivamente y σ_{af} la tensión interfacial entre ellas.

Cuando S es positivo predice el mojado de la fase fenol sobre el agua y éste es el caso dado que

$\sigma_{av} > \sigma_{fv}$ además como $T \rightarrow TSCST$, $\sigma_{af} \rightarrow 0$, así es que $S > 0$.

De lo cual se puede deducir que para una temperatura dada podría suceder lo que se muestra en la figura 26.

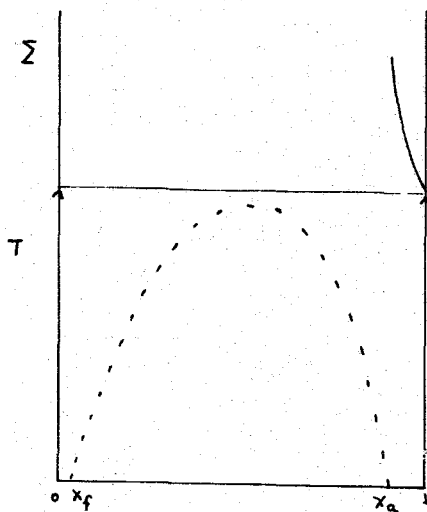


Fig. 26. Indica como se espera el comportamiento de la espuma para el sistema fenol-agua, basado en que el coeficiente de mojado es positivo y en la hipótesis de micelización.

En la figura 26 se ve que el sistema muy rico en agua (mas del 90 porciento peso) mostrará cierta estabilidad de espuma.

Para concentraciones menores de agua se espera siempre una menor o nula estabilidad debido a la presencia de micelización.

Sería recomendable sistematizar y correlacionar los experimentos de estabilidad de espumas transitorias (6) y transiciones de mojado (5). Al mismo tiempo extenderlos a sistemas: que presentan puntos de solubilidad inferiores, puntos de solubilidad dobles, sistemas de más de dos componentes, etcétera. De estas experiencias se podría confirmar: la existencia de premojado, una correlación entre forma de gotas suspendidas y su comportamiento a secado o mojado total. La demanda experimental inmediata requiere de diseños que permitan observar la conducta de todas las interfases simultáneamente.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66, 3637(1977).
- (2) J.W. Schmidt y M.R. Moldover, J. Chem. Phys. 79, 379(1983).
- (3) D. Beaglehole, Physica, 100B, 163(1980).
- (4) P.M. Van Konynenburg y R.L. Scott, Phil. Trans. Soc. London, Ser. A 298, 495(1980).
- (5) M.E. Costas, C. Varea y A. Robledo, Phys. Rev. Lett. 51, 2394(1984).
- (6) J. Gracia, C. Varea y A. Robledo, Preimpreso (1984).
- (7) E. Orowan, Proc. Roy. Soc., London A. 316, 473(1970).
- (8) J.S. Rowlinson y B. Widom, Molecular Theory of Capillary (C. Press Oxford, 1982).
- (9) J.W. Cahn y J.E. Hilliard, J. Chem. Phys., 28, 258(1958).
- (10) M.R. Moldover y J.W. Cahn, Science 207, 1073(1980).
- (11) D.W. Pohl y W.I. Goldberg, Phys. Rev. Lett. 48, 1111(1982).
- (12) D.E. Sullivan, J. Chem. Phys., 74, 2604(1981); Faraday Symp. 16, 191(1982).
- (13) H. Hauge y M. Schick, Phys. Rev. B27, 4288(1983).
- (14) M.M. Telo da Gama y R. Evans, Mol. Phys., 48, 687(1983).
- (15) P. Tarazona, M.M. Telo da Gama y R. Evans, Mol. Phys., 49, 283(1983).
- (16) G.F. Teletzke, L.E. Scriven y H.T. Davis, J. Colloid Int. Sci., 87, 550(1982); J. Chem. Phys. 77, 5794(1982); J. Chem. Phys., 78, 1431(1983).
- (17) N. Nagarajan, W.W. Webb y B. Widom, J. Chem. Phys. 5771(1982).
- (18) P.G. de Gennes, J. Phys. (París) Lett. 42, L377(1981).
- (19) G. Arfken, Mathematical methods for physicists (Academic Press, New York, 1970), P. 773.
- (20) S. Fisk y B. Widom, J. Chem. Phys. 50, 3219(1969).
- (21) J.W. Cahn y J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 31, 688(1959).
- (22) C. Guerrero, Tesis de Maestría, Facultad de Química U.N.A.M. 1984.

- (23) R. Pierls, Phys. Rev. B 18, 2013(1978).
- (24) J.G. Dash, Phys. Rev. B 15, 3136(1977).
- (25) S. Ross, Chem. Eng. Prog. 63, 41(1967).
- (26) P.C. Reinhold, "Emulsions: Theory and practice" segunda edición, New York, 1966.
- (27) M. Nakagari, J. Phys. Chem. 61, 126(1957).
- (28) S. Ross y G. Nishioka, J. Phys. Chem. 79, 1561(1974).
- (29) B. Widom, J. Chem. Phys. 67, 872(1977); J. Chem. Phys. 62, 1332(1975); J. Phys. Chem. 77, 2196(1973).
- (30) R.B. Griffiths, J. Chem. Phys. 60, 195(1974).
- (31) S. Ross y G. Nishioka, J. Chem Phys. 79, 1561(1975).
- (32) S. Ross y G. Nishioka, Chem. Ind., pag. 47 (1981).
- (33) P.S. Pershan, Phys. Today, pag. 34 mayo (1982).
- (34) A. Robledo, Transiciones interfaciales (preimpreso).
- (35) C.A.J. Hoefer y G.C. Benson, J. Phys. Chem. 61, 1149(1975).
- (36) S.E. Friberg y J.M. Cox, Chem. Ind., 50(1981).
- (37) A.M. Campbell y J.R. Campbell, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2481(1937).
- (38) Reddy y Bunger, Organic Solvents (Edit. Wiley Interscience N.Y. 1970).
- (39) Index Merck .
- (40) Handbook of Chemistry and Physics 54th (1973-74).
- (41) Aldrich (1981-82) Catalog Handbook.
- (42) Rodhes, Markley, J. Phys. Chem. 25, 530(1921).
- (43) Hill, Malisoff, J. Amer. Chem. Soc. 48, 918(1926).
- (44) Balasubramanian, Mitra, J. Phys. Chem. 83, 2724(1979).
- (45) E. Schurmann y R. Diederichs, Ber. Bunsenges. 68, 434(1964).
- (46) M.B. King, "Phase Equilibrium in mixtures, Pergamon Press 1969.
- (47) J. Timmermans, Arch. Néerland Science, 6, 147(1922).
- (48) Harrison, Boyd, Organic Chemistry, tercera edición Allyn and Bacon, Boston 1973.
- (49) A.W. Francis, "Critical Solution Temperatures", Adv. in Chem. Series # 31 (American Chemical Society).
- (50) O'D Kwon et al., Phys. Rev. Lett. 48, 185(1982).

- (51) R.A. Swalin, "Thermodynamics of solids",
Wiley Interscience Publication, segunda edición,
New York.
- (52) D. Beaglehole, J. Chem. Phys. 75, 1544(1981).