

Pilar Mariscal y Luis Miguel Trejo

Depto. Física y Química Teórica, Facultad de Química

U.N.A.M. México, D.F. 04510

El sistema parcialmente soluble acetonitrilo - ciclohexano que presenta una transición de mojado antes de su temperatura crítica de solubilidad, fué utilizado como base de sistemas ternarios para estudiar la existencia de una transición de superficie a 25 °C en función de la adición de un tercer componente ( metanol, etanol, propanol, isobutanol, acetona, metilisobutilcetona, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono y cloroformo ) al medir y observar los ángulos de contacto de gotas lenticulares suspendidas en la superficie líquido - vapor en mezclas en la zona de dos fases. Todos los sistemas presentan transición de mojado.

INTRODUCCION

El descubrimiento reciente [1] de una transición confinada en la superficie ha sido de gran interés entre los especialistas del area. Esta transición involucra el fenómeno de mojado por lo que se le llama transición de mojado. El fenómeno de mojado involucra tres fases en equilibrio, comúnmente sólido - líquido - vapor, que en el caso de mezclas binarias de líquidos con solubilidad parcial son dos líquidos,  $L_1$  y  $L_2$ , y un vapor V. Estas tres fases coexisten en los tres regímenes de mojado existentes, cada uno con un ángulo de contacto asociado:

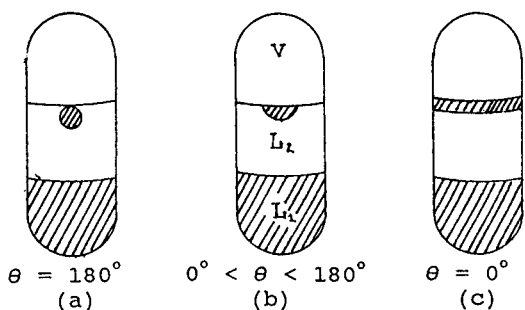


Figura 1.

En la figura la se dibuja el caso de no mojado o secado de la interface  $L_2$ - V por  $L_1$ ; en la fig. 1b se representa el régimen de mojado parcial y en la fig. 1c la situación del mojado total de  $L_1$ .

La transición de mojado consiste en pasar de un régimen al otro, lo que se realiza en forma tradicional [1] variando la temperatura. En el caso de mezclas binarias la transición se ha

estudiado dentro de la zona de dos fases y en dirección a la temperatura crítica de solubilidad superior (  $T_{css}$  ).

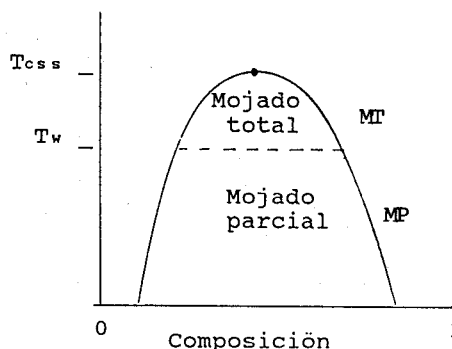


Figura 2.

En esta representación existe mojado parcial a bajas temperaturas y al incrementar ésta, cerca de la  $T_{css}$  aparece el régimen de mojado total a una temperatura característica  $T_w$ .

La búsqueda de estas transiciones se ha realizado, comúnmente, en la intercara  $L_2$  - V de sistemas binarios mediante la determinación del ángulo de contacto ( $\theta$ ) en función de la temperatura a concentración constante. La figura 3 representa en forma esquemática los resultados obtenidos para el sistema acetonitrilo - ciclohexano que presenta una transición de mojado parcial a mojado total en  $T_w = 72.18$  °C, cerca de su  $T_{css} = 75.6$  °C [3]

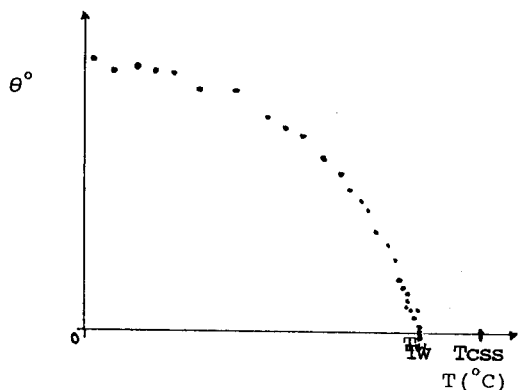


Figura 3.

Experimentalmente, también se puede inducir la transición de mojado en esta región bifásica al añadir un tercer componente a una mezcla binaria que presente transición de mojado, es decir, estudiando un sistema ternario. En este trabajo se estudia la existencia de la transición de mojado en sistemas ternarios y el efecto que tiene un tercer componente en la naturaleza de la transición de mojado.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se selecciona el sistema acetonitrilo - ciclohexano como base de estudio de los sistemas ternarios a 25 °C. Este sistema presenta una inversión de densidades alrededor de 40 °C por lo que, arriba de esa  $t$  la fase inferior  $L_1$  que moja parcialmente a la interface  $L_2 - V$  es rica en ciclohexano y, por lo tanto, abajo de

40 °C se invierten las fases [4]. Entonces, la gota lenticular que cuelga en la interface  $L_2 - V$  en este estudio a 25 °C es rica en acetonitrilo.

De acuerdo a su naturaleza química y a la disponibilidad del diagrama ternario respectivo a 25 °C se seleccionaron como tercer componente a metanol, etanol, propanol, isobutanol, acetona, metilisobutilcetona, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono y cloroforno. De esta manera se tiene el efecto de alcoholes de diferente tamaño, compuestos de gran polaridad como las cetonas, compuestos aromáticos y compuestos clorados. Se prepararon diferentes concentraciones dentro de la zona de dos fases de cada sistema ternario dirigidas hacia el punto de pliegue de la mezcla. Se observaron los ángulos de contacto de la fase  $L_1$  suspendida de la interface  $L_2 - V$  en función de la concentración con el fin de determinar el tipo de transición y la concentración donde ocurre.

#### RESULTADOS Y DISCUSION

En el caso de un sistema ternario con un alcano como tercer componente como el hexano, se sabe [4] que se modifica el tipo de transición respecto al sistema binario, al exhibir

un cambio de regimen de mojado parcial a no mojado. El hexano es parcialmente soluble con el acetonitrilo y entonces con la gota de  $L_1$  su interacción es menos atractiva que con la fase  $L_2$ .

#### Compuestos Aromáticos.

Al añadir benceno y tolueno se observa que ambos presentan transición de mojado similar a la presente en el hexano, de mojado parcial a no mojado. Las composiciones a las que ocurren estas transiciones son de 0.4 en fracción mol de benceno y 0.37 en fracción mol de tolueno. Las figuras 4 y 5 muestran las trayectorias correspondientes y la línea de unión de mojado que separa, como una línea gruesa, los dos regímenes de mojado.

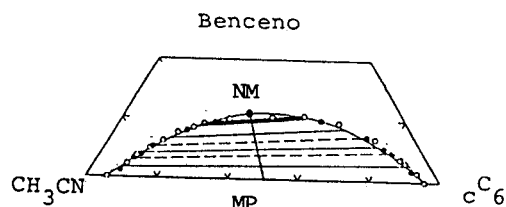


Figura 4.

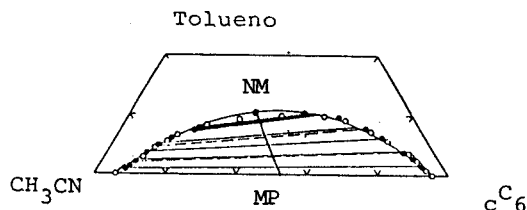


Figura 5.

Estos dos sistemas son de polaridad casi nula aunque su distribución no sea tan favorable en el ciclohexano como ocurre con el hexano. Sin embargo su comportamiento es el mismo en el tipo de transición observada.

#### Compuestos Clorados.

Al agregar tetracloruro de carbono se tiene como resultado una transición de mojado parcial a total entre una fracción mol de  $CCl_4$  de 0.23 y 0.25 como lo indica la fig. 6.

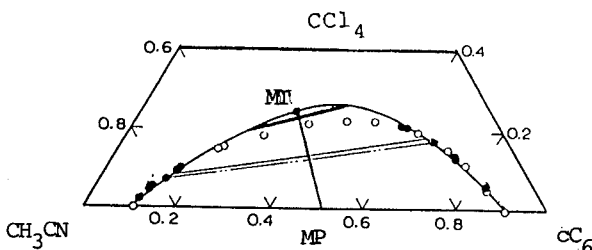


Figura 6.

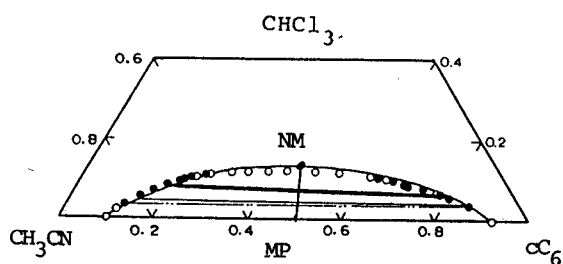


Figura 7.

Mientras que la fig. 7 muestra la transición de mojado parcial a no mojado a una composición lejana a su punto de pliegue. Aquí, un pequeño cambio en la polaridad del tercer componente, de no polar para el  $\text{CCl}_4$ , hacia ligeramente polar para el  $\text{CHCl}_3$ , modifica en forma sorprendente el tipo de transición.

#### Alcoholes

El sistema con metanol presenta una transición de mojado parcial a total entre 0.40 y 0.45 de fracción mol del alcohol. En forma similar se comporta el etanol donde se estima [4] que el ángulo de contacto es cero para una fracción mol de etanol de 0.272, composición lejana al punto de pliegue con  $X = 0.31$  como se aprecia en la figura 8.

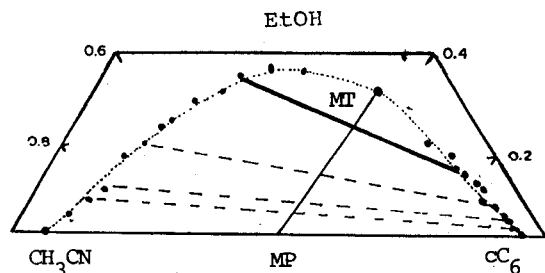


Figura 8.

En forma sorprendente, tanto para propanol como para el isobutanol la transición que se presenta es de mojado parcial a no mojado. El diagrama ternario es muy similar al de la fig. 8 pero su conducta superficial es muy diferente. La principal diferencia en términos de interacciones tal vez radica en el balance entre la sección de la molécula de alcohol que es polar, el grupo OH, y la parte no polar, los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , que en el caso de propanol e isobutanol son de mayor presencia que para etanol y metanol y así tiendan a comportarse como los terceros componentes no polares.

#### Cetonas

Tanto la acetona como la metilisobutilcetona presentan transiciones de mojado parcial a no mojado antes de su punto de pliegue. En estos casos el tercer componente es muy polar y su comportamiento sigue el mismo que hexano, los compuestos aromáticos, etc. La figura 9 indica el diagrama ternario y la composición a la que ocurre la transición.

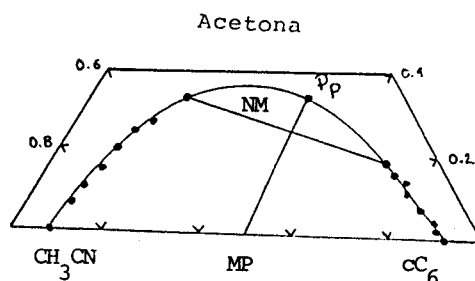


Figura 9.

El aspecto interesante en estos compuestos es el relativo gran tamaño de la parte no polar con respecto al grupo cetona, sin embargo, es difícil de establecer un criterio con solo dos compuestos del grupo de las cetonas y ambos muy similares entre sí.

#### CONCLUSIONES

Los diferentes sistemas ternarios estudiados aquí muestran que la transición de mojado presente en el sistema binario se mantiene en la mezcla ternaria. Se observa que es difícil de establecer qué parámetro determina el tipo de transición a ocurrir pues en algunos casos un ligero cambio en la estructura química de los componentes modifica el estado final de la transición. En última instancia se espera que este trabajo descriptivo ayude en un futuro a describir mejor el fenómeno de mojado.

Se sugiere realizar más determinaciones experimentales que ayuden a tener más resultados de propiedades como tensión superficial, estabilidad de espuma, etc que, por ser propiedades superficiales, indiquen el efecto de un tercer componente en su comportamiento. [5].

#### REFERENCIAS

- [1] a) Cahn, J.W. J.Phys.Chem. 62 1332 (1975)  
b) Moldover, M.R. & Cahn, J.W. Science 207 1073 (1980)
- [2] Dietrichs, W.P. "Wetting Phenomena" en PHASE TRANSITIONS AND CRITICAL PHEN. Domb, C. & Lebowitz, J.L. (ed) Academic Press 1988 p 2 - 219
- [3] L.M.Trejo et al. Europhysics Letters 7 537 (1988)
- [4] P.Mariscal Tesis de Licenciatura Facultad de Química, UNAM 1991
- [5] Kahlweith, M. Phys.Rev. A 38 1395 (1988)