

UCHFC
M26-Q
S161
C1

EFFECTO DE LA HIDROFOBICIDAD SOBRE LA NUCLEACION ARTIFICIAL DE NUBES.

TESIS

PRESENTADA A LA FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y FARMACEUTICAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS PARA OPTAR AL GRADO DE

MAGISTER EN CIENCIAS QUIMICAS

por

Itilier T. Salazar Quintana

Julio, 1982

05-0198213

DIRECTOR DE TESIS: DR. LUIS SEPULVEDA ARANEDA.



Facultad de Ciencias
Básicas y Farmacéuticas
Universidad de Chile

I N F O R M E D E A P R O B A C I O N
T E S I S D E M A G I S T E R

Se informa a la Comisión de Post Grado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magister presentada por el Candidato

Itilier T. Salazar Quintana

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas en el Examen de Defensa de Tesis rendido el día 20 de Agosto de 1982.

Patrocinante de Tesis

Dr. Luis Sepúlveda

Comisión Informante de Tesis

Dra. Elsa Abuin

Dr. Joaquín Cortés

Prof. Ramón Soto

Dr. Jorge Valenzuela



A mis padres,

A mi esposa.

R E S U M E N

De acuerdo con la hipótesis propuesta por Frank H.S. y Evans M.W.¹ -"el agua alrededor de un soluto hidrofóbico adquiere una estructura similar al hielo"- , se propone que la transición agua líquida a hielo en un proceso de nucleación es promovida por las propiedades hidrofóbicas de la superficie nucleante. Basados en esta hipótesis, se prepararon sílicas hidrofóbicas mediante metil-sililación controlada, la que permitió obtener superficies con grado de metil-sililación entre cero y 100%.

A las diferentes muestras se les determinó espectros infrarrojo, ángulos de contacto, calores de inmersión y adsorción de agua. Todas estas mediciones permitieron caracterizar a las muestras con respecto a su grado de hidrofobicidad. Finalmente se midió la capacidad nucleante de las sílicas con diferentes grados de metil-sililación mediante el uso de una cámara de nucleación, especialmente diseñada para tal efecto.

La capacidad nucleante aumenta con el grado de hidrofobicidad alcanzando un máximo alrededor de un 76% de metil-sililación, porcentaje que correspondería a un grupo silanol casi completamente rodeado por grupos metilos. Esta configuración sugiere que el mecanismo de nucleación de agua a hielo consiste en

la formación de una capa de agua líquida adsorbida alrededor de un grupo hidrofílico, seguida de una transición a hielo cuando la capa líquida ha crecido lo suficiente como para alcanzar un ambiente hidrofóbico.

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos al Dr. Luis Sepúlveda A., Director de esta Tesis por su constante interés y dedicación e inapreciable amistad.

A los docentes del área de Físico-Química de esta Facultad.

A la Universidad de la Frontera de Temuco por haberme otorgado el permiso que ha hecho posible la realización de ésta, y a todos quienes de una u otra manera hicieron posible la presentación de esta Tesis.

I N D I C E

	Página
RESUMEN.....	1
AGRADECIMIENTOS.....	iii
LISTA DE TABLAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix

1. INTRODUCCION 1

1.1.- ASPECTOS GENERALES DE LA NUCLEACION.....	2
1.2.- TERMODINAMICA DE LA NUCLEACION HOMOGENEA.....	4
i.- Teoría de Nucleación.....	5
ii.- Velocidad de formación de embriones de tamaño crítico.....	14
iii.- Tamaño de las gotas de nube y de lluvias....	18
iv.- Crecimiento de una gota de nube.....	20
a.- Crecimiento de gotitas nucleadas por condensación.....	24

I N D I C E

	Página
b.- Crecimiento de gotitas nucleadas por <u>co</u> <u>lisión</u> y coalescencia.....	25
v.- Formación de cristales de hielo.....	27
1.3.- INTERACCIONES SOLIDO-LIQUIDO. ANGULOS DE CONTACTO...	28
Angulos de contacto.....	29
1.4.- OBJETIVOS.....	32
 2. PARTE EXPERIMENTAL.....	 35
2.1.- MODIFICACION DE LA SUPERFICIE DEL AEROSIL 200 MEDIANTE REACCION CON TRIMETILCLOROSILANO (T.M.C.S.).....	36
i.- Tratamiento del aerosil 200.....	36
ii.- Secado del solvente.....	37
iii.- Reacción controlada de aerosil 200 con T.M.C.S..	38
Cálculo estequiométrico.....	38
-- Moles de grupos silanoles (SiOH) por gramo de <u>aero</u> <u>sil</u> 200.....	38

I N D I C E

	Página
-- Volumen del reactivo limitante necesario para la reacción controlada.....	39
-- Reacción de metil-sililación a reflujo.....	41
2.2.- CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS DE AEROSIL 200 METIL- STILILADO (M.S.).....	41
i.- Espectroscopía Infrarroja.....	41
ii.- Angulos de contacto.....	42
a.- Método del ascenso capilar.....	42
b.- Proyección de la gota líquida.....	43
iii.- Adsorsión de vapor de agua.....	47
a.- Método gravimétrico modificado. Aspectos principales.....	47
iv.- Calores de inmersión.....	48
2.3.- TEMPERATURA DE NUCLEACION.....	52
i.- Cámara de nubes.....	53
ii.- Calibración de la cámara.....	56
iii.- Procedimiento para medir nucleación.....	58

I N D I C E

Página

3. RESULTADOS Y DISCUSION..... 59

3.1.- CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS DE AEROSIL METIL-SILI
LADO..... 60

- i.- Espectroscopia infrarroja..... 60
- ii.- Angulos de contacto..... 62
- iii.- Adsorción de vapor de agua..... 65
- iv.- Calores de inmersión..... 71
- v.- Nucleación..... 73

4. CONCLUSIONES 80

5. REFERENCIAS 84

LISTA DE TABLAS

	Página
I.- Velocidad de nucleación con un aumento relativo de la presión de vapor de agua.....	19
II.- Velocidad de caída y distancia recorrida antes de su evaporación, para distintas gotas de agua.....	21
III.- Densidad, humedad relativa y presión de vapor de agua obtenidos al mezclar las cantidades de agua - ácido sulfúrico que se indican a una <u>tem</u> peratura de 20 °C.....	49
IV.- Variaciones de resistencia con el cambio de <u>tem</u> peratura del agua destilada.....	51
V.- Resultados experimentales y calculados.....	79

L I S T A D E F I G U R A S

	Página
I.- Variación del potencial químico con la temperatura.....	8
II.- Energía libre, ΔG requerida para formar una gota líquida de radio r en un vapor a la presión p	11
III.- Concentración $n(r)$ de embriones de radio r en un vapor con presión parcial P	13
IV.- Aumento de la velocidad de nucleación con el aumento relativo de la presión de vapor.....	17
V.- Humedad relativa de equilibrio versus radio de gotitas a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$	23

L I S T A D E F I G U R A S

	Página
VI.- Crecimiento de una gota de nube por condensación (curva a) y por coalescencia (curva b).....	26
VII.- Gota líquida sobre una superficie sólida.....	31
VIII.- Partícula primaria de Aerosil.....	40
IX.- Diseño del aparato utilizado para proyectar la gota de agua colocada sobre superficies de aerosil.....	44
X.- Gota proyectada.....	46
XI.- Cámara de nubes.....	55

LISTA DE FIGURAS

	Página
XII.- Fotografía de cristales de hielo formados en la cámara.....	57
XIII.- Espectros IR del -SiOH y diferentes intensidades de la banda del grupo -Si(CH ₃) ₃ para un aumento gradual en el porcentaje de metil-sililación del aerosil 200.....	61
XIV.- Fotografía de gotas de agua sobre superficies de aerosil con diferente grado de metil-sililación.....	63
XV.- Isotermas de adsorción de agua sobre muestras de aerosil metil-sililado en diferente grado a 298 °K.....	67

L I S T A D E F I G U R A S

	Página
XVI.- Isotermas B.E.T. de aerosil metil-sililado a 298 °K.....	70
XVII.- Calor de inmersión de M.A. en diferente porcentaje en agua a 298 °K.....	72
XVIII.- Capacidad de nucleación de las diferentes muestras con diferente porcentaje de metil-sililación.....	75
XIX.- Empaquetamiento hexagonal de grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ en torno al correspondiente silanol $-\text{SiOH}$	77

1

I N T R O D U C C I O N

1.1.- ASPECTOS GENERALES DE LA NUCLEACION.

Entre los componentes más abundantes del aire atmosférico, se encuentra el agua en forma de vapor o condensada formando nubes. Se calcula que la cantidad de agua en la atmósfera terrestre asciende a 10^{16} litros.

En aire libre de todo tipo de partículas, incluso iones, es posible aumentar la humedad, -humedad relativa-, en muy alto grado, antes de que la condensación se produzca. En efecto, se requieren concentraciones de vapor de agua varias veces superior el valor de saturación ó de equilibrio líquido-vapor, antes de que ocurra la condensación en forma de pequeñas gotitas. Cuando el aire contiene más vapor de agua que la cantidad que tendría en estado de saturación, se dice que está sobresaturado. Podemos encontrar saturaciones de varios cientos por cientos, en un aire absolutamente libre de partículas, lo cual significa que el aire contiene varias veces más moléculas de vapor de agua que las que tendría en una situación de equilibrio termodinámico.

La formación de una gotita de agua por condensación es producto de que un gran número de moléculas de agua colisionan para transformarse en líquido.

Al no haber partículas ó superficies extrañas, las moléculas de vapor de agua dan origen a agua líquida en forma de gotitas, sólo como resultado de colisiones al azar. Tales gotitas son constantemente formadas y luego disueltas debido a la evaporación. Se ha demostrado, que si se reúne un número suficientemente grande de moléculas, se forma una partícula que continúa creciendo en lugar de evaporarse rápidamente². Esto depende de la temperatura y también del grado de sobresaturación. Cuanto mayor sea la sobresaturación, mayor es la probabilidad de que este número crítico de moléculas de vapor de agua se reúna para formar una gotita que continuará creciendo.

Trabajos teóricos concordantes con experimentos de laboratorio, muestran que cuando no hay partículas extrañas, llamadas núcleos de condensación, sobre los cuales el vapor de agua pueda condensarse, son necesarias sobresaturaciones muy altas, antes de que se formen las gotitas. Pero en atmósferas de aire frío natural, que contiene núcleos de condensación, sólo se necesita un uno o dos por ciento de sobresaturación para producir la formación de gran número de diminutas gotitas de agua, que pueden ser percibidas por la vista² y que dan origen a las nubes.

1.2.- TERMODINAMICA DE LA NUCLEACION HOMOGÉNEA.

El proceso de nucleación puede dividirse en dos clases según cual sea la causa que lo produzca. En primer lugar está la nucleación homogénea definida como el paso espontáneo de vapor a gotas de agua líquida en condiciones de un alto grado de sobresaturación.

En segundo lugar existe la "nucleación heterogénea", en la que el vapor es contaminado con pequeñas partículas (aerosoles) las que sirven como núcleo para la condensación de vapor de agua. La nucleación heterogénea requiere de mucho menos sobresaturación que la nucleación homogénea, de ahí que sea uno de los mecanismos formadores de nubes y fundamental para la transición de gotas de agua a hielo, siendo este último mecanismo uno de los causantes directos de la mayoría de las precipitaciones. Aunque no es la más importante en física de nubes, el proceso básico es el mismo que el de la nucleación homogénea y el mecanismo físico es más fácil de comprender. Además todos los conceptos y resultados obtenidos para la nucleación homogénea son extensibles al caso heterogéneo con sólo algunas modificaciones menores.

i.- Teoría de nucleación.

La energía libre total G_T de todo sistema está conformada por la energía libre del volumen de todos los componentes de dicho sistema G^V , más una contribución debida a la superficie G^S , la que cobra marcada importancia cuando la superficie de dicho sistema es grande comparada a su volumen. En esta forma la energía libre total estará dada por;

$$G_T = G^V + G^S \quad (1.1)$$

La variación de la energía libre superficial dG^S es proporcional a la variación del área dA , tal que,

$$dG^S = \gamma \cdot dA \quad (1.2)$$

donde, γ : Es la energía libre superficial por unidad de área, comunmente conocida como tensión superficial.

Como siempre $\gamma > 0$, la ecuación (1.2) indica que un aumento de superficie conlleva un aumento de energía libre

superficial. Dicho de otra forma, todo sistema tenderá a oponerse a que su superficie aumente y por ende el proceso se verá favorecido al disminuir ésta.

En este contexto, el paso de vapor de agua a gotitas de agua (nubes) es un proceso al que se opone la energía libre superficial debido a que conduce a la creación de una nueva superficie.

En esta forma, las transiciones; vapor \rightleftharpoons gota de agua líquida y, gota de agua líquida \rightleftharpoons hielo, termodinámicamente pueden ser analizadas en términos de la ecuación (1.1) la que para cada fase queda como,

$$G_{\text{VAPOR}} = G_V^V \quad (1.3)$$

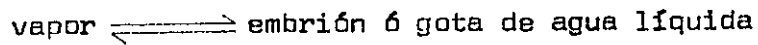
$$G_{\text{LIQUIDO}} = G_L^V + G_L^S \quad (1.4)$$

donde:

G_V^V : Energía libre del volumen de vapor.

G_L^V y G_L^S : Energía libre del volumen de líquido y superficie del líquido, respectivamente.

De modo que el cambio de energía libre en la transición,



estará dada por,

$$\Delta G_T = G_{LIQ} - G_{VAPOR} = G_L^V - G_V^V + G_L^S \quad (1.5)$$

El término $G_L^V - G_V^V$ de la ecuación (1.5) corresponde a la energía libre necesaria para transferir n moléculas desde la fase vapor a la presión p hasta la fase líquida a presión p_0 , cumpliéndose que, $G_L^V(p_0) = G_V^V(p_0)$ en el equilibrio líquido vapor y,

$$G_V^V(p_0) - G_V^V(p) = -n \cdot K \cdot T \cdot \ln(p/p_0) \quad (1.6)$$

donde,

K : Es la constante de Boltzmann

n : Número de moléculas de vapor en el embrión en tamaño crítico.

La ecuación (1.6) nos informa que el cambio de energía libre molar (μ), $\mu_L - \mu_V$ es positivo cuando el vapor no está saturado y negativo para un vapor sobresaturado, como se indica en la figura I.

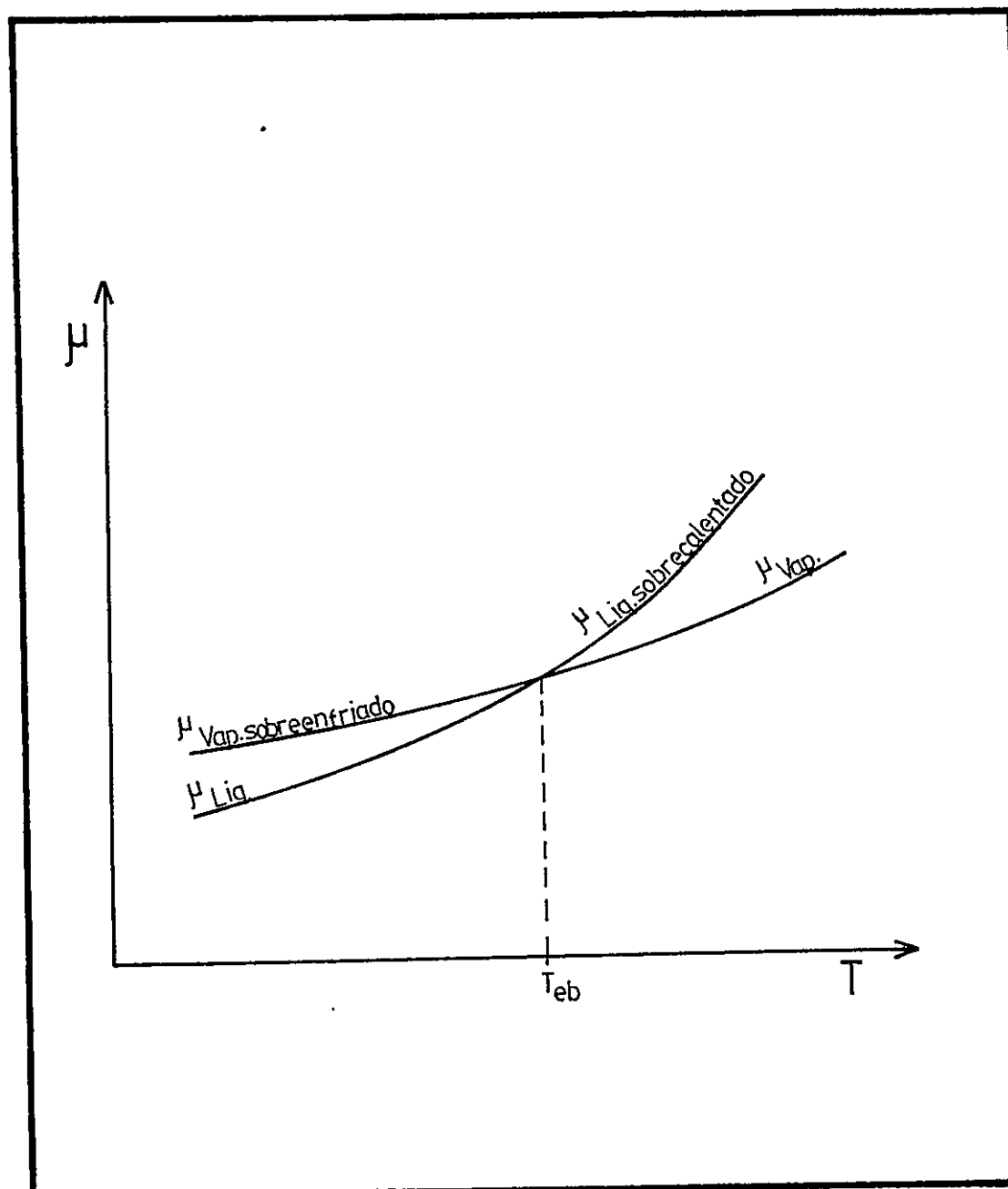


FIGURA I : Variación del potencial químico con la temperatura.
(T_{eb} : temperatura de ebullición)

Suponiendo además, que los embriones o gotitas de agua formadas son esféricas de radio r , y usando las ecuaciones (1.2) y (1.6), la ecuación (1.5) toma la forma:

$$\Delta G = -n_L KT \ln(P/P_0) + 4 \pi r^2 \sigma_{LV} \quad (1.7)$$

con,

$$n_L = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho/M) N_0$$

si la gota esférica líquida tiene un volumen igual a,

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Volumen molar: M/ρ Número de Avogadro: N_0

Densidad : ρ

Masa molar : M

La ecuación (1.7) es una forma de expresar la ecuación de Kelvin que relaciona el cambio de energía libre que

acompaña una transición de fase con el cambio de superficie involucrado y el grado de sobresaturación.

La variación de ΔG con r se muestra en la figura II para el caso de vapores no saturados y sobresaturados, a saber;

Se observa en la figura II que en un vapor no saturado, ($p < p_0$) la energía libre requerida para formar gotitas aumenta abruptamente con su tamaño.

El número de gotitas de un determinado tamaño está dado por una distribución tipo Boltzmann. Si suponemos que el número total de embriones es insignificante frente al número de moléculas de vapor no asociadas, la distribución está dada por ³ :

$$n(r) \approx n(I) \exp(-\Delta G(r)/KT) \quad (1.8)$$

donde;

$n(r)$: Número de embriones de radio r .

$n(I)$: Número de moléculas no asociadas por unidad de volumen.

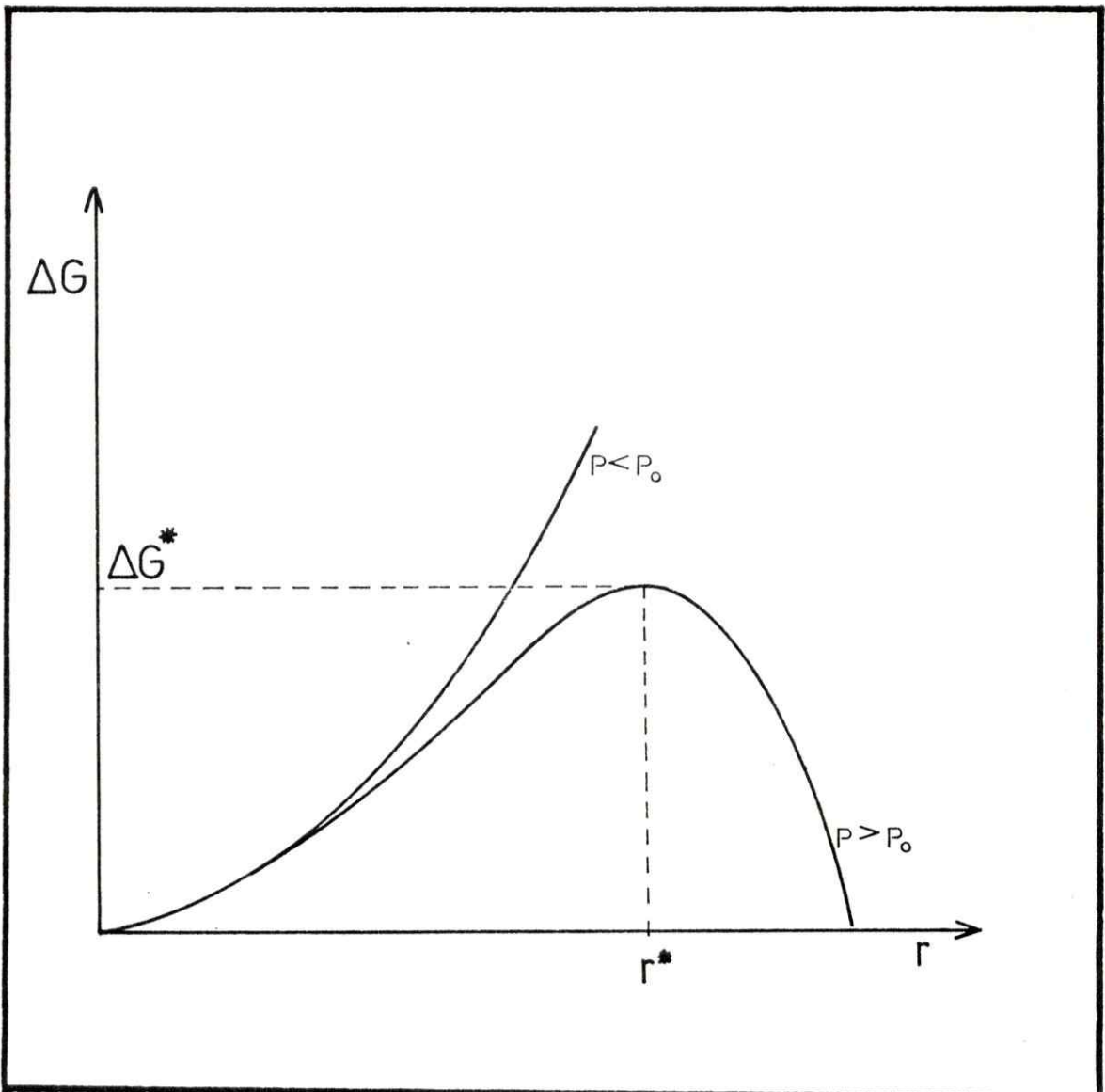


FIGURA II : Energía libre, ΔG requerida para formar una gota líquida de radio r en un vapor con presión P .

Esta distribución se muestra en la figura III.

Se observa que en un vapor no saturado hay presentes un apreciable número de embriones de radios pequeños muy inestables, inestabilidad que por razones de equilibrio se acrecienta muy marcadamente a medida que aumenta el tamaño.

Los vapores sobreenfriados constituyen uno de los casos de mayor interés práctico. En la figura II se vé que cuando $p > p_0$, la energía libre asociada a la formación de un embrión tiene un valor máximo ΔG^* -energía libre crítica-, y un radio crítico r^* . Embriones con radios $r < r^*$ son inestables y tienden a desaparecer por agitación térmica. Por otro lado, embriones que exceden al radio crítico -llamados núcleos- tienden a crecer sin límite llegando a constituir gotas macroscópicas.

El radio r^* de los embriones está dado por el máximo valor de ΔG , $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$, como se observa en la figura II. Entonces de ecuación (1.7), tenemos;

$$r^* = \frac{2\mu \bar{v}}{R \cdot T \cdot \ln(P/P_0)} \quad (1.9)$$

El valor de r^* es siempre positivo cuando $p_0 < p$ para gotas líquidas sobreenfriadas.

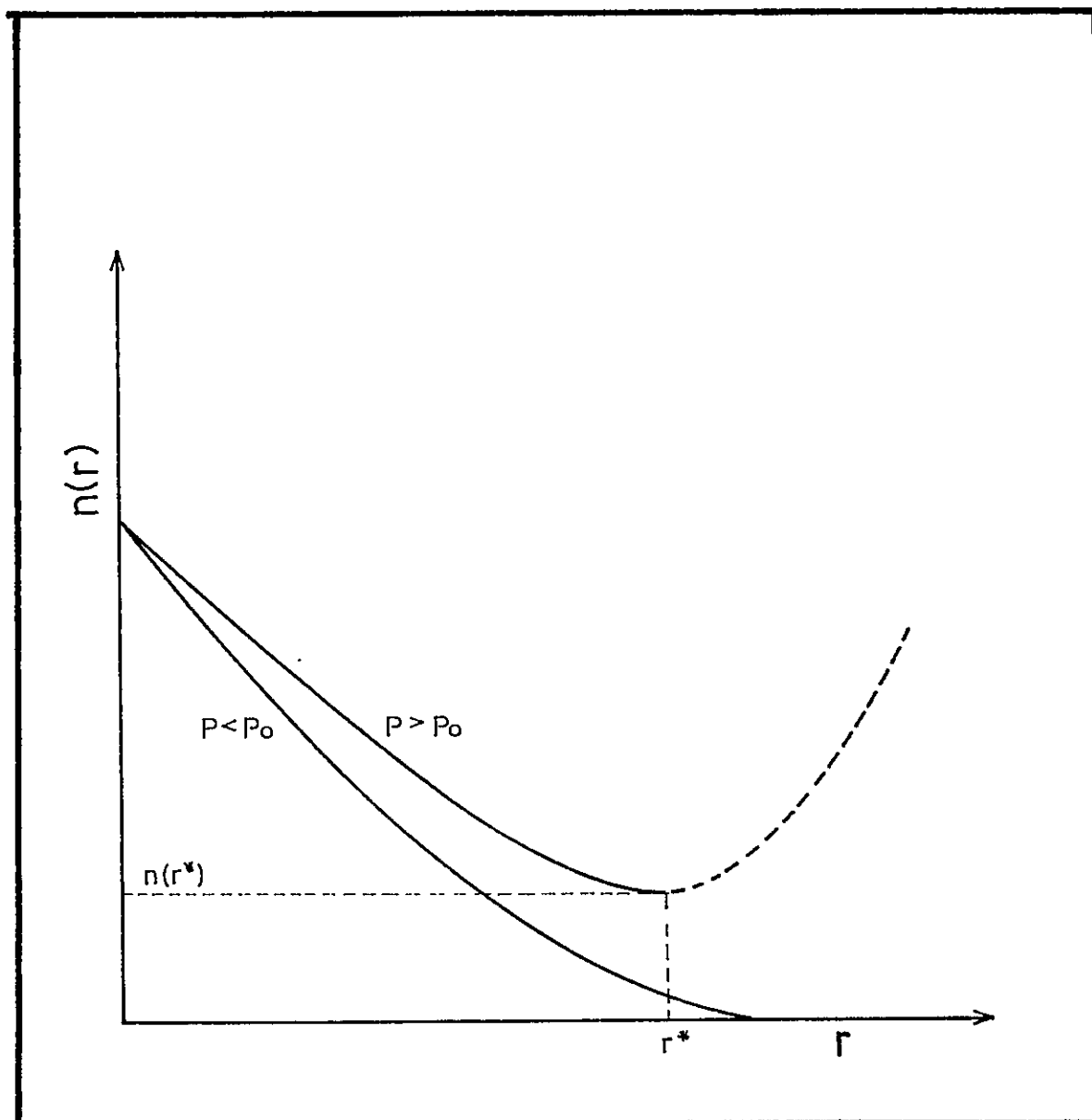


FIGURA III : Concentración $n(r)$ de embriones de radio r en un vapor con presión parcial P^3 .



La energía libre crítica de formación de un em
brión de radio r^* se obtiene sustituyendo (1.9) en (1.7).

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \gamma^3 \bar{v}^2}{3 [RT \ln(P/P_0)]^2} \quad (1.10)$$

Esta ecuación describe el máximo de la curva ΔG
v/s r que se observa en la figura II y de lo cual se desprende que:

-- Para valores de p aproximadamente iguales a p_0 ($p \sim p_0$), ΔG^*
toma el valor máximo.

-- A medida que p se hace cada vez mayor que p_0 ($p \gg p_0$) menor se
rá el valor de ΔG , condición que favorece la condensación y por
lo tanto (como se muestra en la figura III) cuando $r > r^*$ la po-
blación de embriones aumenta sin límite.

ii.- Velocidad de formación de embriones de tamaño crítico.

Becker y Doring establecieron que la velocidad
de formación de núcleos conteniendo N_0 moléculas de vapor^{4,5,6,7} es

$$J = Z e^{-\Delta G^*/KT} \quad (1.11)$$

con;

J : Velocidad de nucleación y,

Z : Factor cinético que tiene relación con las colisiones por centímetro cúbico-segundo. Su orden de magnitud, es 10^{24} .

Tomando la expresión (1.10) y reemplazando en (1.11), tenemos;

$$J = Z \exp \left\{ \frac{-16 \bar{n} \mu^3 \bar{v}^2}{3 R^3 T^3 [\ln(P/P_0)]^2} \right\} \quad (1.12)$$

Para vapores no saturados la razón p/p_0 tiene valores bajos y J es casi nulo, como se indica en figura IV . A medida que la saturación aumenta, p/p_0 alcanza un valor límite con el cual J aumenta bruscamente.

El aire conteniendo vapor de agua a 2,2 °C se vuelve nublado sólo cuando p/p_0 es 4,21 ó mayor, valor que es comparable con el predicho por la ecuación (1.12) que es 4,16.

Para una mejor ilustración, en la tabla I se indican valores para diferentes razones p/p_0 de presiones de vapor de agua y sus velocidades de nucleación correspondientes calculados mediante ecuación (1.12) considerando una temperatura de 0 °C, $\mathcal{K} = 72 \text{ erg/cm}^2$, $p_0 = 4,6 \text{ mm de Hg}^9$.

De los valores de la tabla se desprende que debe haber por lo menos una sobresaturación de 4 veces para que la velocidad de formación de los núcleos sea significativa. Una vez estos formados crecen rápidamente de acuerdo a la curva dada en figura II.

El tamaño de los núcleos en las condiciones indicados en figura IV de $p/p_0 = 4,16$ y temperatura de 2,2 °C es de 6,5 Å, conteniendo aproximadamente 40 moléculas de agua y el tamaño del núcleo crítico según figura II con $r^* \sim 8 \text{ Å}$ tiene aproximadamente 90 moléculas de vapor de agua.

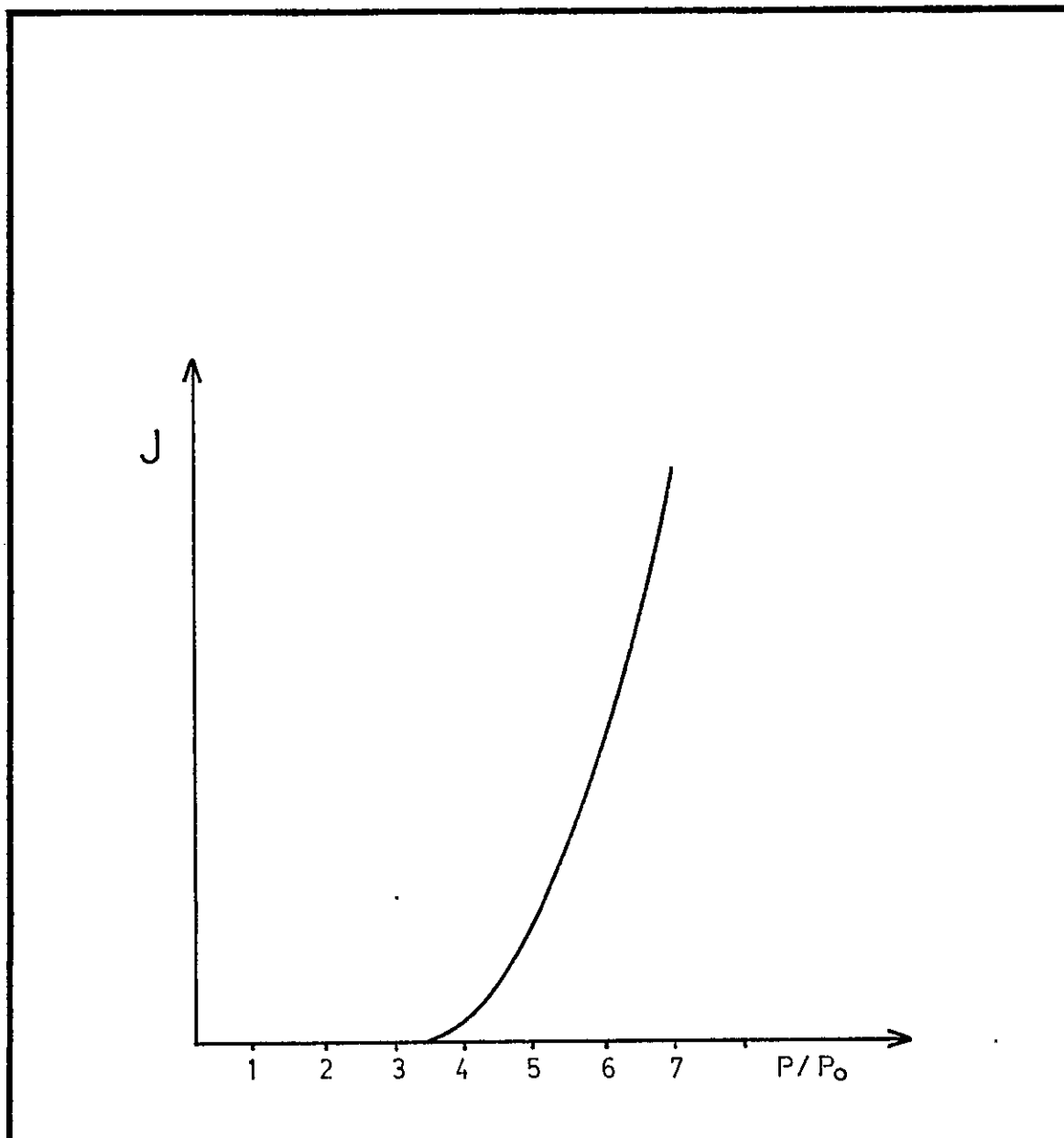


FIGURA IV : Aumento de la velocidad de nucleación con el aumento relativo de la presión de vapor.

Lo expuesto es aplicable con ciertas variaciones a todos los cambios de fases, ya sea;

a.- Precipitación, cristalización, licuación, y

b.- Solidificación: Líquido \rightleftharpoons sólido.

Este último fenómeno es de mucha importancia ya que es el causante de la mayoría de las lluvias en el planeta. Generalmente las lluvias se producen por el paso de las gotitas de agua a hielo. Estas gotitas de hielo crecen mucho más rápidamente que las correspondientes del mismo tamaño de agua líquida. Se cree que éste es el mecanismo por el cual ciertas partículas actúan como agentes nucleantes.

iii.- Tamaño de las gotas de nube y de lluvias.

Cabrá preguntarse, cual es la diferencia entre una gotita que forma parte de una nube y una gota de lluvia. La diferencia fundamental es su tamaño. Cuanto mayor tamaño tiene la gota, mayor será su velocidad de caída y mayor la distancia que recorrerá antes de evaporarse.

p/p_0	e^{-A}	J (Núcleo/c.c. seg)
1.0	0	0
1.1	10^{-5700}	10^{-5680}
1.5	10^{-310}	10^{-286}
2.0	10^{-107}	10^{-82}
3.0	10^{-42}	10^{-17}
3.5	10^{-33}	2×10^{-8}
4.0	$10^{-26,7}$	0,15
4.5	$10^{-22,5}$	10^3

TABLA I :. Velocidad de nucleación con un aumento relativo de la presión de vapor de agua.

$$A = \frac{16 \pi \gamma^3 \bar{v}^2}{3 R^3 T^3 [\ln(p/p_0)]^2}$$

J = Velocidad de nucleación.

Un cálculo de la velocidad de evaporación, suponiendo que las gotas caen en el aire con una humedad relativa del 90% arroja los resultados que se muestran en la tabla II².

Se observa que gotas con radios menores que 100 micrones caen lentamente y se evaporan con mucha rapidez. Por otra parte, las gotas que tienen radios mayores que 1.000 micrones caen bastante rápido y pueden descender varios kilómetros antes de evaporarse, por lo tanto podrían llegar a la tierra en forma de lluvia. Estos datos hicieron que se considerara un radio de 100 micrones como límite entre una gota que forma parte de una nube y una gota de lluvia.

iv.- Crecimiento de una gota de nube.

Durante la condensación, las moléculas de vapor de agua se reúnen para producir agua al estado líquido.

Las gotas muy pequeñas -de radios menores que un micrón-, tienen una alta tendencia a evaporarse, pues para que estén en equilibrio con el aire circundante es necesario que la humedad relativa sea mayor que el 100%. Por ejemplo, para que no se evapore inmediatamente una gotita de agua pura de 0,003 micrones

RADIO DE GOTAS (Micrones)	VELOCIDAD DE CAIDA (cm/seg)	DISTANCIA RECORRIDA ANTES DE SU COMPLE- TA EVAPORACION(mts)
10	1	1
100	76	150
1000	690	4.200

TABLA II : Velocidad de caída y distancia recorrida antes de su evaporación, para gotas de agua con distinto tamaño.

sería necesaria una humedad relativa superior al 140%. Cuando el tamaño de esta aumenta, la humedad relativa de equilibrio se aproxima al 100% (línea punteada figura V). Además, el punto de condensación -punto de rocío-, depende de la temperatura, del grado de humedad y de la presión¹⁰ .

En la atmósfera, la humedad relativa rara vez supera el 101% (línea continua Figura V). De esto se desprende , que la formación de nubes a esta humedad relativa o menores, está en que ciertas partículas ó núcleos tienen una alta afinidad por moléculas de agua, tal como las partículas de sal u otras que necesitan humedades relativas de sólo 50 ó 60% para producir condensación sobre su superficie.²

Si la humedad relativa real es mayor que el valor indicado en la curva, la gotita crece por condensación, y si es menor que el valor dado por la curva, la gotita se evapora. Este fenómeno se debe a que el aire que rodea una gotita de agua ya sea formada por condensación sobre un núcleo o por agrupación al azar de moléculas de vapor de agua, está sobresaturado, o sea, cuando la humedad relativa es mayor que el 100%, la presión de vapor del aire es mayor que la presión de vapor de saturación, por lo tanto, hay una fuerza que hace ir a las moléculas de vapor de agua desde el lugar de mayor presión hacia el de menor presión, es decir, del aire al agua ó viceversa.

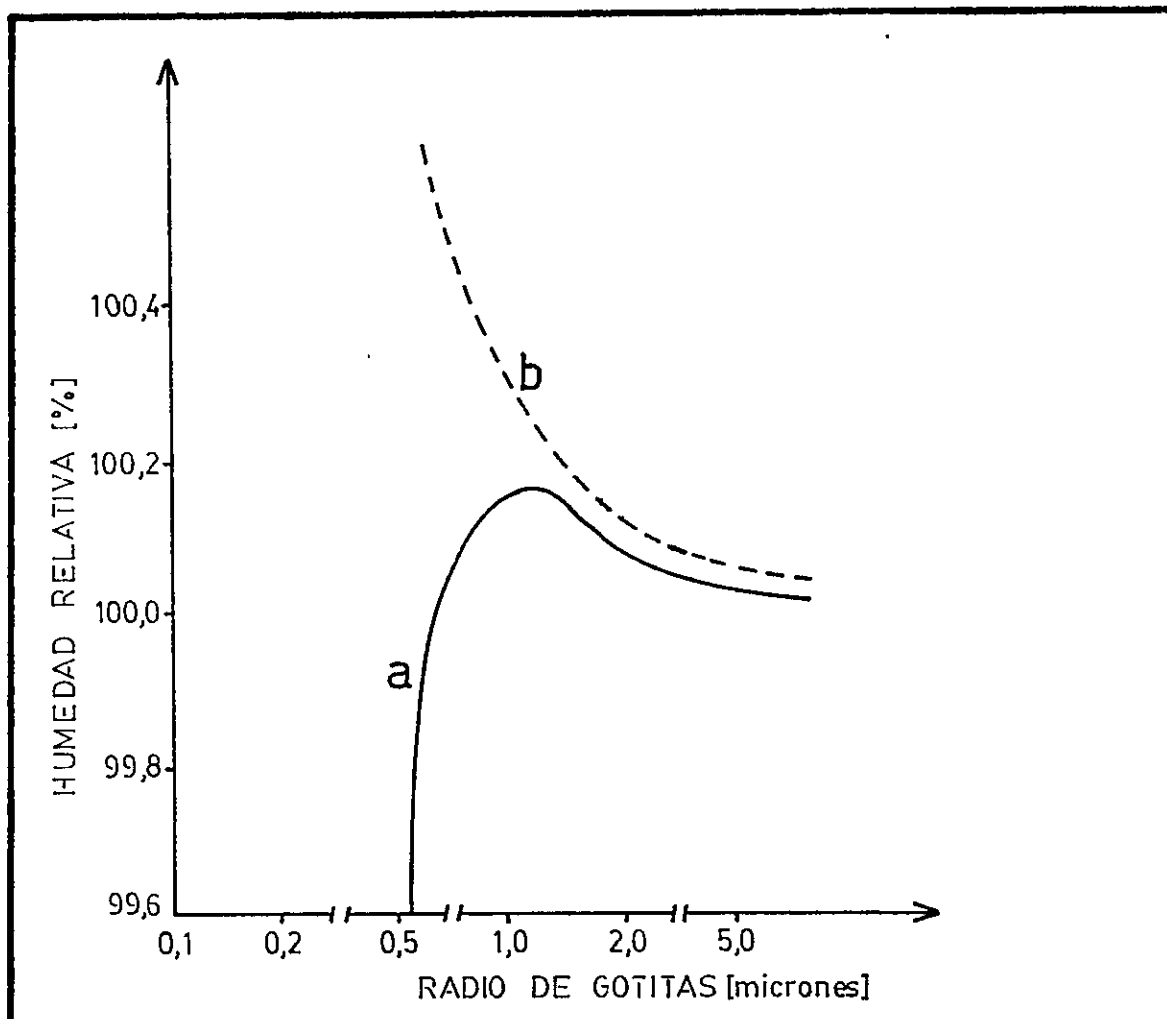


FIGURA V : Humedad relativa de equilibrio versus radio de gotitas a 0 °C.

- a - Gotitas de agua con $r > 1$ micrón permanecen y crecen cuando la humedad relativa es superior al 100 %.
- b - Gotitas con $r < 1$ micrón y humedades relativas menores que el 100 % dificilmente perduran Crecen una vez superado dicho tamaño y humedad relativa

En resumen, podemos decir que el crecimiento de cada una de las gotitas formadas depende del tamaño (radio), naturaleza del núcleo y además, de la humedad del aire. Cuando la humedad relativa del aire sube hasta valores suficientemente altos, comienza la condensación de vapor de agua. Si se mantiene la humedad relativa ligeramente superior al 100%, la condensación continúa y puede formarse una nube o neblina.

Hay dos mecanismos que explican el crecimiento de este tipo de gotitas, a saber:

- a.- Crecimiento de gotitas nucleadas por condensación, y
- b.- Crecimiento de gotitas nucleadas por colisión y coalescencia.

a.- Crecimiento de gotitas por condensación sobre núcleos.

El vapor de agua difunde hacia la superficie de las gotitas, condensándose sobre éstas. La velocidad de crecimiento de una gota está determinada por el tamaño y naturaleza del núcleo, la sobresaturación del aire, velocidad de difusión del vapor de agua hacia la gota y por la rapidez con que se puede disipar el calor de condensación¹⁰.

Cuando la gota ya ha crecido hasta que la curva tura de la superficie no ejerce una influencia apreciable sobre la presión de vapor en las vecindades, la velocidad de crecimiento de la gota disminuye a medida que ésta se agranda y la curva de creci miento tendrá la forma general de la figura VI(a).

b.- Crecimiento de gotas por colisión y coalescencia.

Una gota más grande que sus vecinas tendrá una mayor velocidad de caída respecto a estas, las alcanzará y posible mente se fusionará (coalescerá) con algunas de las que se encuen tran en su camino. Si una fracción E de gotitas es capturada por la gota colectora, ésta crecerá a una velocidad que estará dada por¹⁰ :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{EW}{4 \rho_L} (V - v) \quad (1.13)$$

donde:

- V y v : Son respectivamente, las velocidades de caída de la gota y de una gotita pequeña.
- W : Concentración de agua líquida en forma de gotitas más chicas.
- E : Eficacia de colección de la gota para las gotitas.

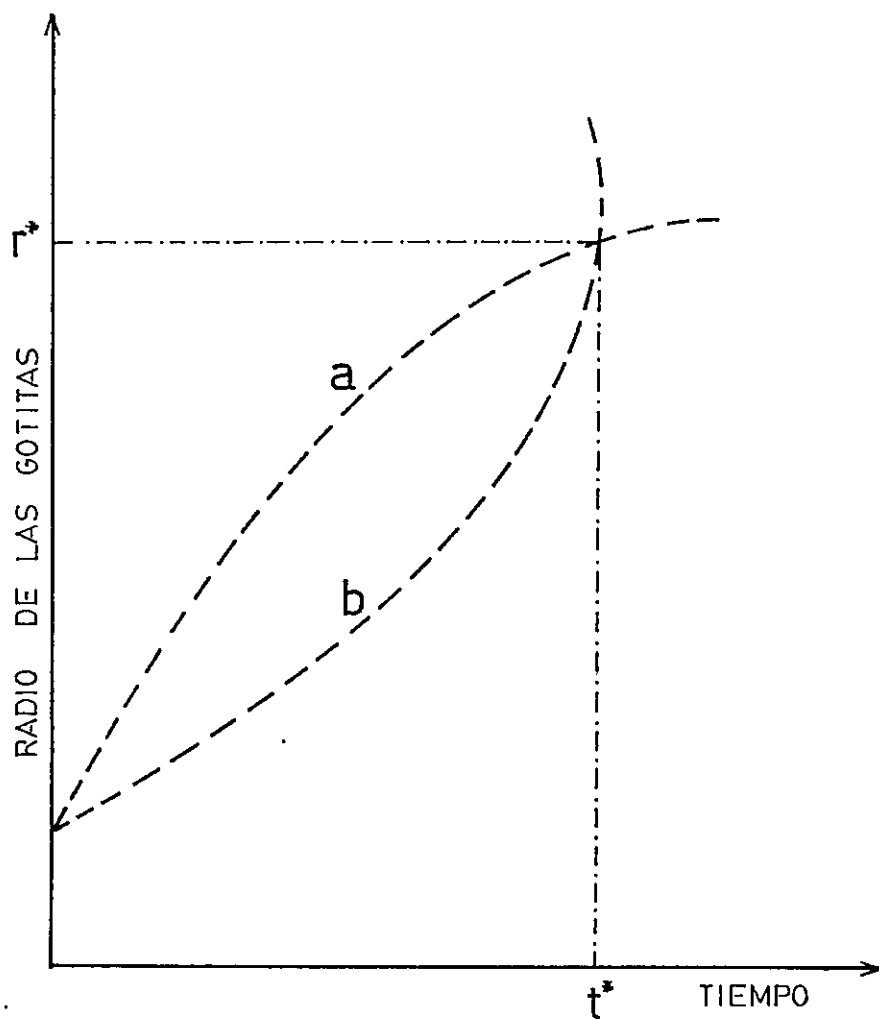


FIGURA VI : Crecimiento de una gota de nube por condensación (curva a) y por coalescencia (curva b)

Como E y V aumentan con R, resulta que el crecimiento por el proceso de coalescencia, una vez ya comenzado se acelerará tal como se representa en la curva (b) de la figura VI.

Las gotitas crecen más rápidamente por condensación que por coalescencia en las primeras etapas, posteriormente el proceso de coalescencia es el que predomina.

v.- Formación de cristales de hielo.

A medida que se asciende en la atmósfera por cada 100 metros, la temperatura disminuye, aproximadamente 1 °C. Por esto, es un hecho común en la atmósfera, la presencia de nubes sobreenfriadas y que la coexistencia de cristales de hielo y gotitas de agua sobreenfriadas está relacionada con la iniciación de las precipitaciones.

Las gotas de agua que forman las nubes comúnmente están en estado de sobreenfriamiento, con temperaturas tan bajas como -20 °C y en ocasiones a -35 °C^{4,11,12}, mientras que las gotas de agua muy pura, de unos pocos micrones de diámetro, pueden ser sobreenfriadas a -40 °C a una atmósfera de presión en el laboratorio^{4,11,12,13}. A temperaturas por debajo de -40 °C, estas se congelan espontáneamente, pero como encontrar temperaturas atmosféricas de -40 °C ó menores no es frecuente, la transición de agua a

hielo solo puede obtenerse si se las pone en contacto con ciertos núcleos de congelación ó agentes nucleantes.

La importancia de la transición de agua a hielo está en el hecho comprobado de que la mayor parte de las lluvias son el producto de la congelación de las gotitas de agua a que nos referíamos anteriormente, las cuales pueden llegar a la superficie de la tierra en forma de gotas de agua ó hielo (nieve, granizo).

La explicación para que la transición agua-hielo sea fundamental en el proceso de precipitaciones reside en el hecho de que el hielo posee una presión de vapor menor que el agua a la misma temperatura. De esta manera, una vez que se forma un núcleo de hielo éste crecerá rápidamente a expensas de las gotas de agua presentes en la nube hasta alcanzar el tamaño crítico r de ecuación (1.9) y originando la precipitación.

En general, el paso de agua a hielo está sujeto a las mismas consideraciones termodinámicas que el paso de vapor de agua a agua líquida⁶ y que condujeron a las ecuaciones de las secciones anteriores.

1.3.- INTERACCIONES SOLIDO-LIQUIDO. ANGULOS DE CONTACTO.

Como ya se mencionó anteriormente, el paso espontáneo de vapor de agua a agua líquida o de agua líquida a hielo

se ve tremendamente favorecida por la existencia de superficies sólidas que constituyen los núcleos de condensación. La existencia de estos núcleos en la atmósfera es la que determina una gran parte de las precipitaciones producidas en la tierra.

Si la presencia de superficies sólidas es fundamental en el proceso de nucleación cabe entonces extenderse un poco acerca de la caracterización de las interacciones entre una superficie sólida y una líquida cuyos fundamentos serán usados en el presente trabajo.

Angulos de Contacto.

Una gota líquida sobre una superficie sólida puede esparcirse completamente, medianamente o no esparcir, formando su contorno, un ángulo con la superficie sólida. El ángulo formado entre la tangente a la superficie del líquido y el sólido se llama "ángulo de Contacto" θ ^{14,15,16}.

La magnitud del ángulo de contacto es una medida del grado de hidrofobicidad que presenta una superficie sólida, frente al agua. Así por ejemplo un $\theta = 180^\circ$ significa el máximo

grado de hidrofobicidad, mientras que $\theta = 0^\circ$ representa hidrofili-
lidad total, o sea muy alto grado de afinidad por el agua, y por
tanto, alta mojabilidad o interacción sólido-líquido.

La magnitud de la interacción sólido - líquido
está dada por el trabajo de adhesión W^{ad} , que relaciona la energía
libre interfacial líquido - aire con el ángulo de contacto. Se le
define así;

$$W_{S/L}^{ad} = \gamma_{L/a} (1 + \cos \theta) \quad (1.14)$$

de esta expresión se deduce que:

$$\text{si } \theta = 180^\circ \quad ; \quad W_{S/L}^{ad} = 0$$

La interacción sólido-líquido es nula.

$$\text{si } \theta = 0^\circ \quad ; \quad W_{S/L}^{ad} = 2 \gamma_{L/a}$$

La interacción sólido-líquido es muy alta.

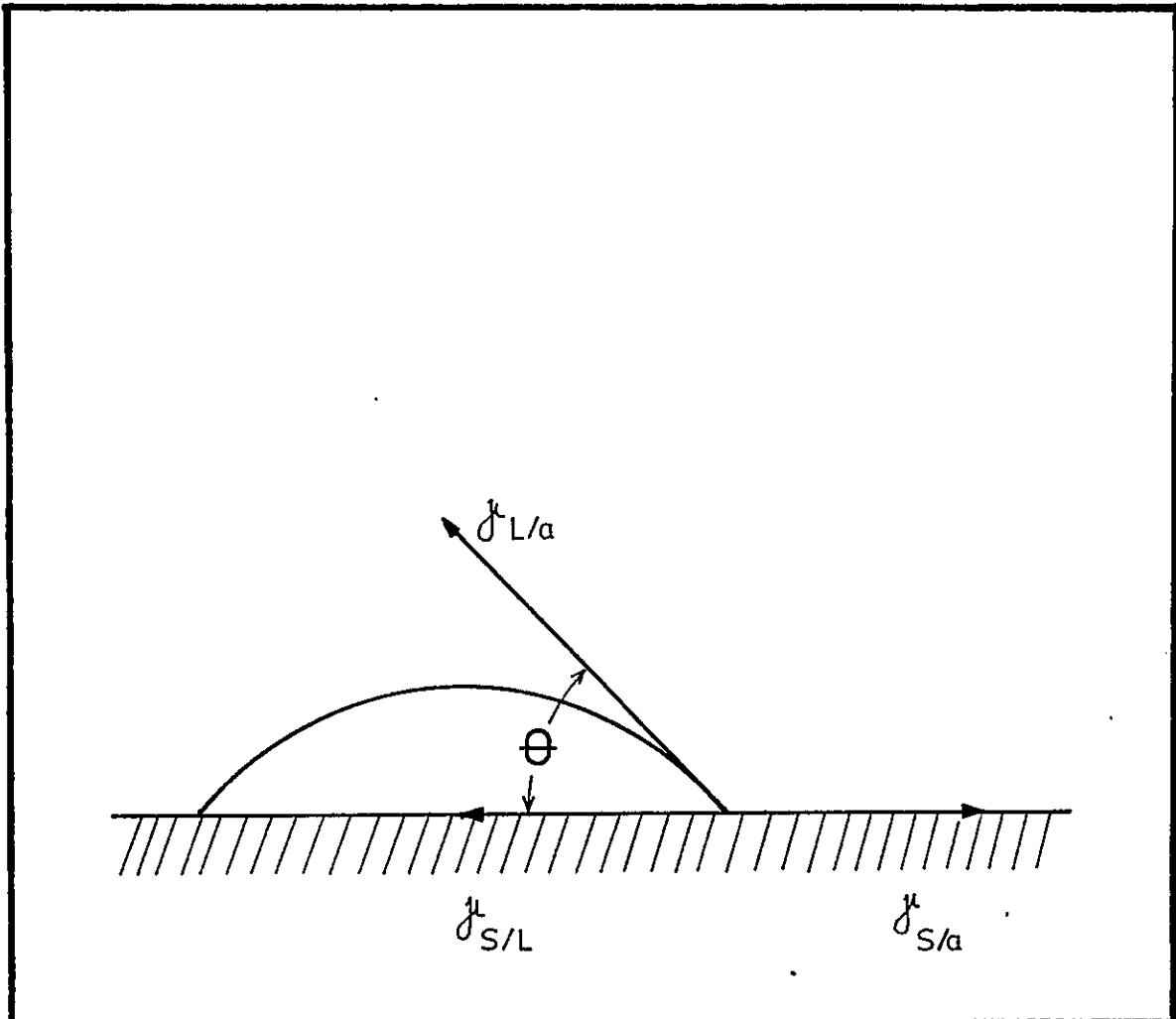


FIGURA VII : Gota líquida sobre una superficie sólida.

- θ : ángulo de contacto
- $\gamma_{L/a}$: energía libre interfacial líquido - aire
- $\gamma_{S/L}$: energía libre interfacial sólido - líquido
- $\gamma_{S/a}$: energía libre interfacial sólido - aire

1.4.- OBJETIVOS.

Las interacciones entre las moléculas de agua y las superficies sólidas que actúan como agentes nucleantes son, como ya se dijo, un factor fundamental en la producción de las precipitaciones sobre la superficie terrestre.

También se mencionó que la mayor cantidad de lluvias se produce después del paso de gotitas de agua a gotitas de hielo ya que sobre estos últimos la velocidad de condensación del vapor de agua es mucho mayor permitiéndoles crecer en forma rápida para alcanzar un tamaño suficiente como para llegar desde las nubes hasta la superficie sin evaporarse en el trayecto.

En este contexto, la acción fundamental de los agentes nucleantes para ser efectivos en la producción de lluvias, es favorecer la transición de gotas de agua a hielo. Sin embargo, a pesar de que esta acción es reconocida ampliamente en la literatura, el mecanismo por el cual los agentes nucleantes promueven la transición agua a hielo está aún en discusión. Un ejemplo clásico ilustra lo anterior; El yoduro de plata es aún uno de los mejores agentes nucleantes ya que reduce la temperatura de transición agua-hielo desde $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-6 \sim 7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta propiedad nucleante del AgI se atribuye habitualmente a que la estructura cristalina

del AgI es muy semejante a la del hielo y ello explicaría las propiedades nucleantes de este.

Por otro lado, también se sabe que el yoduro de plomo tiene una estructura cristalina aún más semejante al hielo que la que presenta el AgI y, a pesar de ello, el PbI_2 es mucho menos efectivo que el AgI como promotor de la transición de agua a hielo.

Todo lo anterior sugiere que existen otros factores o propiedades tanto de los agentes nucleantes como del agua que incidirían en la efectividad del fenómeno de nucleación.

La hipótesis aquí planteada pretende relacionar la alta efectividad del AgI como agente nucleante y su clásico comportamiento como coloide hidrófobo¹⁷, esto es, su bajísima estabilidad frente a la floculación (agregación de las partículas) en suspensiones acuosas coloidales.

En primera instancia aparece contradictorio que una superficie hidrófoba que repele al agua, sea un buen agente nucleante de la transición agua - hielo. Sin embargo, creemos que este comportamiento está íntimamente ligado a las propiedades y estructura singular que posee el agua. En este sentido es que acogemos la teoría propuesta por Frank y Evans¹, y Nemethy y Scheraga¹⁸ quienes postulan que debido a las peculiares propiedades

del agua ésta se estructura asemejándose al hielo cuando se en encuentra en contacto con moléculas hidrófobas. En otras palabras, cuando un hidrocarburo, prototipo de substancia hidrófoba, se in- introduce en agua, ésta se reordena alrededor del hidrocarburo adqui riendo una estructura semejante al hielo. Por otro lado, Zettleme~~y~~yer A.C. y Col.¹⁷ postula que una red hidrófoba que contiene si- tios hidrofílicos aislados, adsorbe agua sobre éstos. El agua ad- sorbida forma pequeños racimos. Estos sitios serían los responsa- bles de la habilidad como centros nucleantes.

La hipótesis fundamental del presente trabajo es tá basado justamente en lo anterior y consiste en postular que si el agua en contacto con superficies hidrófobas adquiere caracterís ticas de hielo esto hará que dichas superficies actúen como buenos agentes nucleantes en la transición de agua líquida a hielo.

El desarrollo de la idea anterior se realizó en este trabajo mediante la hidrofobización controlada de partículas sólidas apropiadas (sílica) y la posterior medición de sus propie- dades nucleantes.

2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- MODIFICACION DE LA SUPERFICIE DEL AEROSIL 200 MEDIANTE REAC CION CON TRIMETILCLOROSILANO (T.M.C.S.).

El aerosil es un dióxido de silicio. En la superficie de las partículas primarias se hallan grupos silanoles, SiOH. Grupos que tienen alta tendencia a la formación de puentes de hidrógeno.

Características del aerosil 200 (DEGUSSA)¹⁹ usado:

- Superficie B.E.T. aproximada : 200 mts²/gr.
- Tamaño medio de las partículas : 120 A°
- Concentración de grupos silanoles : aprox. 3 SiOH por cada 100 A°² de superficie.

La superficie del aerosil 200 es hidrofílica por la presencia de los grupos SiOH, pudiéndose hidrofobizar al sustituirlos por cadenas hidrocarbonadas mediante reacción con T.M.C.S.

i.- Tratamiento del aerosil 200.

El aerosil se digirió con ácido nítrico comercial concentrado 1:1 agitando continuamente entre 4 y 5 horas a

una temperatura de 60 °C aproximado. Este tratamiento permite limpiar su superficie, oxidar las impurezas y aglomerar las partículas²⁰. Luego se lavó hasta pH neutro con agua destilada y se secó a temperatura ambiente durante 48 horas, siguiendo con un secado drástico en mufla por 24 horas a 115 °C y finalmente guardarlo en desecador al vacío sobre sílica gel.

ii.- Secado del solvente.

El benceno es el solvente a usar tanto para la preparación de soluciones como para el lavado de las muestras a obtener.

Para secar el solvente se le sometió a reflujo en presencia de sodio metálico, usando benzofenona, como indicador de humedad, que vira del color cobrizo en benceno húmedo al azul en benceno seco.

El benceno seco redestilado se guarda cuidadosamente sobre pentóxido de fósforo (p.a. Merck).

iii.- Reacción controlada de aerosil 200 con T.M.C.S.

Se pretende hidrofobizar en diferente grado el aerosil 200 mediante reacciones con T.M.C.S. para tener productos, en un amplio rango de hidrofobicidad que iría desde el totalmente hidrofílico, intermedios y hasta el 100% de hidrofobicidad, reemplazando parcial ó totalmente los grupos silanoles por grupos metil-silil, como se indica en la reacción ²¹ :



Después de varios intentos y usando diferentes técnicas para lograr un control de la reacción con el propósito de obtener el producto deseado, se optó por el que dió mejor concordancia con los análisis de dicho producto, y este fue el cálculo estequiométrico de los reactivos.

Cálculo estequiométrico.

-- Moles de grupos silanoles (SiOH) por gramo de aerosil 200. Si el área por gramo de aerosil 200 es 200 mts². El radio de una partícula es 60 A° y por cada 100 A°² de superficie de aerosil hay a-

proximadamente 3SiOH . Entonces por cálculo se obtiene 6×10^{20}
[SiOH/gramo] .

Finalmente, un mol contiene un número de avogadro de partículas, luego 6×10^{20} grupos de SiOH representan aproximadamente $9,9 \times 10^{-4}$ moles de SiOH por gramo de aerosil 200.

- Volúmen del reactivo limitante necesario para la reacción controlada.

Conociendo el número de moles ó equivalentes de silanoles, se calculan las cantidades exactas de solución 0,04 M ó 0,78 M de T.M.C.S. -reactivo limitante de la reacción- según corresponde, para que reaccione sólo la cantidad deseada de grupos SiOH y obtener así el porcentaje de metil-sililación deseada, y por ende, el grado de hidrofobicidad correspondiente.

Por ejemplo, para metilar en un 20%, 5 gr. de aerosil, se requieren 24,75 ml de una solución 0,04 M en T.M.C.S.

Los porcentajes de metil-sililación -M.S.- superiores al 40% se realizaron con solución 0,78 M de T.M.C.S., y al correspondiente al 100%, con T.M.C.S. totalmente puro.

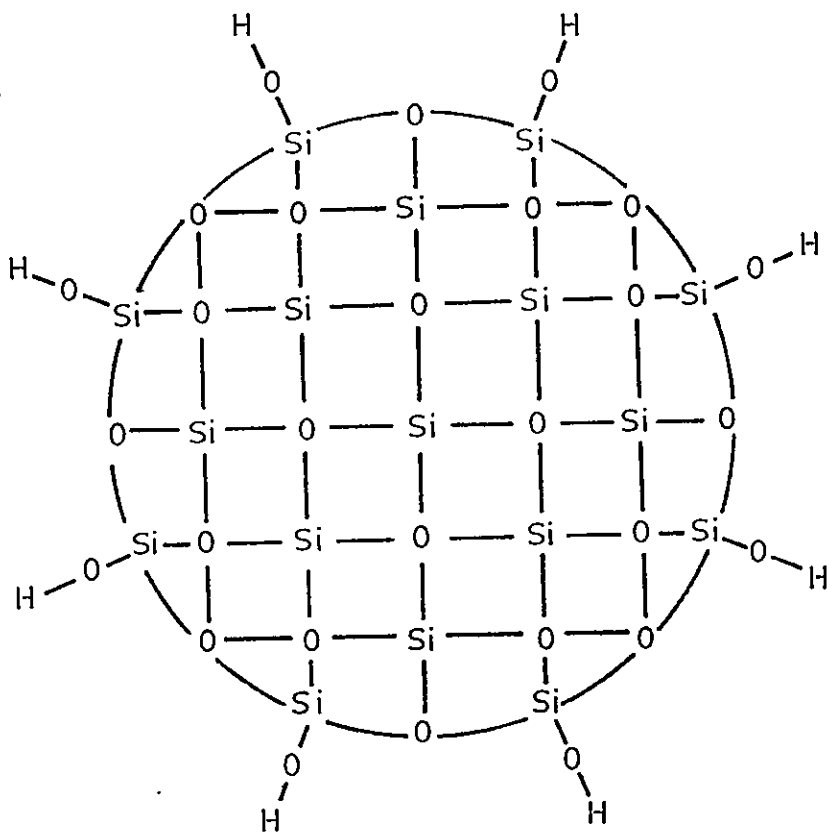


FIGURA VIII : Corte transversal de una partícula primaria de aerosil.

- Reacción de metil-sililación a reflujo.

Se mezcla la cantidad de aerosil y el volumen de solución de T.M.C.S. correspondiente y se mantienen a reflujo durante 5 horas con agitación continua. Cumplido el tiempo, el producto se filtra y lava con sucesivas porciones de benceno seco. Luego se secan a temperatura ambiente durante 12 horas aproximadamente y finalmente se secan por 30 horas a 120 °C en mufla. El producto seco se guarda en un desecador al vacío sobre sílica gel hasta su caracterización y pruebas de nucleación.

2.2.- CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS DE AEROSIL 200 METIL-SILILADO (M.S.).

La caracterización de cada una de las muestras se realizó por diferentes técnicas, a saber;

i.- Espectroscopía Infrarroja.

Los espectros para cada muestra se tomaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 621. Las pastillas se prepara

ron con 25 mgs de muestra de M.A. y con una presión de aproximadamente 10,6 torr. El espectro para cada pastilla se tomó en cuatro posiciones diferentes por rotaciones sucesivas.

ii.- Angulos de Contacto.

Para medir θ se siguieron dos procedimientos, a saber;

a.- Método del ascenso capilar:

Se fundamenta en el hecho de que polvos hidrofílicos tienen gran afinidad por el agua y por lo tanto esta asciende rápidamente en el tubo capilar que los contiene. No así, aquellos polvos en que al aumentar su carácter hidrofóbico, tal como en las muestras M.S., el ascenso se hace tanto más lento y escaso cuanto más hidrófobo es. Así es como no hay ascenso en aquellas muestras con un alto grado de M.S., motivo por el cual se descartó este método después de reiterados intentos aún modificando la técnica.

b.- Proyección de la gota líquida:

Para medir el ángulo de contacto se ideó y construyó el aparato que se indica en la figura IX y cuyas partes principales son:

-- Fuente luminosa, que emite luz necesaria para observar con nitidez de la gota líquida proyectada.

-- Lente para lograr una imagen de buen tamaño y que permite hacer las mediciones para h y c de la gota.

-- Dispositivo cerrado para mantener un ambiente húmedo y evitar que la gota de agua sobre la pastilla de muestra ó patrón, ubicada en su interior se evapore muy prontamente mientras se proyecta sobre la pantalla. Mediante una microjeringa conectada a este dispositivo se depositaba la gota directamente sobre la pastilla de muestra.

-- Pantalla en donde se recibe la imagen de la gota y se efectúan las mediciones con una regla.

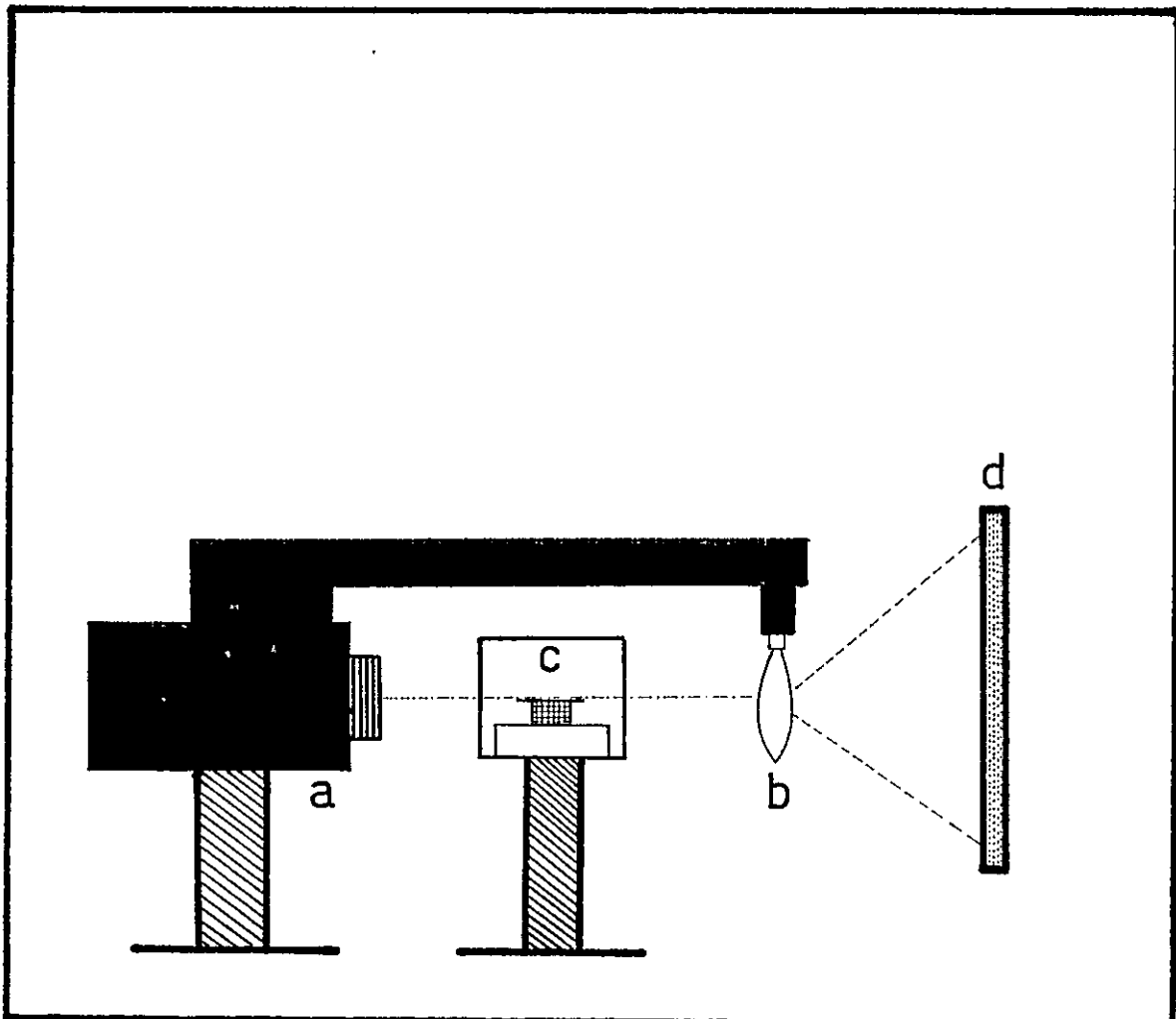


FIGURA IX : Diseño del aparato utilizado para proyectar la gota de agua colocada sobre superficies de aerosil.

- a - Fuente luminosa
- b - Lente
- c - Dispositivo cerrado
- d - Pantalla

El procedimiento seguido para medir el ángulo de contacto θ , fue el siguiente; Se prepararon pastillas en forma similar a las usadas para el análisis IR, de cada una de las muestras, desde aerosil 200 puro y hasta aquella que se hizo reaccionar con T.M.C.S. en condiciones drásticas. Sobre cada pastilla se depositó una pequeña gota de agua tridestilada con una microjeringa. Mediante la fuente luminosa se proyectó la gota líquida sobre la pantalla midiéndosele su altura h y su base c , con cuyos valores el ángulo de contacto θ se calcula mediante la ecuación :

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{c} \quad (2.1)$$

La técnica se estandarizó usando como patrón de referencia, una pastilla ó disco de cera, cuyo $\theta = 105^\circ$ según bibliografía²¹. Para cada muestra se realizaron al menos 10 determinaciones independientes y sucesivas de h y c , que permitieron calcular su ángulo de contacto, informándose el promedio de estos valores.

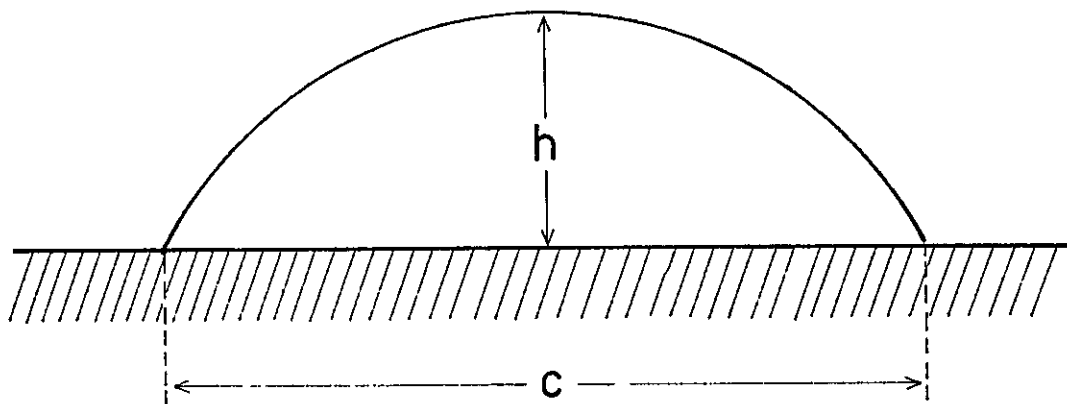


FIGURA X : Gota proyectada

h - Altura

c - Base de la gota

iii.- Adsorción de vapor de agua.

Los métodos clásicos para medir adsorción sobre polvos sólidos, son el volumétrico y gravimétrico²².

Para medir la adsorción sobre las diferentes muestras de aerosil metil-sililado se ideó un método gravimétrico simple adaptado para tal propósito ya que no se disponía del sistema trivial usado para este tipo de experiencias.

a.- Método gravimétrico modificado. Aspectos principales.

-- Termostato de aire regulado a 25 ± 1.0 °C.

-- Sistema regulador de la presión de vapor de agua. Consistente en un desecador cerrado en cuyo interior se colocaron todas las muestras secas y pesadas en un vaso pesafiltro. En el fondo del desecador se vertieron 20 ml de una mezcla $H_2O - H_2SO_4$ para obtener un ambiente interior a una presión de vapor determinada por la concentración del H_2SO_4 en la mezcla.

El procedimiento seguido para medir la cantidad de vapor de agua adsorbido a diferentes presiones de vapor de agua fue el siguiente. Dos sistemas reguladores de presión de vapor ya conteniendo 20 ml de una determinada mezcla $H_2O-H_2SO_4$ y todas las muestras perfectamente pesadas y rotuladas en su interior, se cerraron herméticamente y se colocaron en la cámara de aire termorregulado.

Cada 24 horas y hasta que no se detectó diferencia de pesos se controló la cantidad de agua adsorbida por cada muestra.

Una vez que ya no había cambio en las pesadas de las muestras se reemplazó la mezcla agua - ácido sulfúrico por otra, con una presión de vapor de agua superior y así en forma sucesiva, hasta cubrir el rango de humedad relativa desde cero hasta 100%, como se indica en tabla III.

iv.- Calores de inmersión.

Para medir los calores de inmersión de las muestras de aerosil M.S., se construyó un calorímetro consistente en

% H ₂ SO ₄ p/p	Densidad solución (gr/cc)	Humedad relativa (%)	Presión de vapor de agua (m.m. Hg)
96	1,84	3,0	-----
69,1	1,60	8,5	1,5
50	1,35	47,2	8,3
40	1,30	58,3	10,1
27,7	1,20	80,5	14,0
0	1,0	100,0	17,4

TABLA III : Densidad, humedad relativa y presión de vapor de agua obtenidos al mezclar las cantidades de agua - ácido sulfúrico que se indica a una temperatura de 20 °C.

un frasco de 200 ml de capacidad, aislando del medio con plumavit. A través de un orificio de la tapa se le introdujo un agitador -varilla de vidrio-, y un termistor conectado a un multitestter (Keith ley 172 A) para medir la temperatura a través del cambio en el valor de la resistencia.

Calibración del termistor:

Se midió la resistencia (Ω) con el multitestter a medida que variaba la temperatura de 15 ml de agua destilada en el calorímetro y registrada con un termómetro de Hg graduado a la décima de $^{\circ}\text{C}$, tabla IV. Así se conoció que la variación de temperatura según el termistor usado era aproximadamente $7,4 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}/\Omega$. Este valor fue encontrado haciendo las diferencias tanto en las resistencias como en las temperaturas (tabla IV) y refiriendo dichos valores a la variación de temperatura por Ω de resistencia.

El procedimiento seguido para hacer las determinaciones experimentales consistió en termostatear a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, aproximadamente 12 horas en la cámara de aire termorregulado la unidad que comprendía el calorímetro, termistor, varilla de vidrio y el agua tridestilada. Las muestras de aerosil metil-sililado perfec

TEMPERATURA (°C)	RESISTENCIA (OHM)
20.6	4985
21.0	4930
21.2	4903
21.4	4868
21.6	4840
21.8	4814
22.0	4781
22.4	4724
22.8	4670
23.2	4614
23.6	4559
23.3	4463
24.6	4428
24.8	4392
25.0	4388

TABLA IV : Variaciones de resistencia con el cambio de temperatura del agua destilada.

tamente pesadas y secas se termostatean en ampollas de vidrio se lladas, hechas expresamente para tal propósito. Las ampollas con-
tenían alrededor de 0,3 grs. de muestra.

Después de logrado el equilibrio térmico se co locan 15 ml de agua tridestilada en el frasco Dewar y una ampolla sellada con la muestra a tratar. Se tapa cuidadosamente el sistema y se conecta al multítester manteniendo agitación constante -con un agitador magnético- antes y después de romper la ampolla. Se espera algunos instantes hasta que la resistencia del termistor se haga constante y, acto seguido, se rompe la ampolla -sin abrir el sistema-, con la varilla de vidrio y se registra la resisten cia una vez alcanzada una nueva constancia.

2.3.- TEMPERATURA DE NUCLEACION.

La temperatura a la cual se produce el paso es pontáneo de nubes de vapor de agua a nubes de cristales de hielo¹⁰, en presencia de agentes nucleantes, se denomina temperatura de nu cleación.

Para probar la capacidad como agentes nucleantes de las muestras de aerosil con diferentes porcentajes de metil-sililación fue necesario simular las condiciones naturales de humedad y temperatura en la atmósfera, factores que son en última instancia los causantes de las precipitaciones. Para llevar a cabo, este objetivo se ideó y construyó una cámara de nubes.

1.- Cámara de nubes.

Fué construída de un recipiente cilíndrico de zinc de 26 cms de altura por 15 cms de diámetro, recubierto internamente por una camisa removible de género negro que ayuda a visualizar mejor la nube sobreenfriada y los cristales de hielo que se forman en el interior de la cámara.

Externamente está cubierta por una gruesa capa de material aislante -plumavit-, dejando un espacio entre el cilíndrico de zinc y ésta, como se indica en la figura XI, que está ocupado por una mezcla líquida metanol comercial-agua en la proporción de 2:1, indispensable para producir descensos en la temperatura comparables con las de las capas superiores de la atmósfera sin que so

lidifique y logrando en la zona de trabajo de la cámara una gr
diente de temperatura entre 0 °C en la parte superior hasta aproxi
madamente -38 °C en el fondo, temperatura próxima a la de congela
ción espontánea del agua totalmente pura que es de -41 °C a una at
mósfera de presión ^{10,11} .

Anexa a la cámara se dispuso:

-- Una unidad de refrigeración -gas line Frigid Inmersión Cooler,
Nº 3105-1-, para enfriar la mezcla refrigerante metanol-agua.

-- Una fuente de luz ^{4,11,12}, consistente en una lámpara con una am
polleta de 6 volt cuyos rayos caen semioblicuos al interior de la
cámara a través de la tapa de vidrio, permitiendo ver las gotitas
de nubes sobreenfriadas y la aparición de los cristales de hielo.

-- Un detector de cristales de hielo, constituido por un anillo
metálico de 3,8 cms de diámetro, el que se sumerge en una solución
agua-detergente (Tritón x-100) con el objeto de formar una pelícu
la transparente sobre la cual se depositan los cristales de hielo

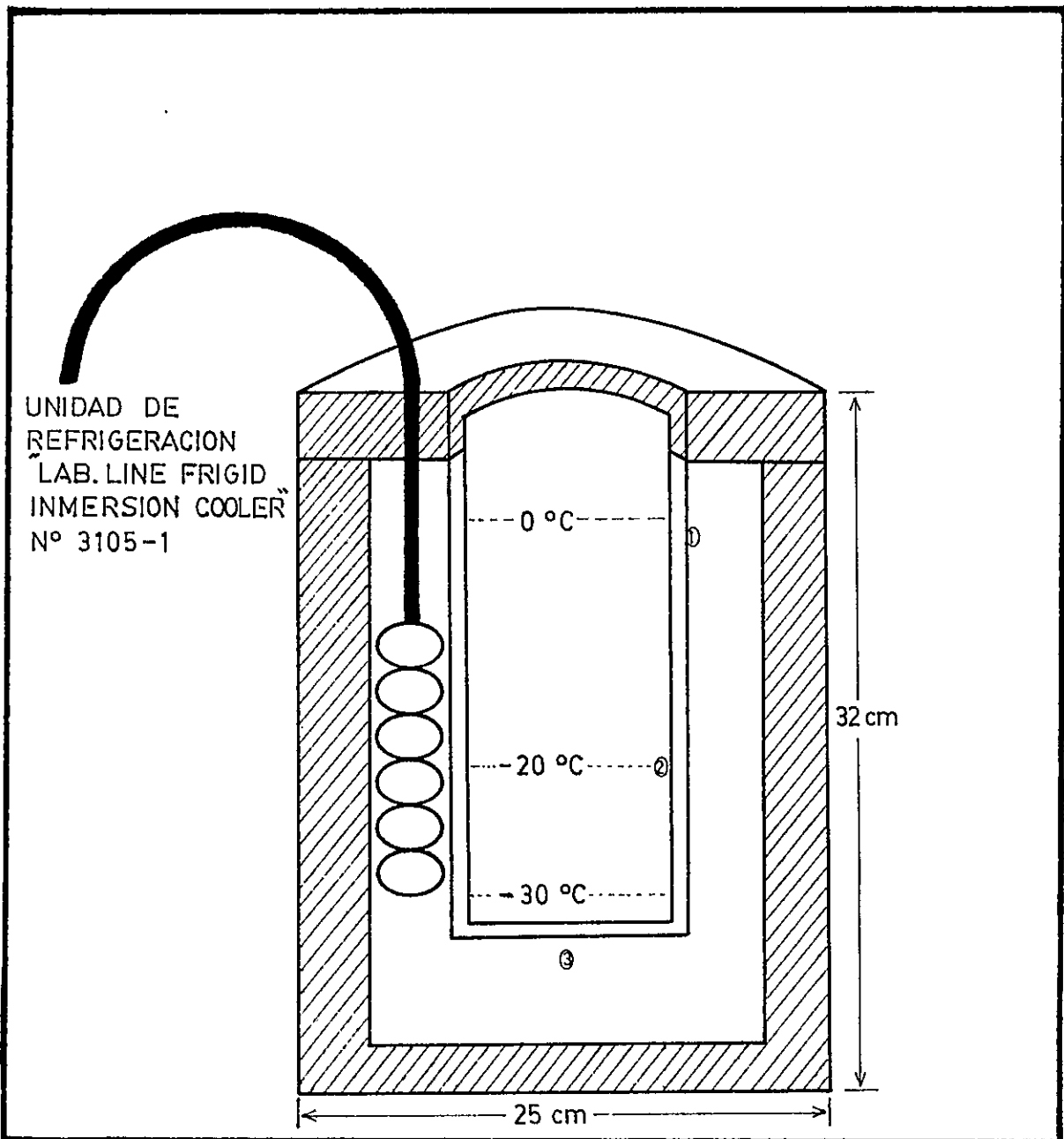


FIGURA XI : Cámara de nubes

- 1 - Recipiente de zinc
- 2 - Camisa negra
- 3 - Metanol - agua = 2:1

cuando es introducida en la zona de trabajo de la cámara. La película detecta sólo los cristales de hielo, los que se ven en forma semejante a la fotografía¹³ que se indica en la figura XII. Este dispositivo de detección de los cristales es totalmente original y dió excelentes resultados.

Para medir la temperatura máxima a la que se forman los primeros cristales de hielo se usó un termómetro digital (Cole Parmer Model 8502 - 20) cuyo termistor se introdujo por un orificio de la tapa de la cámara hasta la zona donde se detectó la presencia de los primeros cristales.

ii.- Calibración de la cámara.

Mediante un sistema atomizador se introduce a la zona de trabajo de la cámara conteniendo nube sobreenfriada, una solución acetónica de AgI $0,1 \text{ N}^{2,10}$ detectándose cristales a la temperatura de aprox. $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ en las zonas superiores de la cámara, temperatura que es concordante con lo informado por V.J.Schaefer^{4,11,13}.

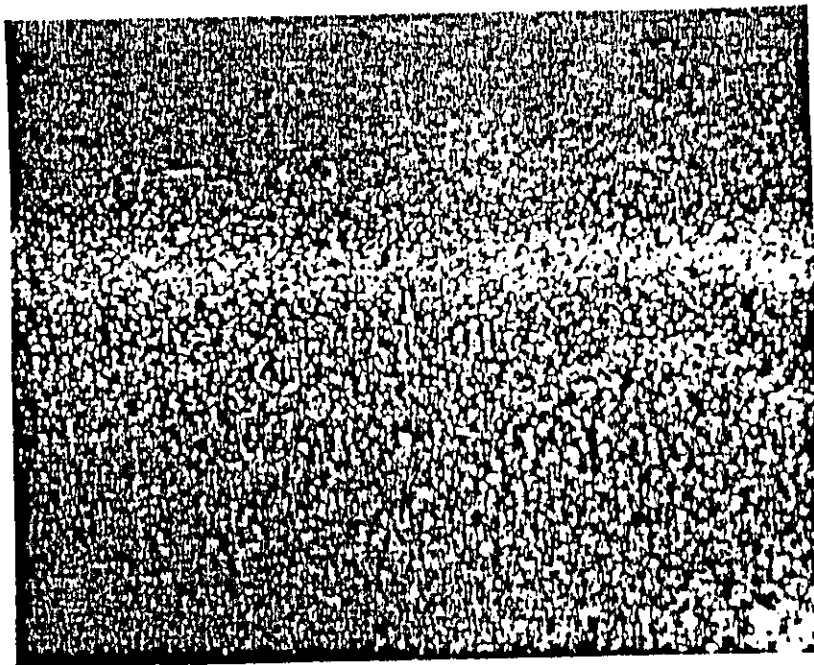


FIGURA XII : Fotografía de cristales de hielo formados en la cámara.

iii.- Procedimiento para medir nucleación.

La metódica seguida para investigar la capacidad como agente nucleante de las diferentes fracciones de aerosil metilado, consistió en poner en funcionamiento el sistema de refrigeración 24 horas antes de usar. Se dirige el haz luminoso dentro de la cámara y se controla la temperatura de las diferentes zonas de ella, conteniendo ya una nube sobreenfriada. La nube se forma al hacer pasar una corriente de aire por una fuente de agua a 60 °C la que desemboca en la cámara por uno de los orificios que posee la cubierta superior de vidrio.

Luego se agrega el polvo de la muestra directamente desde un atomizador a la cámara. Y por simple observación se detecta la aparición de cristales de hielo sobre el anillo metálico que contiene la película de detergente, colocándose el termistor en dicha zona para leer la temperatura en el termómetro digital. Esta operación se repitió a lo menos 8 veces para cada muestra de aerosil en cada sesión experimental, de modo que los valores de temperaturas de nucleación que se informan corresponden al promedio de las lecturas realizadas.

3

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1.- CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS DE AEROSIL METIL-SILILADO.

1.- Espectroscopía Infrarroja.

La figura XIII muestra a su lado izquierdo, el espectro del aerosil 200 sin metil-sililar, observándose una banda correspondiente al estiramiento del grupo $-OH$ a 3740 cm^{-1} . Sin embargo, a medida que se aumenta la concentración del T.M.C.S. a que se sometió el aerosil 200, se observa que las muestras así obtenidas, exhiben la desaparición gradual de la banda a 3740 cm^{-1} correspondiente al grupo $SiOH$ y un concomitante aumento en intensidad de la banda del estiramiento $C-H$ del grupo $-CH_3$ a 2940 cm^{-1} . Este efecto es indudablemente debido a que la reacción de metil-sililación procedió como se esperaba, obteniéndose el reemplazo gradual de los grupos $SiOH$ por $-OSiCH_3$.

Para cuantificar las diferencias en las intensidades de las bandas del grupo $-CH_3$, se midió la profundidad del pico a 2940 cm^{-1} en las cuatro posiciones en que fue tomado el espectro para la pastilla de cada una de las muestras y se calculó el promedio. A la intensidad de la banda a 2940 cm^{-1} correspondiente a la muestra que se preparó en condiciones drásticas de concentración del reactivo metilante y tiempo de reacción, se le asig

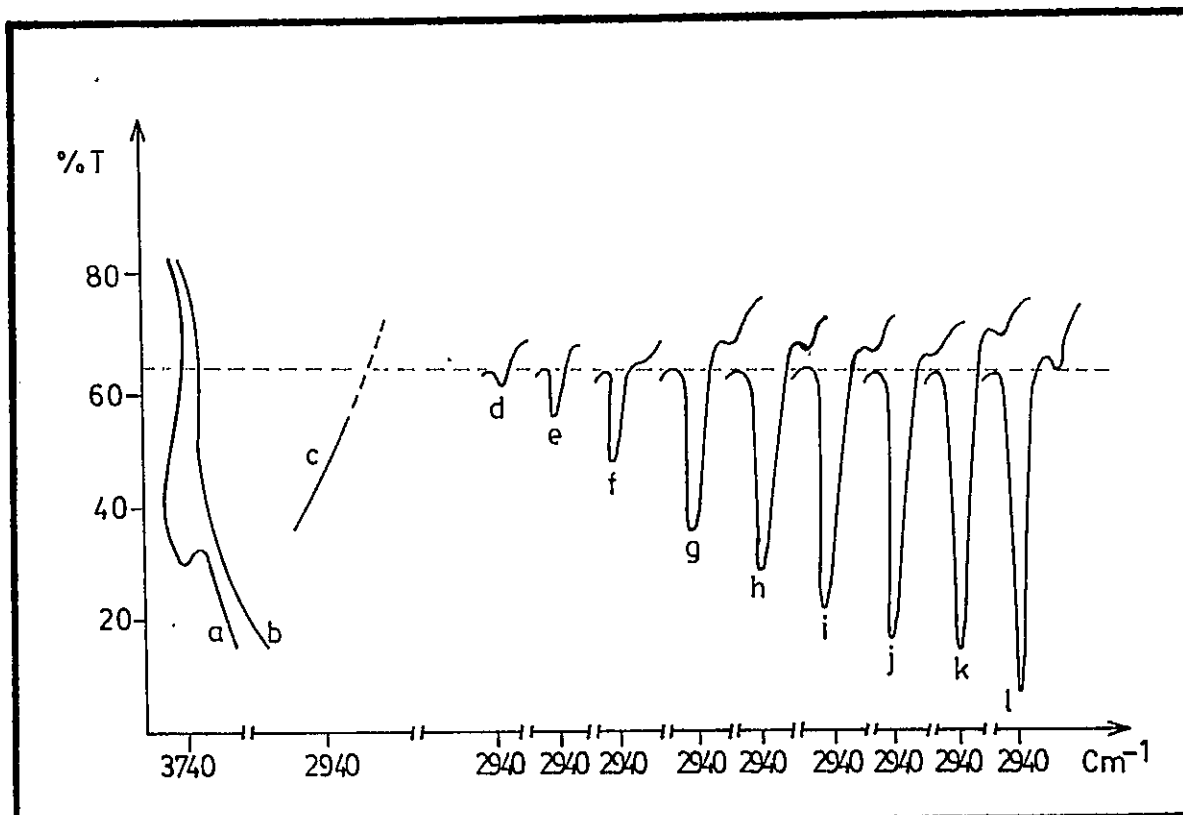


FIGURA XIII: Espectros IR del $-\text{SiOH}$ (3740 cm^{-1}) y diferentes intensidades de la banda del grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (2940 cm^{-1}) para un aumento gradual (d hasta l) en el porcentaje de metil-sililación del aerosil 200.

- a — Aerosil 200 puro
- b — Aerosil 200 totalmente metil-sililado
- c — Banda del estiramiento C-H en el aerosil sin metil-sililar.

nó un 100% de metil-sililación y al resto de las muestras un porcentaje de metil-sililación en relación a ella. Los resultados se muestran en la tabla V, columna II.

ii.- Angulos de contacto.

La figura XIV muestra algunas fotografías de microgotas de agua sobre superficies de aerosil de diferente grado de metil-sililación. En la figura se observa claramente las diferentes formas que adoptan las gotas de agua sobre las respectivas superficies indicando su diferente grado de hidrofobicidad.

En la tabla V columna IV se presentan los ángulos de contacto calculados por la ecuación $\text{tg}(\theta/2) = 2h/c$ para todas las muestras estudiadas.

Los resultados experimentales dados en la tabla VII columna II nos indican que a medida que aumenta el grado de metil-sililación también lo hace el ángulo de contacto, indicando que el caracter hidrófobo de las sílicas aumenta, de lo cual se desprende que la interacción agua-superficie de la muestra se hace

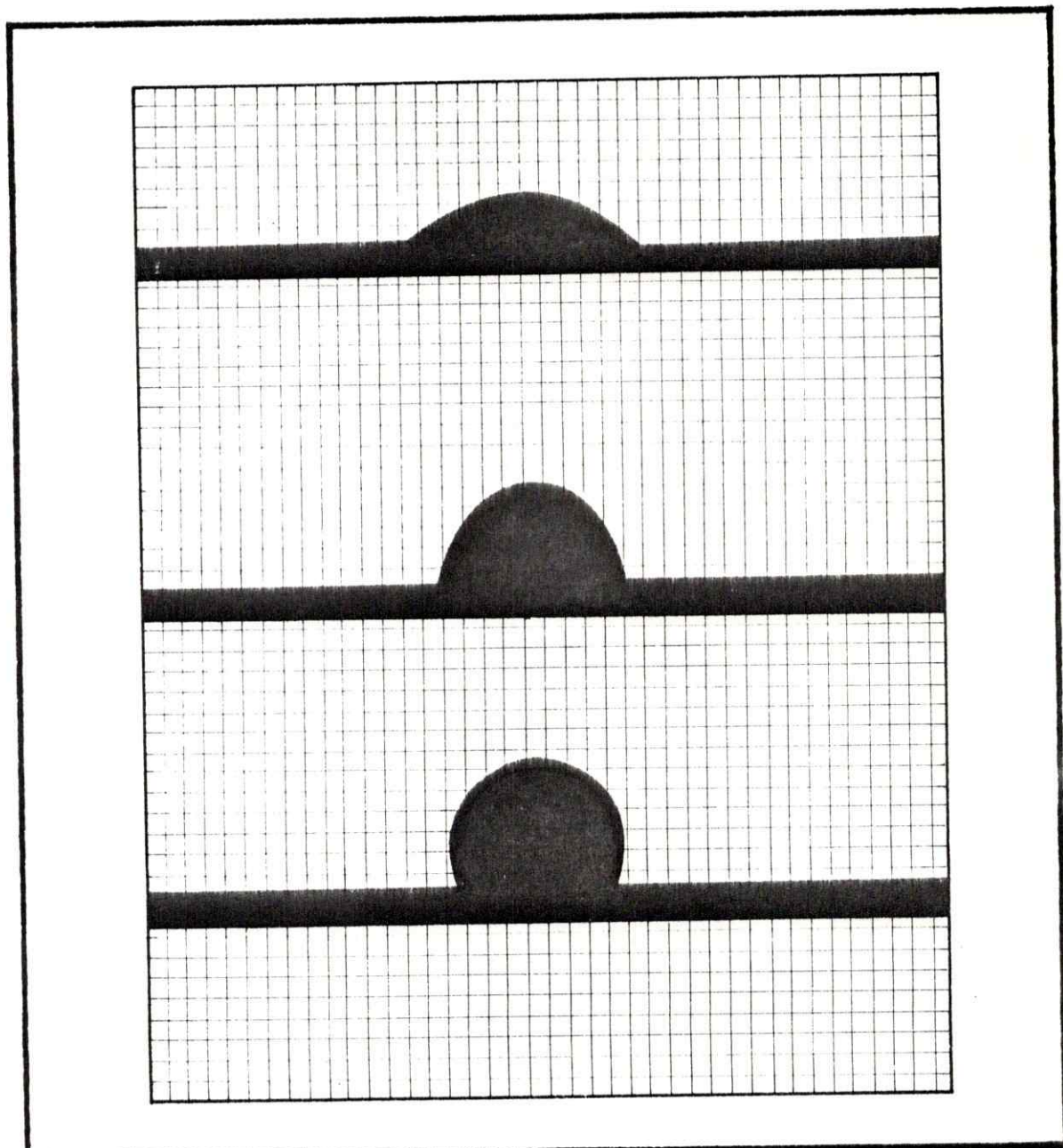


FIGURA XIV : Fotografía de gotas de agua sobre superficies de aerosil con diferente grado de metil sililación.

cada vez menor y que la estructura del agua en contacto con dichas superficies debiera asemejarse a la del hielo tal como se planteará en la introducción. Resultados similares han sido obtenidos por J. Cortés y Col²⁰ ; J. Laskowski y Col²¹ .

Otra forma de interpretar los ángulos de contacto en relación a la hidrofobicidad, es a través de la ecuación (1.14), con la cual se calcularon los W_{adh} , -considerando $\gamma_{La} = 72$ erg/cm² - que se muestran en la tabla V, columna V.

La ecuación (1.14) nos dice que la magnitud de la interacción sólido - líquido está dada por el trabajo de adhesión^{8,21}, definido como el trabajo necesario para separar al sólido del líquido por unidad de superficie. Estas interacciones disminuyen a medida que aumenta la hidrofobicidad del sólido, lo que es dable esperar dado que, el trabajo de adhesión es debido a la suma de interacciones tales como, fuerzas de dispersión de London-Van der Waals (W^d), enlace de hidrógeno (W^h) y polares²¹ W^i , tal que;

$$W_{ad} = W^d + W^h + W^i$$

Los W_{ad} calculados muestran (tabla V), columna V claramente una disminución considerable con el grado de metil-sililación, hecho que se explicaría debido a que los grupos, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ superficiales que han reemplazado a los grupos $-\text{SiOH}$ del aerosil no tendrán interacción del tipo W^h , W^i y de las contribuciones polares de las fuerzas de Van der Waals con el agua, sino solamente habría una contribución de dispersión al igual que los hidrocarburos puros, grafito, etc. Para menores valores de hidrofobicidad la cantidad de grupos metil-silil se hace menor con respecto a los grupos silanoles ($-\text{SiOH}$) y por lo tanto aumentarán las interacciones conduciendo de esta forma a un aumento en los valores de W_{ad} , lo que en última instancia se interpretó también como una disminución en la hidrofobicidad ó, si se quiere, aumento en la hidrofilidad.

iii.- Adsorción de vapor de agua.

La forma inicial de las curvas de la figura XV corresponden a isothermas de Langmuir, lo que se interpreta como que en dicha región se estaría formando una monocapa de agua adsorbida en las diferentes superficies. Sin embargo a mayores P_r la

adsorción no puede ser descrita por la formación de una sola mono capa sino que es necesario recurrir a la interpretación dada por Brunauer-Emmett-Teller^{22,25}, quienes atribuyen dicho comportamiento a la formación de multicapas. La ecuación de B.E.T. que dá cuenta de este comportamiento es,

$$\frac{P_r}{v(1-P_r)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c-1}{V_m \cdot c} P_r \quad (3.1)$$

en donde;

P_r : Presión relativa de vapor de agua, p/p_o

v : Volumen de agua adsorbida.

c : Constante que tiene relación con el calor de condensación del adsorbato.

V_m : Correspondería a la superficie total disponible para la adsorción de agua, "no incluida aquella sobre la cual no existe adsorción".

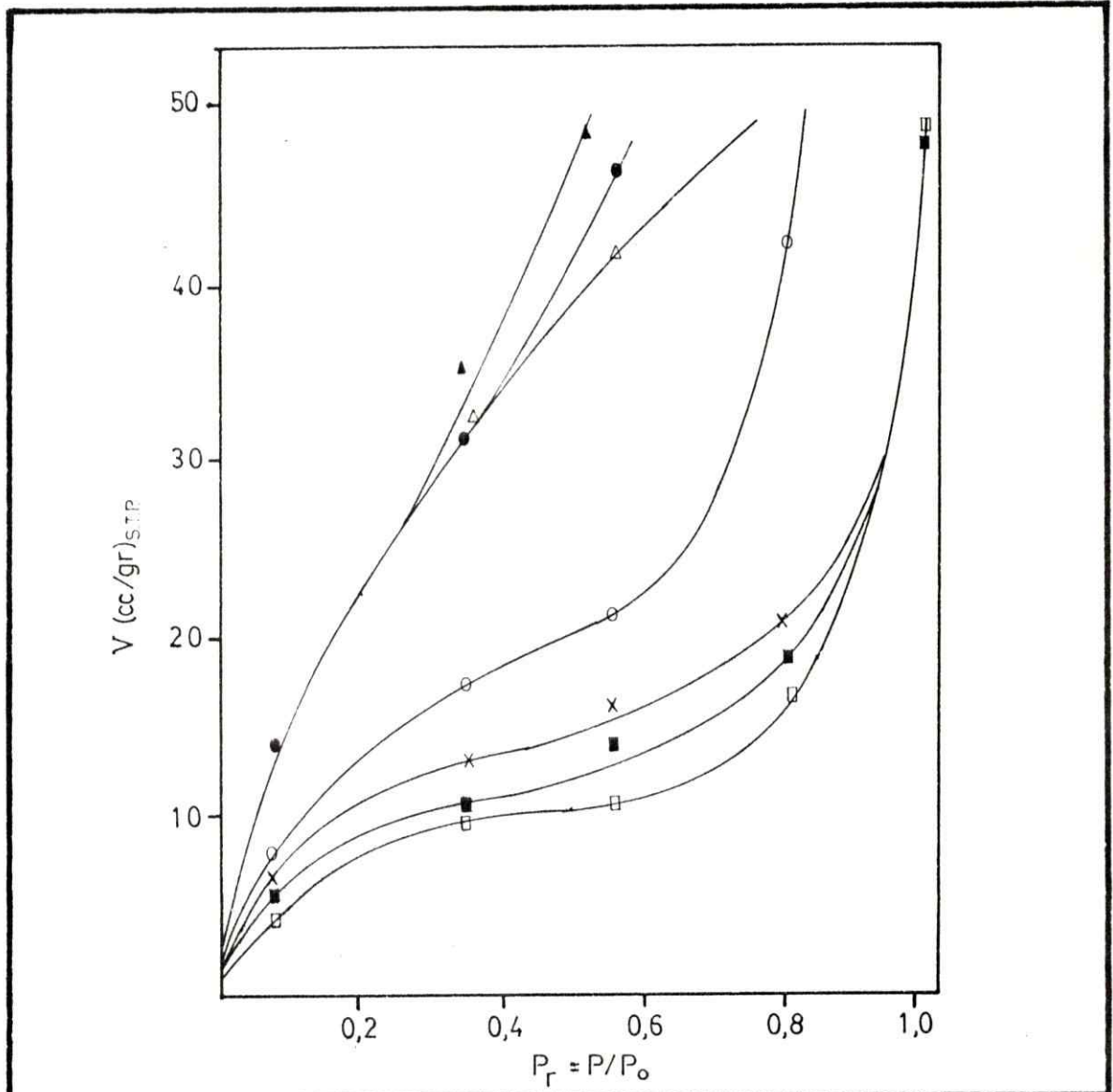


FIGURA XV: Isotermas de adsorción de agua sobre muestras de aerosil metil-sililado en diferente grado a 298 °K.

- ▲ : 0 %
- △ : 2.7 %
- : 19.2 %
- : 68 %
- × : 75.8 %
- : 84.8 %
- : 100 %

La ecuación (3.1) dice que un gráfico de $p_r/v(1-p_r)$ v/s P_r debiera ser una línea recta, de pendiente $c-1/V_m$ e intercepto $1/V_m \cdot c$ de cuyos valores es posible obtener el parámetro V_m . Además, la formación de la superficie cubierta n , estará dada por la razón v/V_m , de tal forma que un valor de:

$n < 1$: Corresponde a una superficie parcialmente cubierta.

$n = 1$: Superficie totalmente cubierta por una monocapa.

$n > 1$: Superficie conteniendo más de una monocapa.

En la figura XVI se observan las rectas obtenidas al aplicar la ecuación de B.E.T. para las distintas muestras de aerosil metil-sililado y de cuyas pendientes e interceptos se ha calculado los valores de V_m y n que se encuentra en tabla V columna VI y VIII, respectivamente. En dicha tabla, columna VII, se han incluido las áreas superficiales por gramo de aerosil, ocupadas por una monocapa de agua; calculadas de acuerdo a la relación;

$$A = \frac{V_m}{22400} \cdot N_o \cdot \sigma_o \quad (3.2)$$

en donde;

N_0 = Número de avogadro,

σ_0 = Superficie de la molécula adsorbida, la que se tomó de acuerdo a Laskonski J. and Kitchener J.A.,²¹ igual a 106 \AA^2 .

La tabla V, columna VI, muestra dos hechos importantes:

a.- Que la superficie disponible para la formación de una monocapa de agua disminuye drásticamente con el grado de metil-sililación siendo el valor encontrado para el aerosil 200 sin metil-sililar, muy semejante al informado por los fabricantes de aerosil 200¹⁹. La disminución de la superficie con el grado de metil-sililación estaría indicando que el agua sólo se adsorbe en los sitios no ocupados por los grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

b.- La formación de una monocapa ($n=1$) se alcanza difícilmente a presiones de vapor relativamente bajas para las muestras de alto grado de metil-sililación, en tanto que, presiones de vapor mayores se requieren para aquellas muestras de bajo grado de metil-sililación. Después de lograda la formación de una monocapa la adsorción aumenta rápidamente conduciendo a valores de n mucho mayores que uno, lo que sugeriría que el agua interacciona más energéticamente con el agua ya adsorbida que como lo hace con una superficie que no contiene agua^{16,17}.

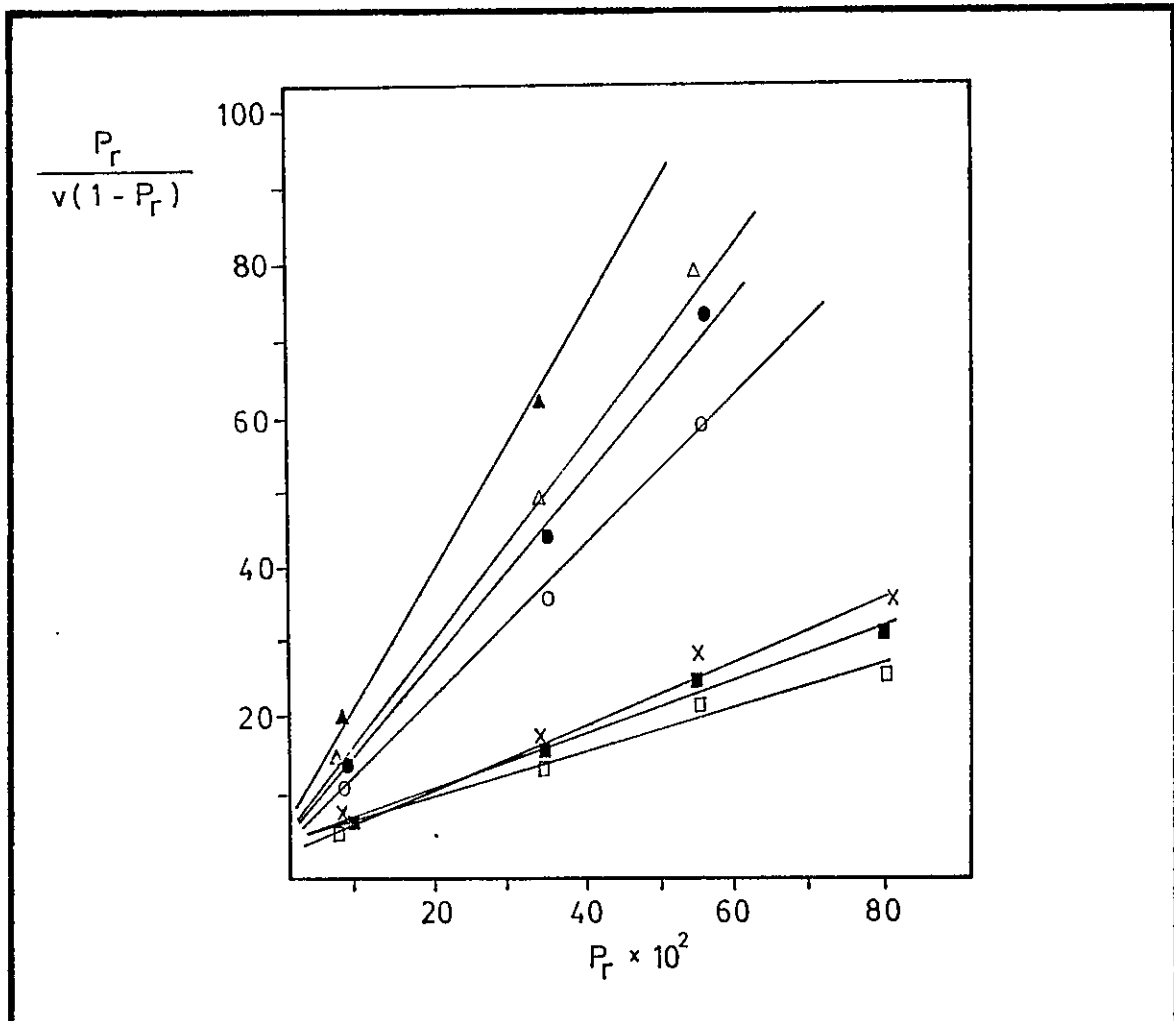


FIGURA XVI : Isothermas B.E.T. de aerosil metil-silado a 298 °K.

- ▲ : 0 % MS
- △ : 2.7 % MS
- : 19.2 % MS
- : 68 % MS
- × : 75.8 % MS
- : 84.8 % MS
- : 100 % MS

iv.- Calores de inmersión.

Los calores de inmersión obtenidos para las diferentes muestras metil-sililadas se encuentran graficadas en figura XVII, en donde se observa que ellos disminuyen con el grado de metil-sililación y son, como debiera esperarse menores que cero para todas las muestras. El máximo valor de ΔH_{SL} le corresponde el aerosil puro, lo que debe atribuirse a la existencia de una mayor cantidad de grupos $-SiOH$ por gramo de aerosil que poseería esta muestra en relación a aquellas otras en que los grupos silanoles ha sido reemplazadas por $-Si(CH_3)_3$ en los cuales el agua no se adsorbería. Esta hipótesis es corroborada por el hecho de que el calor de inmersión calculado por cada grupo $-SiOH$ libre resultó ser una constante tal como se muestra en la tabla V, columna X. Indicando que en la superficie de aerosil metil-sililado, los grupos metilos no contribuyen al calor de inmersión y por lo tanto no están hidratadas.

Esta conclusión es completamente análoga a la obtenida en la sección anterior desde mediciones de adsorción.

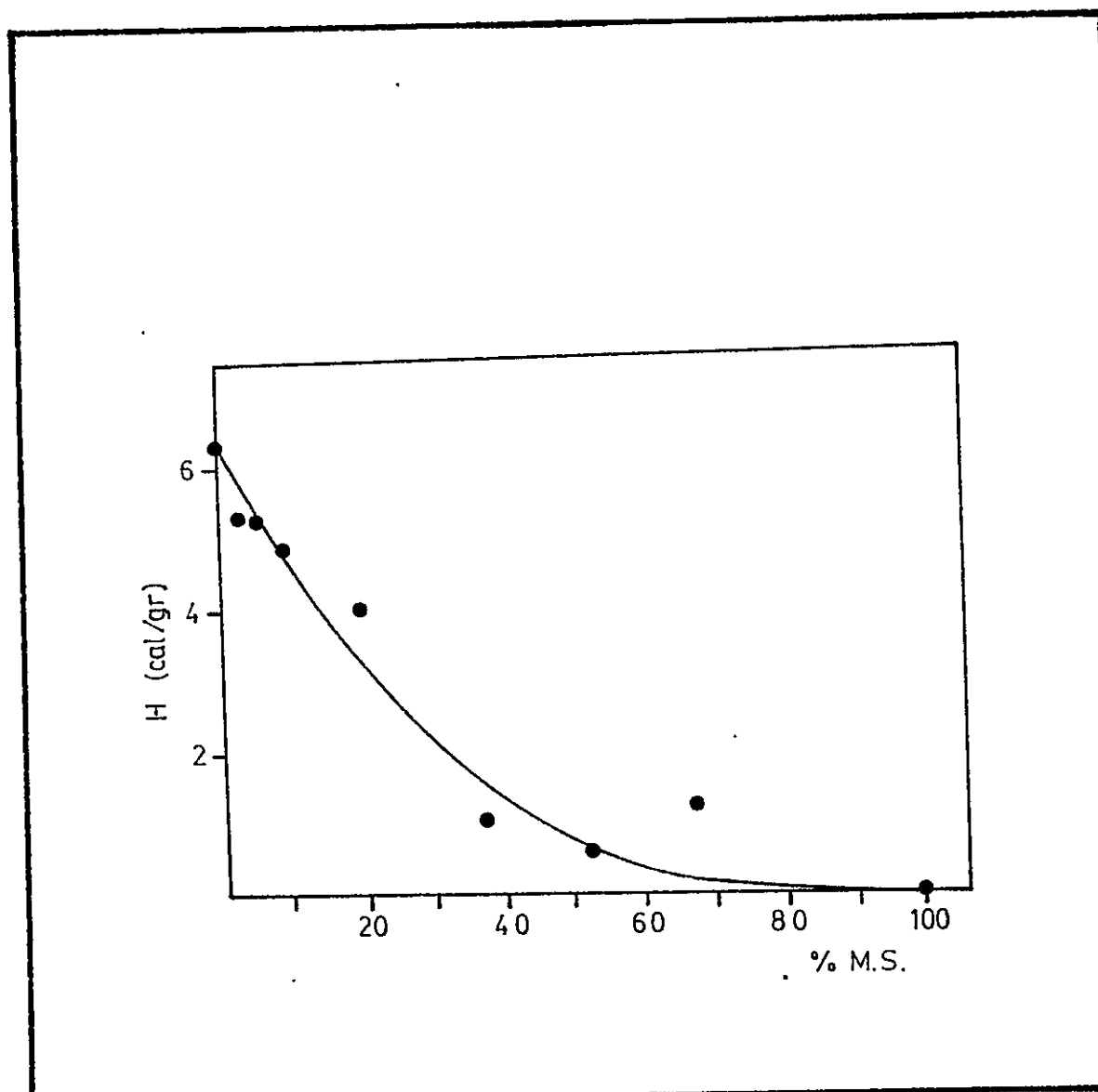


FIGURA XVII : Calor de inmersión de M.A. en diferente porcentaje en agua a 298 °K.

v.- Nucleación.

Como ya se mencionó en la introducción el objetivo último de este trabajo era la demostración de la importancia de la hidrofobicidad en el proceso de nucleación heterogénea que conduce a la transición de agua líquida a hielo. Los resultados ya mostrados de análisis de I.R., ángulos de contacto, adsorción y calores de inmersión; claramente se muestran que el aerosil 200 fue efectivamente hidrofobizado al ser sometido al tratamiento con T.M. C.S.

La relación entre el grado de hidrofobicidad y la capacidad nucleante se muestra en la figura XVIII y en la tabla V, columna III en donde se observa que la temperatura de transición agua líquida - hielo se hace cada vez menos negativa al aumentar el grado de metil-sililación de las correspondientes muestras, La disminución que dicho valor absoluto de temperatura indudablemente significa que la transición es más espontánea y corresponde a lo que habitualmente se denomina proceso de nucleación, sin embargo se observa que la muestra totalmente metilada no posee propiedades nucleantes encontrándose una máxima capacidad a un grado de metil-sililación cercano a 76%. Esto último estaría sugiriendo

que las superficies nucleantes requieren propiedades tanto hidrofílicas como hidrofóbicas tal como ha sido planteado por Zettlemyer A.C.¹⁶ y Tcheurekdjian N. y Hosler C.L.¹⁷, en su estudio sobre sílicas tratadas a distintas temperaturas y con distintas sales agregadas.

Es posible imaginar a lo menos dos mecanismos de nucleación para la transición de gotas de agua líquido a hielo. El primero consistiría en que las gotas de agua se transformarían en hielo luego de colisionar con una partícula de nucleante. Este mecanismo puede ser descartado debido a que el aerosil totalmente metil-sililado, no posee propiedades nucleantes, y además porque la probabilidad de choque entre partículas macroscópicas a bajas concentraciones debiera ser extremadamente bajas.

El segundo mecanismo consistiría en la condensación de vapor de agua sobreenfriado sobre la superficie de las partículas nucleantes en donde el agua producida por la condensación se transforma en hielo. En el caso estudiado el agua se adsorbería sobre los grupos $-SiOH$ dando origen a la formación de multicapas las que al extenderse sobre la superficie entrarían en algún momento a hacer contacto con los grupos hidrófobos $-Si(CH_3)_3$ los que promoverían la transición a hielo de acuerdo con la hipótesis de que el agua adquiere características de hielo al ponerse en

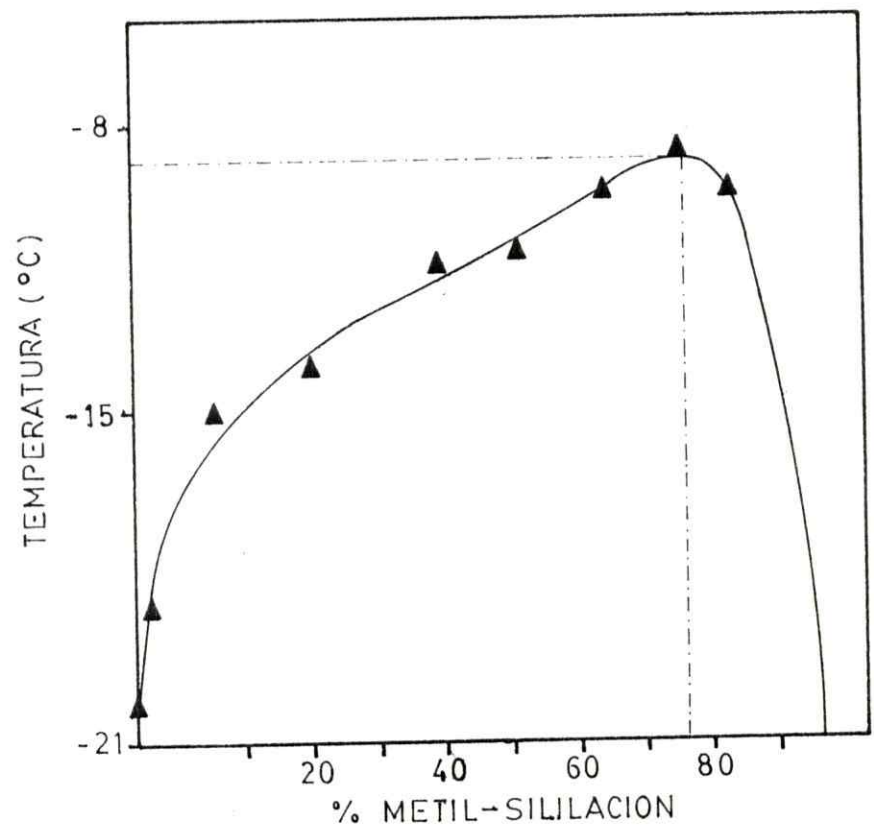


FIGURA XVIII : Capacidad de nucleación de las diferentes muestras con diferente porcentaje de metil-sililación.

contacto con cadenas hidrocarbonadas . La condensación de vapor de agua solamente sobre los grupos $-\text{SiOH}$ ya fué demostrada al discutir los resultados de adsorción y de calores de inmersión.

Como ya se mencionó anteriormente la máxima capacidad nucleante ocurre con alrededor de un 76% de metil-sililación. Es muy importante hacer notar que este porcentaje es cercano a una configuración de un empaquetamiento superficial hexagonal en el que cada $-\text{SiOH}$ se encuentra totalmente rodeado por grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ como se muestra en la figura XIX.

Esta configuración conduce a una distancia promedio entre cada grupo $-\text{SiOH}$ y $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ de cerca a 7 \AA lo que significa que en la muestra con 76% metil-sililación no más de 4 a 5 moléculas de agua se requieren para cubrir la distancia entre cada $-\text{SiOH}$ y los grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ sobre los cuales se promovería la transición de agua líquida a hielo. Las moviidades de las moléculas de agua adsorbida sobre la superficie²⁰, también contribuirían, a que una capa de agua adsorbida alcance más fácilmente a los grupos hidrófobos.

En resumen, se propone que las moléculas de agua se adsorben sobre los grupos hidrofílicos $-\text{SiOH}$ y que las multicapas se extienden a partir de ellos hasta alcanzar un grupo hidrófobo alrededor del cual la capa de agua líquida se transforma en hielo dando origen a un rápido proceso de nucleación.

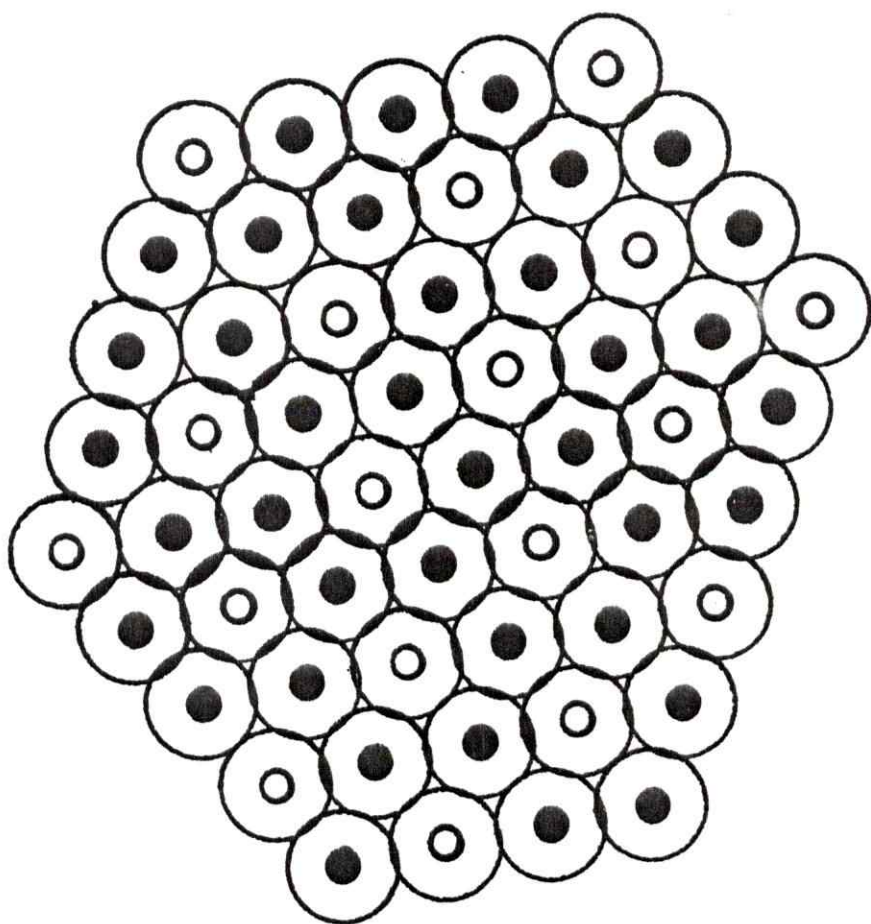


FIGURA XIX : Empaquetamiento hexagonal de grupos $-Si(CH_3)_3$ en torno al correspondiente $-SiOH$ en la muestra con 76 % de M.S.

- : grupo $-SiOH$
- : grupo $-Si(CH_3)_3$

Además, de acuerdo con el mecanismo propuesto, un buen agente nucleante requeriría de propiedades superficiales tanto hidrofóbicas como hidrofílicas^{16,24}. Estas últimas para producir la adsorción de agua y las primeras para promover la transición del agua adsorbida a hielo.

Finalmente, es importante recalcar que el mecanismo de nucleación propuesto requiere de la hipótesis de que el agua se estructura con características de hielo alrededor de moléculas hidrocarbonadas. Esto implicaría que los resultados aquí mostrados serían consecuentes con todos aquellos que llevaron a Frank y Evans¹ a postular su modelo para la estructura del agua y, por lo tanto, además de ofrecer un mecanismo para la nucleación, estarían avalando este modelo.

METIL SILILACION %	(a) I cms.	(b) T _n °C	(c) ANGULOS DE CONTACTO Grados	W _{ad} erg/cm ²	V _m B.E.T. cc/gr	A _{Sol} B.E.T. m ² /gr	n = V/V _m					ΔH _{gr} cal/gr	ΔH _{SioH} Kcal/mol
							0,086	0,35	0,56	0,80	1,0		
0	0,0	- 20,0	esparce	144,0	70,92	202,0	0,22	0,54	0,75	2,1	15,1	6,3	6,0
2,7	0,26	- 18,2	33	132,4	58,50	166,6	0,26	0,56	0,87	2,42	18,1	5,4	5,8
5,6	0,53	- 15,4	50	118,3	52,43	149,4	0,34	0,68	0,99	2,65	16,2	5,3	5,7
19,2	1,82	- 14,0	62	105,8	52,40	149,3	0,31	0,65	0,91	2,45	14,7	4,1	5,8
37,2	3,53	- 12,7	66	101,2	35,33	100,6	0,15	0,42	0,57	1,23	7,9	1,1	5,8
52,4	4,98	- 11,4	70	96,6	12,15	34,6	0,34	0,67	1,13	2,02	9,6	0,7	5,7
68,0	6,46	- 10,6	87	75,8	21,70	61,8	0,44	0,76	1,0	2,20	14,9	0,0	—
75,8	7,20	- 9,5	91	70,7	16,85	48,0	0,24	0,57	1,0	1,23	2,3	0,0	—
84,8	8,06	- 10,5	126	20,7	10,08	28,7	0,50	0,82	1,24	1,80	3,72	0,0	—
100,0	9,50	no nuclea	136	18,5	9,07	25,8	0,45	0,75	1,21	1,82	3,80	0,0	—

(c) : Error → ± 1 grado

(a): Intensidad de la banda IR a 2940 cm⁻¹ (I)

(b): Temperatura de nucleación (T_n^o)

TABLA V : Resultados experimentales y calculados

4

CONCLUSIONES

De los resultados experimentales se puede concluir que:

i.- La desaparición de la banda correspondiente al grupo -OH a 3740 cm^{-1} en el aerosil puro y la aparición con el consiguiente aumento en intensidad de la banda del $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ a 2940 cm^{-1} a medida que se acrecienta el grado de metil-sililación, indicaría que el método usado para modificar la superficie del aerosil 200 mediante reacción controlada con T.M.C.S., fué adecuado.

ii.- A medida que aumenta el grado de metil-sililación se observa que:

a.- Aumenta el valor de los ángulos de contacto y por ende la hidrofobicidad de las muestras.

b.- Disminuyen los valores de V_m y área específica de los polvos sólidos de aerosil.

c.- Disminuyen los calores de inmersión.

d.- El calor de inmersión promedio por cada grupo de $-\text{SiOH}$, ΔH_{SiOH} , es constante, lo que indicaría que los grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ no contribuirían al calor de inmersión y por lo tanto no están hidratados.

e.- Aumentan la temperatura crítica de nucleación, correspondiendo la máxima eficacia para la muestra con alrededor de 76% de metil-sililación, alcanzándose una temperatura aproximadamente de $-9,5 \pm 0,5$ °C.

iii.- La adsorción de agua sobre la superficie de las muestras de aerosil metil-sililado se produce sobre los grupos silanoles ($-\text{SiO}$)

iv.- El agua adsorbida sobre los grupos $-\text{SiOH}$ facilita la adsorción de más moléculas de agua y la capa adsorbida se extiende hasta alcanzar los grupos hidrófobos metil-sililados los que promoverían la transición agua a hielo.

v.- El modelo propuesto en esta tesis es concordante con el postulado por Frank H.S. y Evans M.W.¹ y Zettlemyer A.C.^{16,34}, de don de se desprende la real importancia que tendrían los sitios hidrofílicos presentes en una red hidrofóbica para actuar como centros de nucleación.

vi.- El objetivo de esta Tesis -el que se menciona en la parte pertinente-, se ha logrado. Eso no quiere decir que se ha extraído toda la información posible de los resultados experimentales ni que estos se han acabado, por el contrario, cada nuevo aporte el tema abre nuevos desafíos y nos permite darnos cuenta cuan inmensa es su posibilidad de estudio. Por último, me alienta el hecho de haber hecho un ínfimo aporte (si es que se puede llamar así), a la búsqueda de la solución del problema, pero más aún, el hecho de abrir nuevas vías hacia la solución, pienso que ya es algo y eso me inquieta y a la vez me satisface.

vii.- El valor de ésta Tesis, resumido en la tabla V, es esencialmente experimental. Se han logrado correlacionar para un mismo tipo de sistemas, una serie de experimentos usualmente diseminados, en literatura. Esto permite y sugiere un estudio futuro, donde en base a estos datos, se planteen modelos explicativos más cuantitativos que los planteos cualitativos que se encuentran actualmente en literatura hasta la fecha -modelo de Zettemoyer A.C.^{16,34} y de Frank H.S. y Evans M.W.¹ -. Esos aspectos deberían ser la continuación del trabajo de ésta Tesis.

5

REFERENCIAS

- 1 .- Frank H.S. and Evans M.W., J. Chem. Phys. 13, 507 (1945).

- 2.- Battan, Lous J., "Cloud Physics and Cloud Seeding",
Doubleday and Co. Inc., Garden City, New York (1962).

- 3.- Fletcher, N.H. "The Physics of Rainclouds".
Cambridge at the University Press 1962.

- 4.- Schaefer, V.J., Chem. Rev., 44, 291 (1949).

- 5.- Becker R. and Döring W., Ann. Phys., 24, 719 (1935).

- 6.- Becker R., Ann. Phys., 32, 128 (1938).

- 7.- Mason B.J. and Van der Heuvel A.P., Proc. Phys. Soc.,
74, 744 (1959).

- 8.- Davies J.T., and Rideal E.R., Interfacial Phenomena
Academic Press. New York and London. 1963.

- 9.- Adamson A.W., "Physical Chemistry of Surfaces".
Wiley - Interscience P. 3rd ed. 1976.

- 10.- Mason, B.J., "The Physics of Clouds".
Clarendon Press-Oxford 1957.

- 11.- Schaefer, V.J., Science, 104, 457 (1946).

- 12.- Vonnegut B., Appl. Phys., 18, 593 (1947).

- 13.- Schaefer V.J., Ind. Eng. Chem., 44, 1300 (1952).

- 14.- Bartell F.E. and Zuidema H.H., J. A. Chem. Soc., 58,
1449, (1936).

- 15.- Good R. J. and Atromberg R.R. "Surface and Colloid Science", Plenum Press. New York and London, 1979.
- 16.- Zettlemyer A.C., J. Colloid and Interface Sci., 28, 343 (1968).
- 17.- Zettlemyer A.C., Tcheurekdjian N, and Hosler C.L., Z. Angew Math. Phys, 14, 496 (1963).
- 18.- Nemethy G. and Scheraga H.A., J. Phys. Chem. 36, 3401 (1962); *ibid.* 36, 3382 (1962)
- 19.- Degussa, Notas Técnicas.
- 20.- Alzamora L., Contreras A. And Cortés J., J. Colloid and Interface Sci., 50, 503 (1975).
- 21.- Laskowski J. and Kitchener J.A., J. Colloid and Interface Sci., 29, 670 (1969).

- 22.- Brunauer S., "The adsorption of Gases and Vapours",
Clarendon Press, Oxford, 1945.
- 23.- Handbook de Química y Física, Thirty-Ninth Edition, 1957.
- 24.- Tablas auxiliares, E. Merck., 1978.
- 25.- Brunauer. S., Emmett B.H. and Teller E. J. Am. Chem. Soc.,
60, 309 (1938).
- 26.- Bryant G.W., Hallett J. and Mason B.J., J. Phys. Chem.
Solids, 12, 189 (1959).
- 27.- Rowland S.C., Layton R.G. and Smith D.R., J. Atmos. Sci.,
21, 698 (1964).
- 28.- Rabeckai, T., Físico-Química de Superficies.
Instituto de Química, Universidad de Sao Paulo, Brasil,
1979.

- 29.- La Mer V.K., Ind. Eng. Chem., 44, 1270, (1951).
- 30.- Markrides A.C. and Hackerman N., J. Phys. Chem., 63, 594, (1959).
- 31.- Mason B.J., Contemporary Phys., 4, 27 (1962).
- 32.- Tcheurekdjian N, Zettlemyer A.C. and Chessick., J. Phys. Chem., 68, 773 (1964).
- 33.- Hackerman N. and Hall A.C., J. Phys. Chem 62, 1212 (1958).
- 34.- Zettlemyer A.C. and Mc Cafferty E., Croat. Chem. acta 45, 173, (1973).
- 35.- Koutsky J. A., Walton A.G. and Baer. E., Surface Science 3, 165 (1965).

36.- Harkins W.D. and Jura G. J. Am. Chem. Soc., 16,
1366 (1944).

37.- Fowkes F.M., Ind. Eng. Chem., 56, 40 (1964).

38.- Blake T.D. and Wade W.H., J. Phys. Chem., 75,
1887 (1971).