

7
24.



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**DISPERSION SOLIDO - LIQUIDO.
HIDROXIDO DE MAGNESIO EN AGUA.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A:

JUAN JOSE ALMARAZ HERNANDEZ



MEXICO, D.F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. GARFIAS AYALA FRANCISCO JAVIER.

VOCAL: Prof. GRACIA FADRIQUE JESUS.

SECRETARIO: Prof. CASTRO ACUÑA CARLOS MAURICIO.

1er. SUPLENTE: Prof. AMENEYRO FLORES BERTHA LILIA.

2do. SUPLENTE: Prof. GARCÍA CHARRETON ALMA ROSA.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR:



Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUSTENTANTE:



Juan José Almaraz Hernández.

A MIS PADRES

**Con infinito amor, admiración y respeto
les dedico este trabajo que sólo es una muy
pequeña muestra de mi agradecimiento por
haber recibido su apoyo, confianza, cariño,
comprensión y sobre todo una inmensa paciencia.
Mil gracias ya que definitivamente sin ustedes
no hubiese logrado esta meta**

LOS AMO

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de manera muy especial al Dr. Jesús Gracia F. por haberme permitido formar parte de su grupo de trabajo así como de haber tenido la suficiente paciencia para lograr la culminación de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

ÍNDICE

	Pag
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: GENERALIDADES DEL HIDRÓXIDO DE MAGNESIO	
1.1 Origen del Hidróxido de Magnesio.	1
1.2 Propiedades del Hidróxido de Magnesio.	2
1.3 Consideraciones Ambientales.	3
CAPÍTULO 2: DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO	
2.1 Fundamentos teóricos de una dispersión sólido-líquido.	6
2.2 Interacciones interpartículas.	7
2.3 Preparación de una dispersión sólido-líquido.	12
2.4 Estabilización de una dispersión sólido-líquido.	13
2.4.1 Estabilización electrostática (Doble capa).	13
2.4.2 Estabilización estérica.	14
2.4.3 Estabilización combinada (Electrostática-estérica).	14
2.5 Dimensión de las fuerzas de tensión superficial.	17
2.6 Formación de partículas en suspensión por el proceso de condensación.	19
2.7 Dispersión de polvos.	22
2.8 Mojado de polvos.	23
2.8.1 Adhesión.	23
2.8.2 Cohesión.	24

	Pag:	
2.9	Los mecanismos de dispersión.	25
2.10	Estructura de la interfase sólido-líquido y la doble capa eléctrica.	28
2.11	Estabilidad de las dispersiones sólido-líquido.	29
2.12	Teoría DLVO (Repulsión por la doble capa eléctrica).	30
2.13	Adsorción de los tensoactivos en la interfase sólido-líquido.	32
2.14	Ecuación de estado superficial e isothermas de adsorción.	37
2.15	Sistemas.	38
2.15.1	Tensoactivos.	38
2.15.2	Clasificación de tensoactivos.	43
2.15.3	Disminución de la tensión superficial por adición de tensoactivos.	47
2.15.4	Sólidos.	49
2.16	Medición de la Adsorción.	50
2.17	Interacciones involucradas en la Adsorción de tensoactivos.	50
2.17.1	Interacciones eléctricas.	51
2.17.2	Interacciones específicas.	53
2.18	La Reología de Dispersiones Coloidales.	54
2.19	Velocidad de Sedimentación.	55

CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1	Medición de la Tensión Superficial del líquido.	59
3.2	Medición de la viscosidad.	65

	Pag.
CAPÍTULO 4: RESULTADOS	68
CAPÍTULO 5: ANÁLISIS DE RESULTADOS	94
CONCLUSIONES	98
NOMENCLATURA	100
BIBLIOGRAFÍA	102

INTRODUCCIÓN.

Uno de los problemas que con más frecuencia enfrentan las industrias, es el de los efluentes ácidos que resultan de diferentes procesos y por ello el uso de neutralizantes tiene un gran auge debido a que se evita el tratamiento de los efluentes y se facilita el manejo y desecho de tales residuos.

El hidróxido de magnesio es uno de los materiales con más bondades en la elaboración de los neutralizantes, sin embargo, su baja solubilidad en agua ocasiona que sedimente de manera rápida y adquiera una compactación tal que dificulte el manejo de este producto. El presente trabajo está enfocado a realizar una suspensión de hidróxido de magnesio en agua la cual debe ser estable y homogénea, para lograr este fin dicho trabajo estará dividido de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se presentan las características generales del hidróxido de magnesio haciendo mención especial de sus propiedades así como de las consideraciones ambientales del material.

El capítulo 2 contiene los fundamentos teóricos de los fenómenos superficiales en que se fundamenta la elaboración de una dispersión así como una descripción general de una dispersión sólido-líquido.

En el capítulo 3 se presenta el desarrollo experimental que se realizó así como el manejo de los diferentes equipos utilizados durante el experimento.

En el capítulo 4 se exponen los resultados obtenidos durante la experimentación.

El capítulo 5 contiene el análisis de los resultados y se finaliza con las conclusiones y bibliografía.

CAPITULO 1

GENERALIDADES DEL HIDRÓXIDO DE MAGNESIO

1.1 ORIGEN DEL HIDRÓXIDO DE MAGNESIO.

El magnesio se encuentra en la naturaleza, principalmente en forma de carbonatos, sulfatos insolubles y como silicatos.

El hidróxido de magnesio se encuentra en la naturaleza cristalizado en forma de tablas ditriangulares, con un contenido de hierro entre 1.2 y 5.6 %. De las soluciones de sales magnésicas, el hidróxido de magnesio se separa en medio alcalino en forma de un precipitado voluminoso que retiene una gran cantidad de agua: cuando es desecado a 100 °C queda reducido a una masa compacta, semitransparente y frágil cuya composición corresponde a la fórmula $Mg(OH)_2$.

El hidróxido de magnesio es producido en gran escala, ya sea por electrólisis ó por reducción silicotérmica; a nivel industrial se obtiene de las aguas madres resultantes de la fabricación de la potasa y de la elaboración de las salinas que son precipitadas con un álcali ó con una solución de cal en agua la cual tiene una consistencia lechosa.

La solubilidad del hidróxido de magnesio en el agua es muy pequeña; En el caso en que este se encuentre en presencia de sales, la solubilidad aumenta notablemente; en las soluciones de sales amónicas se disuelve de una manera rápida y completa.

El hidróxido de magnesio es una base suave, la cual como una suspensión acuosa (leche de magnesia) es ampliamente usada como un antiácido digestivo. Es de notarse que aunque sea suave, el hidróxido de magnesio neutralizará 1.37 veces más ácido que el hidróxido de sodio y 2.85 veces más que el $NaHCO_3$; por otro lado, apesar de que el hidróxido de calcio, que es más barato, se prefiere el uso del hidróxido de magnesio debido a que su solubilidad en agua es mayor.

1.2 PROPIEDADES DEL HIDRÓXIDO DE MAGNESIO.

El hidróxido de magnesio se encuentra disponible en el mercado como una mezcla acuosa blanca (55-60 % $Mg(OH)_2$) de partículas de aglomerado, las cuales presentan una densidad de bulto de aproximadamente 1.5 Kg/L; una distribución de tamaño de partícula de 0.6-10.0 micras; y la viscosidad tixotrópica de la mezcla acuosa tiene gran similitud con la de la pintura látex. A temperatura ambiente, la solubilidad del hidróxido de magnesio es muy pequeña (0.0009 g/100 ml H_2O a 18 °C) y decrece cuando se incrementa la temperatura (0.0004 g/100 ml H_2O a 100°C)⁽⁹⁾. El estudio con rayos x muestra una estructura en la cual los átomos de Mg y O están arreglados en planos horizontales que forman patrones hexagonales. Estos planos horizontales están agrupados en juegos de tres, y el plano central contiene los átomos de Mg mientras los de O están colocados en los planos de arriba y de abajo. Estos grupos de tres planos de estructura están muy espaciados unos de otros.⁽⁹⁾

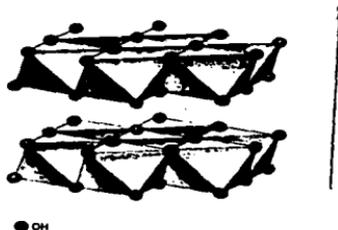


Figura 1 Estructura del hidróxido de magnesio⁽⁹⁾

Las propiedades alcalinas del hidróxido de magnesio, hacen de este, un producto con muchas ventajas técnico-económicas, principalmente en el tratamiento de aguas residuales ácidas. El hidróxido de magnesio es un producto de baja toxicidad siendo además un elemento común en el planeta. En la neutralización de un efluente ácido, el hidróxido de magnesio se disocia lentamente debido a su baja solubilidad en el agua. Sólo un número limitado de iones hidroxilo se disuelve inicialmente y, una vez que han hecho la función de neutralizado, promueven la solubilización de nuevos iones para continuar así el proceso completo de neutralización.

1.3 CONSIDERACIONES AMBIENTALES.

El hidróxido de magnesio es un producto que relativamente es de baja toxicidad y no presenta riesgos al medio ambiente.

Dentro de las posibilidades de riesgo que pueden ser causadas por el hidróxido de magnesio se mencionan las siguientes: en dosis sencillas, es de baja toxicidad oral. No hay probabilidad de que cause problemas por ingestión como resultado del uso o manejo industrial del producto. La ingestión deliberada de grandes cantidades de este material puede causar calambres abdominales y diarrea. Con lo que respecta al contacto con los ojos, la experiencia adquirida con los datos arrojados por los exámenes hechos con humanos y animales indican que el hidróxido de magnesio es capaz de causar, desde una suave, hasta una moderada irritación, con una posible lesión transitoria de la cornea. Al tener contacto con la piel este material es capaz de causar, a lo mucho, sólo una pequeña irritación. No se absorbe a través de la piel en cantidades tóxicas, de esta manera no representa riesgos significativos. De manera general el tener contacto con la piel sólo causará un poco de resequedad.

Ciertas neblinas o polvos de hidróxido de magnesio presentes en el medio, al ser inhaladas, pueden causar irritación en las fosas nasales, siendo esta sólo una pequeña probabilidad de que se presenten lesiones orgánicas, debido al bajo grado de riesgo, no se requieren precauciones especiales en el uso ó manejo del hidróxido de magnesio a nivel industrial. A pesar de esto, un cuidado razonable en el manejo de este material debe practicarse con el fin de evitar el contacto con el cuerpo, así como evitar que los polvos de este producto estén presentes en el ambiente, minimizando así las posibilidades de riesgo que este producto pueda causar a la salud o al medio ambiente.

Aunque el hidróxido de magnesio tiene grandes ventajas sobre otros neutralizantes cuenta con el problema de tener una baja solubilidad en agua, lo que provoca que su dispersión en agua tenga un tiempo de vida corto. Este problema es grave, ya que la dispersión tiende a sedimentar, con lo que alcanza una compactación tal que ocasiona dificultades al manejarlo y transportarlo.

Esta situación da origen a este trabajo de tesis, el cual como se mencionó anteriormente, tiene la finalidad de crear una ruta adecuada para lograr la estabilización de la dispersión del hidróxido de magnesio en agua.

Una dispersión es el resultado de romper un sólido en partículas elementales de ciertas dimensiones, que justamente dejan de ser visibles en el microscopio óptico ordinario. Estas pequeñas partículas así formadas quedan en dispersión en el medio el cual rodea a la partícula. Las partículas constituyen la fase dispersa y el medio recibe el nombre de medio de dispersión. Se dice que estas partículas están en estado coloidal, que es el estado que toda clase de materia puede tomar cuando está finamente dividida y se dispersa en un medio que conserva su entidad como partícula. Las suspensiones (dispersión sólido-líquido) acuosas y no acuosas se encuentran frecuentemente en la industria; por ejemplo son usadas en pinturas,

colorantes, pigmentos, tinta para imprimir, adhesivos, cosméticos, detergentes, cerámica, en formulaciones farmacéuticas, pesticidas, etc. Existen muchos métodos los cuales son utilizados en la preparación de estas dispersiones, cada método produce partículas con diferentes dimensiones y el método ideal dependerá de la aplicación que se le de a la dispersión. En el capítulo siguiente se presenta en mayor detalle el tema de las dispersiones sólido-líquido.

CAPITULO 2

DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE UNA DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

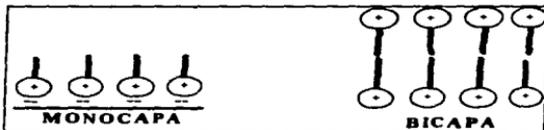
Existen dos procedimientos para la preparación de suspensiones: a).-método de condensación y b).- método de dispersión. En ambos procedimientos es esencial tener un buen control de la región interfacial para llegar a la dispersión deseada. La nucleación y crecimiento de partículas pueden controlarse mediante la adición de un tercer componente el cual se conoce como estabilizador.

El conocimiento de la estructura de la región interfacial es un factor importante para entender la estabilidad/floculación de las dispersiones sólido-líquido. El caso más simple a considerar es aquél en donde la separación de cargas ocurre en la formación de una doble capa eléctrica. De manera general, en la mayoría de los sistemas prácticos la región interfacial es modificada por la adición de tensoactivos.

La separación de cargas puede ocurrir por tres diferentes mecanismos:

- Por disociación de grupos iónicos
- Adsorción de iones en la red cristalina del material.
- Sustitución isomórfica.

Como resultado de una separación de cargas se establece una doble capa eléctrica:



Tensoactivo catiónico en una superficie negativa

2.2 INTERACCIONES INTERPARTÍCULAS.

Es conveniente hacer la distinción entre tres tipos principales de fuerzas de interacción: doble capa, estéricas y de Van der Waals. El primer tipo de interacción (doble capa) ocurre cuando las partículas que contienen carga eléctrica superficial y se encuentran sumergidas en un medio que también está eléctricamente cargado. Cuando la doble capa contiene cargas del mismo signo la interacción es repulsiva y es atractiva si la doble capa de la suspensión cuenta con cargas opuestas.

El segundo tipo (estérica), ocurre cuando las partículas contienen capas adsorbidas de tensoactivo o macromoléculas. El espesor de una capa adsorbida puede definirse en términos de la configuración del tensoactivo ó macromolécula.

El tercer tipo de interacción es la atracción de Van der Waals. Los tipos principales de atracción entre átomos o moléculas son: dipolo-dipolo (Keesom), dipolo-dipolo inducido (Debye) e interacciones de dispersión (London), que están basadas en fluctuaciones en la distribución de la densidad electrónica. La atracción en la dispersión de London es particularmente importante para partículas coloidales.

Para adquirir un control total sobre las propiedades de las suspensiones, es esencial considerar los puntos que se mencionan a continuación.

La agregación es resultado de la atracción de Van der Waals que ocurre entre las partículas. Tales fuerzas son universales y de esta manera operan en todos los sistemas dispersos. Usualmente, la agregación se produce debido a la presencia de una concentración suficiente de electrolito. De forma general, esta atracción de Van der Waals no es el único mecanismo por el cual ocurre la agregación. Existen otras fuerzas que también son responsables de la agregación, por ejemplo, la atracción

electrostática (con partículas de carga opuesta), neutralización de carga y agotamiento por floculación.

La magnitud de las fuerzas involucradas en la producción de una estructura de agregación depende claramente de la naturaleza de la fuerza, así como de las condiciones y la naturaleza del sistema. Por ejemplo, la agregación producida por la adición de electrolitos, resulta en fuerzas como aquellas que están representadas por el mínimo mostrado en la figura 2.1. La magnitud de dicho mínimo depende de qué tan cerca se ponen en contacto las partículas así como de la magnitud de las fuerzas de Van der Waals, las cuales dependen de la naturaleza del sistema.

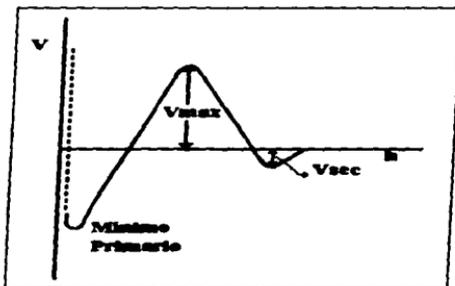


Figura 2.1. Representación esquemática de la curva de energía vs distancia.

Por otro lado, la agregación producida por las fuerzas electrostáticas como por ejemplo la heterocoagulación, depende de la magnitud de las cargas opuestas presentes en la doble capa, las cuales, dependen de diversos parámetros como son la

carga superficial y la concentración del electrolito.

Otro ejemplo de esta situación ocurre cuando el puenteo producido por polimeros aniónicos involucra enlaces elásticos los cuales pueden ser sumamente fuertes dependiendo del número de puntos de unión y de la fuerza con que están unidos dichos puntos. Nuevamente, la magnitud de las fuerzas de enlace que se obtienen dependen de la naturaleza del sistema.

La agregación producida por la neutralización de cargas con polielectrólitos, comúnmente involucra fuerzas que son del mismo orden de magnitud que aquellas producidas por coagulación electrolítica; sin embargo, en la mayoría de los casos, particularmente cuando se utilizan polielectrólitos de alto peso molecular, la agregación ocurre como resultado de la neutralización de cargas y del puenteo, produciéndose así una gran fuerza de enlace. La magnitud de las fuerzas de enlace involucradas en el "puenteo líquido" (otro fenómeno por el cual la agregación se produce por adición de un líquido inmisible que puentea las partículas de la superficie) depende de las fuerzas superficiales involucradas cuando un líquido se esprea sobre la superficie de un sólido.

La manera en que ocurre un proceso de agregación en una suspensión depende en gran medida del mecanismo de agregación, la concentración del número de partícula, el tamaño y aspecto de la misma, así como de otras condiciones encontradas tales como : la fluctuación de la temperatura, condiciones de agitación y el orden de adición de los ingredientes. Desafortunadamente es difícil tener continuidad a lo largo de los diferentes eventos que ocurren, particularmente en un sistema concentrado, el cual requiere de técnicas especiales con las que la evolución del proceso de agregación puede seguirse durante cortos periodos de tiempo. Sin

embargo, la evolución de la estructura puede seguirse durante intervalos de tiempo prácticos mediante muestreo, congelamiento rápido de la estructura por velocidades de enfriamiento muy altas para mantener la estructura, e investigaciones utilizando un microscopio de transmisión electrónica o un rastreador⁽¹⁶⁾.

Quizá en ciertos casos sea posible hacer una predicción sobre la manera en la que una estructura de agregación se formará, dependiendo de la fuerza involucrada. Por ejemplo, las estructuras formadas como resultado de una profunda atracción, podrían formarse de una manera aleatoria. Esto se debe a que las partículas se organizarán en forma de varillas tan rápido como se presente una buena atracción, con la subsecuente evolución hacia un sistema altamente desordenado. De manera clara, la evolución de tal estructura dependerá de parámetros tales como: el tamaño, forma de la partícula y del mecanismo de agitación que se le aplique al sistema.

Existen varios tipos de estructuras de agregación; dichas estructuras se forman dependiendo de la naturaleza del sistema y de las fuerzas involucradas. Esto puede incluir el tipo de cadena, grumos compactos ó estructuras sueltas abiertas. Los agregados en forma de cadena pueden formarse de varios grados⁽¹⁶⁾, los cuales forman estructuras tridimensionales que se asemejan a la estructura de un gel. Alternativamente, las partículas pueden arreglarse como grupos compactos, mismos que varían en tamaño. Un caso adicional es cuando la estructura formada es abierta con una porosidad considerable. Como se mencionó anteriormente este es el caso en donde la estructura se forma como resultado de la presencia de un mínimo (tal como se muestra en la figura 2.1).

Una estructura abierta puede formarse sin el contacto cercano entre partículas. Las partículas en este tipo de estructuras se atraen entre si con cierta

distancia de separación particular entre ellas. Esta estructura también es relativamente desordenada y por lo tanto posee una porosidad considerable.

Las propiedades mecánicas de la estructura agregada están determinadas por la forma en la que las partículas se ordenan dentro de un agregado, así como por la naturaleza y magnitud de las fuerzas de enlace involucradas. Por ejemplo, las estructuras que están altamente desordenadas con una porosidad significativa, no se rompen completamente bajo las fuerzas cortantes normales involucradas en la práctica; dichas estructuras son usualmente rotas en pequeñas unidades de agregados. Por otro lado, los agregados formados por el puenteo de polímeros son generalmente más fuertes que aquellos formados por coagulación con electrolitos simples. Las partículas se mantienen juntas debido a enlaces elásticos y no solamente debido a las débiles fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, muchos flóculos se rompen por un esfuerzo cortante el cual está por encima de un valor crítico, pero los flóculos no regresan a su tamaño original cuando el esfuerzo cortante se relaja. Claramente las propiedades mecánicas de dicha suspensión están determinadas por las fuerzas elásticas entre las partículas de polímeros puenteados y la fuerza de los enlaces formados.

Una condición interesante se presenta debido al puenteo líquido. En este caso, se forman grupos muy estrechos; éstos usualmente son fuertes y pueden por lo tanto soportar presiones considerables antes de romperse. Nuevamente las propiedades mecánicas de dichos sistemas serán diferentes que las de aquellos que se obtienen por adición de electrolitos ó por el puenteo de polímeros.

La cuestión de reversibilidad contra irreversibilidad de la estructura agregada depende de las fuerzas aplicadas así como de la duración del experimento. Si por ejemplo, la magnitud de la fuerza cortante aplicada es similar a la de las fuerzas de

interacción entre las partículas, se dice que el agregado puede romperse completamente al aplicársele dicha fuerza. Para remover esta fuerza, la dispersión puede revertirse a su estructura original y formar nuevas unidades agregadas. En el primer caso, el sistema es usualmente considerado reversible y tixotrópico. Sin embargo en el segundo caso, el sistema se considera reversible al corte, pero irreversible a la fuerza removida. De esta manera pueden distinguirse varios tipos de reversibilidad dependiendo de las condiciones (fluidos tixotrópicos y reopécticos). Además, es importante especificar la duración dentro de la cual un sistema se revierte a su estado original después de haberle aplicado un esfuerzo cortante. Una estructura se considera irreversible cuando esta no puede romperse bajo las condiciones prácticas consideradas. Este es el caso de los sistemas coagulados; debe recordarse que bajo los efectos de energías considerables (radiación ultrasónica) dicha estructura coagulada puede romperse en sus unidades individuales, particularmente cuando dichas fuerzas se aplican directamente después de que se coagula el sistema. En muchos casos, con el envejecimiento, dichas estructuras pueden fortalecerse (debido a la remoción de las últimas capas de líquido entre las partículas), o incluso se aglutinan de tal manera que no puedan romperse por fuerzas mecánicas normales.

2.3 PREPARACIÓN DE DISPERSIONES SÓLIDO-LÍQUIDO

Las dispersiones de sólidos en líquidos tienen aplicación en una amplia variedad de industrias y se han utilizado extensamente en estudios científicos de fenómenos coloidales y propiedades de interés fundamental.

La preparación de una dispersión puede empezar por una solución homogénea seguida por una nucleación controlada y el crecimiento de partículas de tamaño deseado. Este crecimiento de las pequeñas unidades frecuentemente es referido como un proceso de condensación. Alternativamente, grandes partículas o agregados pueden ser molidos con tensoactivos y reducidos a determinados intervalos de tamaño seleccionados en un proceso de dispersión.

2.4 ESTABILIZACIÓN DE DISPERSIONES SÓLIDO-LÍQUIDO.

Las dispersiones coloidales pueden estabilizarse contra la floculación por repulsión electrostática, debido a iones adsorbidos en las partículas superficiales, por efectos estéricos ocasionados debido al polímero solvatado atacado por la partícula ó por la combinación de ambos efectos. El tamaño de partícula de una dispersión, su estabilidad de corte, viscosidad y su estabilidad para adicionar sales de polímeros, son propiedades que pueden afectarse por la naturaleza del mecanismo de estabilización.

2.4.1 ESTABILIZACIÓN ELECTROSTÁTICA. (DOBLE CAPA)

Las partículas pueden ser estabilizadas por las fuerzas electrostáticas que surgen como resultado de cada partícula existente rodeada por una capa superficial de grupos ionizados y la atmósfera difusa asociada de contraiones.

La doble capa ionizada puede proveerse por: a).- cadenas químicas de grupos ionizados ó b).- grupos ionizados físicamente adsorbidos. Los grupos químicamente enlazados se encuentran frecuentemente en polímeros en emulsión. Los grupos adsorbidos están usualmente presentes en la forma de tensoactivos y emulsificantes convencionales.

2.4.2 ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA.

Las dispersiones coloidales pueden ser estabilizadas en cualquier medio, acuoso o no acuoso, por solvatación polimérica ó por mitades oligoméricas adsorbidas en la partícula superficial. En términos simplistas, la capa adsorbida puede observarse como proveedor de una barrera alrededor de cada partícula, evitando así su acercamiento con cualquier otra partícula dentro de una distancia en la cual las atracciones de Van der Waals podrían causar floculación.

Para poder preparar una dispersión estable, se deben considerar ciertas condiciones, como son:

- a).- El medio debe ser un buen solvente.
- b).- La cobertura superficial debe ser completa y el estabilizador adsorbido debe ser firmemente atacado para resistir el desplazamiento bajo colisiones de corte inducido.
- c).- La profundidad de la barrera estérica debe ser suficiente para prevenir floculación.

2.4.3 ESTABILIZACIÓN COMBINADA (ELECTROSTÁTICA Y ESTÉRICA)

Muchas dispersiones son estabilizadas por una combinación de carga y estabilización estérica. El termino estabilización electroestérica ha sido propuesto para tales sistemas*. Muchas dispersiones industriales y de ocurrencia natural caen dentro de esta categoría.

Las fuerzas en la interfase difieren de las fuerzas que se encuentran en cada una de las fases, razón por la cual se tiene una desigualdad que se debe a que las fuerzas interfaciales no están balanceadas. Esta distribución de fuerzas interfaciales reciben el nombre de efectos de tensión superficial. En la práctica, esos efectos a menudo son convenientemente modificados debido al arreglo de una concentración de ciertas moléculas (de aditivos tales como tensoactivos) en la interfase, en donde las moléculas tienen un arreglo en una dirección uniforme, ó dicho de otra manera estos arreglos imparten propiedades interfaciales óptimas.

En el principio, es conveniente considerar un líquido simple en un contenedor que está abierto a la atmósfera tal como se muestra en la figura 2.2. Una molécula sumergida dentro del líquido (molécula 2) es atraída de igual manera en todas direcciones por moléculas vecinas similares y por lo tanto está en un estado de equilibrio con sus alrededores.

* Ottewill, R.H. and Mathai, K.G. (1966) Trans. Faraday Soc. 62,759

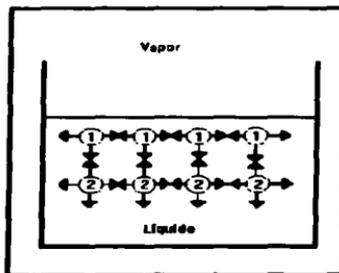


Figura 2.2 Fuerzas de atracción entre moléculas en un líquido.

Dicha tendencia a moverse en cualquier dirección dada, no es más probable que moverse en cualquier otra dirección. En cambio, una molécula que se encuentra en la superficie (molécula 1), es objeto de una distribución de fuerzas antisimétricas dado que las moléculas del líquido principal atraen a la molécula en una sola dirección. El efecto neto, es una fuerza desbalanceada que trata de arrastrar a las moléculas de la superficie hacia el cuerpo del líquido principal. Esta fuerza neta se manifiesta como la tensión superficial exhibida por una superficie líquida cuando está en contacto con otra superficie.

Una manifestación importante de esas fuerzas no balanceadas es el manejo de la tensión superficial para reducir el área superficial de un líquido en donde las moléculas serán llevadas de un estado superficial desbalanceado a un estado balanceado dentro del líquido. Termodinámicamente, esto corresponde al decremento de la energía libre del sistema, lo que significa que una reducción en el

área superficial toma lugar de manera espontánea. Es por esto que los líquidos tienden a disminuir su área superficial. Dado que una esfera encierra un volumen máximo para una superficie mínima, ésta es la geometría esencial hacia donde las fuerzas de tensión superficial continuamente tratan de formar un líquido, esto explica el porqué de la forma esférica que es asumida por las gotas de lluvia, burbujas de jabón, partículas de látex, ó gotas de un líquido suspendido en otro líquido incompatible. Por la misma razón una expansión de superficie de líquido tiende hacia una superficie plana lisa, más que a una superficie rugosa, dado que la rugosidad (una superficie arrugada ó contorneada) representa un exceso de superficie. Como resultado de esto, incita a reducir el área superficial.

La tensión superficial deriva su nombre de las fuerzas superficiales que son responsables de esta acción de encogimiento.

Aún cuando un sólido no puede ajustarse a que se le mida la tensión superficial, dado el hecho de no ser un fluido, éste está bajo una compulsión para traer sus moléculas superficiales dentro del mismo. En estas condiciones se asigna el nombre de valor de tensión superficial crítica.

2.5 DIMENSIÓN DE LAS FUERZAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL⁽¹⁵⁾.

La tensión superficial puede demostrarse experimentalmente y de manera clara mediante el uso de un armazón rectangular de alambre tal como se ilustra en la figura 2.3. El alambre recto de longitud L , (situado flojamente sobre el rectángulo de alambre y libre para moverse) se sujeta por el centro con un hilo, de manera que éste pueda jalarse a todo lo largo del armazón.

Este ensamble es sumergido en una solución de jabón a modo de formar una capa de la misma solución en toda la superficie del armazón. Una vez formada la película, el armazón se retira de la solución, en ese momento, el hilo se jala hasta que la película formada en el otro extremo se rompa; el jalón en el hilo es proporcional a la tensión superficial de la película.

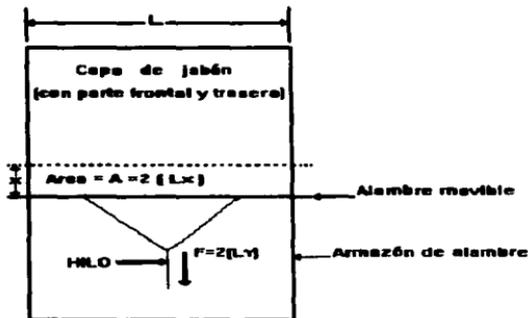


figura 2.3. Aparato para la demostración de la naturaleza de la tensión superficial.

Dado que la capa de jabón se adhiere al alambre, esta tiene dos superficies (una capa frontal y otra trasera), la fuerza de tensión superficial ejercida por la capa de jabón en el alambre (fig. 2. 3) es igual a $2L\sigma$, en donde σ es la tensión superficial de la capa de jabón. Por lo tanto:

$$F = 2L\sigma \quad (2.1)$$

El comportamiento de la capa de jabón en el alambre (bajo condiciones isotérmicas) claramente indica que: (a) la extensión de la superficie al jalar el hilo requiere de la intervención de un trabajo mecánico y (b) que el proceso es reversible (fuerzas de extensión y retracción son iguales). Para esto se asume que el trabajo consumido durante el estiramiento es guardado en la película durante su extensión. Esta energía guardada, la cual reside tanto en la capa frontal como en la capa trasera de la película, es llamada energía libre (termodinámicamente hablando) que es recuperable. En magnitud, esta energía libre guardada es igual al trabajo que se consume en el proceso de estiramiento. Esto es igual a la fuerza reversible aplicada ($F = 2L\sigma$) multiplicada por la distancia X a través de la cual actúa la fuerza.

$$W = F \cdot X = 2L\sigma X \quad (2.2)$$

Convencionalmente la tensión superficial es expresada en unidades de fuerza (dinas) por unidad de longitud (cm).

2.6 FORMACIÓN DE PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN POR EL PROCESO DE CONDENSACIÓN

La precipitación de las partículas es una posibilidad una vez que la solución se encuentra sobresaturada. El proceso por el cual toma lugar la nucleación depende de las partículas sembradas o de las que estén presentes en la superficie. lo que se conoce como nucleación heterogénea; cuando no hay impurezas puede ocurrir una nucleación homogénea espontánea.

La teoría de nucleación de dispersiones de sólidos en líquidos es derivada del tratamiento termodinámico clásico de la formación de gotitas de la fase vapor.

Pueden mencionarse 4 categorías de partículas cristalinas:

a).- Precipitados formados por las reacciones de iones de carga opuesta que están en equilibrio con iones en solución.



b).- Reacciones que involucran hidrólisis y condensación de iones, conduciendo a cambios irreversibles en los precipitados.

c).- Dispersión de metales y otros elementos.

d).- Cristalización de moléculas enlazadas covalentemente en soluciones acuosas o no acuosas sin cambio molecular (por ejemplo pigmentos orgánicos).

La precipitación de sales iónicas ocurre cuando el grado de sobresaturación es suficiente para iniciar la nucleación heterogénea.

La zona de nucleación también puede alcanzarse por la región de solubilidad iónica mediante el uso de una curva de solubilidad vs temperatura.

Los óxidos metálicos divididos de una manera adecuada tienen muchas aplicaciones tales como, pigmentos, catalizadores, artículos de relleno, etc. La formación de sales ó haluros por el proceso de hidrólisis bajo condiciones ácidas es compleja y gradualmente es influenciada por el pH así como por los aniones presentes en la solución.

Matijevic⁶ desarrolló métodos para la preparación de soles monodispersos de hidróxidos metálicos de cobre, cromo, aluminio, titanio, torio y estudió la velocidad de los pasos determinantes tanto para la nucleación como para el crecimiento. Los iones sulfato son particularmente efectivos en el puenteo con hidróxidos metálicos, y controlando la etapa de condensación por polimerización se incita a la formación de núcleos. Una vez que se formaron los núcleos, el crecimiento ocurre mediante la adición de especies de hidróxidos metálicos. El crecimiento puede tomar lugar durante varios días en la ausencia de una nueva nucleación⁽¹⁰⁾.

⁶Matijevic, E., Duhak, M. and Memon, L. (1977). J. Coll. Interface Sci. 61. 302

Una característica de las partículas producidas en los estudios de Matijevic es la facilidad con la cuál la carga de las partículas puede cambiar tanto de magnitud como de signo con el simple hecho de variar el pH.

Estas preparaciones de soles monodispersos generalmente son desarrolladas a bajas concentraciones. Para aplicaciones industriales se requiere de altas concentraciones y la monodispersidad usualmente no es necesaria.

Para preparar soles monodispersos, Stöber⁸ empleó la hidrólisis de ésteres de tetrasilicato en alcohol con amoníaco como catalizador . En la primera etapa del proceso el éster es hidrolizado a ácido silícico, que precipita para formar núcleos en los que ocurre el crecimiento. La reacción de hidrólisis es relativamente rápida con silicato tetraetilico con el resultado de que no pueden prepararse partículas de gran tamaño⁽¹⁶⁾.

Los soles de oro en sus diferentes formas, han sido conocidos por varios cientos de años; los soles de plata están dentro de los primeros coloides sintéticos siendo estos gradualmente generados en procesos fotográficos. Otras dispersiones de metales han sido usadas como catalizadores los cuales frecuentemente están soportados en substratos óxidos; dispersiones de finas partículas de grafito y carbón amorfo han sido ampliamente empleadas en estudios básicos de la ciencia de los coloides.

Los soles metálicos pueden prepararse por una gran variedad de métodos, los cuales proporcionan diferentes grados de pureza y monodispersidad. En la preparación de los soles metálicos acuosos de tamaño de partícula y composición controlada, el método más usado es la reducción de sales metálicas.

⁸Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E. (1968) J. Coll. Interface Sci. 26, 62.

Los químicos orgánicos empleados particularmente en pigmentos, industrias farmacéuticas y de pesticidas, se producen generalmente por la precipitación de soluciones. En general, una dispersión estable no se forma en la primera etapa, el producto es filtrado y procesado por secado ó por molienda a manera de formar polvos con el intervalo de tamaño de partícula, forma del cristal y propiedades superficiales deseadas.

2.7 DISPERSIÓN DE POLVOS.

Muchos materiales tales como pigmentos y arcillas se encuentran disponibles en la forma de polvos finos y se utilizan métodos de dispersión para la preparación de suspensiones de tales materiales. Las suspensiones preparadas por métodos de dispersión, tienen usualmente amplias distribuciones con lo que respecta al tamaño de partícula, y en muchos de los casos el promedio de tamaño de partícula está por arriba del intervalo de los coloides.

Como siempre, en la dispersión de sustancias cristalinas duras tales como el bióxido de titanio, se cuenta con la posibilidad de molerlo hasta el tamaño de partícula primario (0.2-0.3 μm para el bióxido de titanio), dejando algunos agregados relativamente grandes. Con cristales suaves, la prolongada molienda puede ocasionar fragmentos de finas partículas ó alternativamente puede causar compactación y consolidación de los aglomerados.

En la preparación de una dispersión de polvos en un líquido, el sólido primeramente es mojado por el líquido, posteriormente se le aplica trabajo mecánico para romper aglomerados, agregados ó para dividir las partículas en orden, a modo

de reducir el tamaño de la misma, finalmente, las partículas deben ser estabilizadas en contra de la floculación.

2.8 MOJADO DE POLVOS.

En este trabajo, los fenómenos de adhesión, cohesión, penetración y esparcido serán considerados como diferentes situaciones de mojado.

2.8.1 ADHESIÓN:

Adhesión se refiere a la situación de mojado en donde las superficies son puestas en contacto superficie a superficie. Las condiciones que aplican en el mojado adhesivo son gráficamente ilustradas en la figura 2.4 en donde un sólido irregular de superficie rugosa es puesto en contacto con un líquido suave de superficie lisa. El modelo en el proceso de adhesión considera que estará en términos de las energías libres de superficie residentes en las superficies e interfaces antes y después de que las superficies líquida y sólida se pongan en contacto. Para simplificar el análisis, la derivación estará basada en una área geométrica suave de 1.00 cm^2

Antes que el contacto adhesivo sea hecho, la energía libre residente en el área superficial suave de 1.00 cm^2 del líquido es G_L (cuando la tensión superficial del líquido y su energía libre superficial específica son equivalentes). De manera general, la energía libre superficial del sólido de una superficie accidentada, correspondiente a la residente en el área contorneada bajo un área geométrica de 1.00 cm^2 , deberá ser modificada por el factor de rugosidad. De aquí la energía libre superficial en la superficie sólida es iG_s ⁽¹⁵⁾.

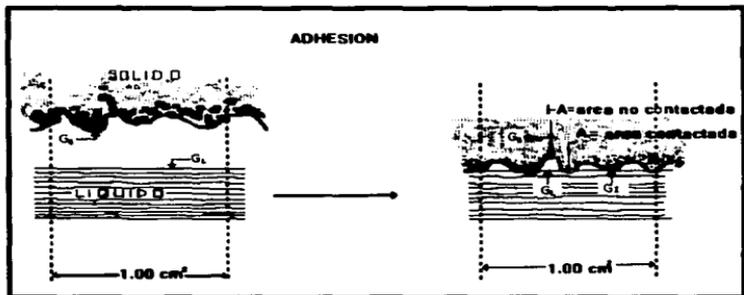


Figura 2.4. Cambios que ocurren durante la Adhesión de un líquido a un sólido.(contacto cara a cara)

Después de que el contacto adhesivo fue hecho, la situación se asemeja a la que se representa en la figura 2.4, en donde se ilustra la etapa final de mojado adhesivo. Debe notarse que el mojado puede ser incompleto, dejemos que el área que es exitosamente contactada sea A . Si no se hizo contacto, $A = 0$, si el contacto es incompleto $A = A$, y si se establece que el contacto es completo entonces $A = i$.

2.5.2 COHESIÓN.

El trabajo de cohesión WC se refiere al caso especial en donde 2 caras del mismo líquido se ponen en contacto una con la otra. Esto corresponde al decremento

en la energía libre que ocurre cuando las dos caras del líquido se ponen en contacto, se adhieren y neutralizan una a la otra (sus moléculas superficiales se convierten en moléculas de bulto). Bajo estas condiciones la pérdida de la energía libre es completa, y el gasto total de trabajo para una superficie geométrica de 1.00 cm^2 es igual a $2\sigma_L$.

$$W = 2\sigma_L \quad (2.3)$$

2.9 LOS MECANISMOS DE DISPERSIÓN

La deagregación y el mojado inicial de los polvos, generalmente reciben el nombre de pre-etapa, el siguiente paso es el mecanismo de rompimiento de los agregados mojados y por último la estabilización sin que las partículas se reagregen o floculen.

El rompimiento de los aglomerados puede darse mediante 4 procesos básicos:

- 1.-Por impacto
- 2.-Por corte
- 3.-Por cavitación
- 4.-Por extensión

Los equipos más comunes que se utilizan en la molienda se clasifican de acuerdo al proceso que esté involucrado.

En un molino que principalmente se basa en el impacto, se requiere esencialmente de una mezcla que presente una baja viscosidad.

En una típica molienda de dispersión-cinética se emplea un rotor ranurado el cual se opera a una alta velocidad.

El molino de bolas, de cama y arena son equipos ampliamente utilizados y, como su nombre lo dice, emplean una pulverización media de una variedad de tamaño y composición. Cuando el equipo es operado con una mezcla de baja viscosidad, el rompimiento por impacto puede ser el proceso principal, y la reducción del tamaño ocurre mediante la trituración de las partículas primarias en suspensión. En muchas de las aplicaciones esto no es muy deseable: la mezcla debe entonces ser relativamente concentrada y tener una viscosidad de varios poises. La molienda se da entonces principalmente mediante un proceso de trituración.

La reología óptima de una mezcla dispersa de molienda, depende del método de dispersión usado.

Cuando el polvo y el líquido son mezclados al inicio, se forma una pasta espesa; debido a que lo que continúa es el mojado, la pasta se mantiene espesa mientras el líquido es inmovilizado dentro de las partículas agregadas, pero como la dispersión rompe los agregados, la viscosidad decrece.

Si un buen dispersante se encuentra presente, la reología de la dispersión defloculada está cerca de la Newtoniana, pero como la dispersión continua, y el número de partículas se incrementa, el proceso de molienda (denominado millbase) puede incrementarse en viscosidad y eventualmente se convierte en dilatación. Si el dispersante no es efectivo, o la concentración de éste no es la suficiente, este sistema puede flocular, la mezcla exhibirá un alto valor de rendimiento y una molienda prolongada tendrá pequeños efectos. A pesar de que el dispersante sea eficiente y se encuentre en concentraciones adecuadas, puede ser posible que una buena dispersión no se lleve a cabo cuando el proceso de molienda (millbase) contenga mucho líquido, dando una muy baja viscosidad por la eficiencia de la molienda⁽¹⁶⁾.

Obviamente existe la necesidad de un método de estabilización con un correcto balance de polvo, líquido y dispersante a lo largo de todo el proceso. Un método simple utilizado exitosamente por muchos años, fue concebido por Daniel¹⁶ y Goldman (1946), y por Daniel (1966)¹⁷. Este está basado en la determinación visual de dos consistencias justamente reproducibles llamadas el "punto de mojado" (wet point WP) y el "punto de flujo" (flow point FP). El punto de mojado se determina amasando una cantidad fija de polvo con la cantidad justa de agua necesaria para formar una pasta espesa y coherente. El punto de flujo se determina por la adición de un líquido hasta que i) fluya o gotee de una espátula colocada en posición vertical, ii) haya una ausencia de arrastre del dilatante cuando la espátula es llevada rápidamente a través de la superficie de la pasta y, iii) cuando no se dejan crestas rígidas en la superficie cuando la espátula es pasada a través de la misma, la cual debe retomar ó recuperar inmediatamente su apariencia brillante. La diferencia entre el punto de mojado, el punto de flujo y el comportamiento de la pasta en la transición entre los dos puntos, da un indicio de la tendencia de la mezcla a convertirse en dilatante ó a exhibir floculación. Una desventaja de esta prueba es la ausencia de cualquier relación entre el trabajo aplicado a la muestra durante el experimento y el que experimentó durante la molienda actual, así como la posibilidad de una pérdida significativa de solvente en una pequeña escala del experimento. Se han hecho pruebas para superar esas deficiencias mediante la especificación de las condiciones del experimento¹⁸ o por la medición del trabajo suministrado a lo largo del proceso usando un plastógrafo de Brabender.¹⁹

¹⁶Daniel, F. K. and Goldman, P. 1946 Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 26.

¹⁷ Daniel, F. K. (1969) J. Paint Tech. 38, 50.

¹⁸ Jeffries, H.D. (1981), Int. Paint (1981), p. 432.

¹⁹ Fortan, F. K. (1969), ICI Ltd. unpublished Results.

2.10 ESTRUCTURA DE LA INTERFASE SÓLIDO-LÍQUIDO Y LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.

En esta sección se describirán las propiedades de la interfase entre sólidos y soluciones, haciendo énfasis en los aspectos electrónicos. Para poder entender de manera adecuada la estabilidad, reología y muchas otras propiedades de los sólidos dispersos en líquidos, es esencial tener una idea cuantitativa de la distribución de cargas y potenciales alrededor de las partículas.

Los aspectos eléctricos de la estructura interfacial sólido-líquido son particularmente relevantes, ya que bajo condiciones no comunes en la práctica, el alcance de la interacción eléctrica puede ser sustancial. Las fuerzas inducidas por la modificación de estructuras del solvente en las proximidades de la superficie, usualmente tienen un alcance muy corto y por lo tanto juegan un rol importante en la estabilidad sólo en situaciones exclusivas. Considerando cargas interfaciales, hay dos características básicas que juegan un papel central: la primera es que es mucho más común que el sólido lleve una carga a que no lo haga. Esto es debido a que la mayoría de las soluciones contienen muchas especies iónicas adsorbidas y/o que la mayoría de los sólidos llevan en su superficie varios grupos disociables. Se requiere de condiciones particulares para obtener una situación en donde la suma de todas las cargas positivas y negativas en la superficie sea igual a cero. La situación en donde D_0 , la densidad de carga, es igual a cero se denomina punto de carga cero (P.C.C.).

La segunda observación general es que las dispersiones sólido-líquido en su totalidad son eléctricamente neutras. En vista de la primera característica, la consecuencia es que en la mayoría de los casos en donde D_0 es diferente de cero,

debe haber alrededor de la partícula en solución una carga igual pero de signo opuesto $-D_0$, llamada la contracarga. La carga superficial y contracarga juntas forman la doble capa eléctrica. Electroneutralmente también tiene una consecuencia importante para el tratamiento termodinámico de la doble capa. Ellos (los aspectos de la estructura interfacial sol'liq. así como la observación de que en su totalidad son eléctricamente neutros), pueden ser siempre considerados como ambos, adsorción y/o desorción de electrolitos neutros. No hay necesidad de involucrar actividades iónicas individuales. Como siempre, cada actividad individual es necesaria si un modelo es desarrollado para la distribución de iones y potenciales en una doble capa.

Una gran variedad de procesos se ofrecen como base para cargar partículas suspendidas: preferencialmente la adsorción de ciertas especies iónicas, adsorción de polielectrolitos y sustitución isomórfica (por ejemplo, el remplazamiento de cationes dentro de la estructura cristalina de algunas arcillas minerales por cationes de baja valencia, sin cambio de estructura; esta sustitución presenta a la partícula en su totalidad negativa).

2.11 ESTABILIDAD DE LAS DISPERSIONES SÓLIDO-LÍQUIDO.

Las partículas coloidales dispersas en un medio continuo se encuentran en un constante movimiento Browniano. Durante estas variaciones perpetuas las partículas experimentan interacciones de varios tipos, cuya magnitud depende de manera importante de la distancia que existe entre las partículas. La combinación de las energías de interacción determina si las partículas permanecen separadas, entonces

la dispersión es estable en el sentido coloidal, ó adheridas , en cuyo caso ocurre la desestabilización (coagulación ó floculación). Se puede hacer distinción de cuatro diferentes tipos de interacciones:

- 1.-Repulsión ó atracción debida a la doble capa eléctrica.
- 2.-Atracción ó repulsión debida a las repulsiones de Van der Waals.
- 3.-Efectos estericos (debidos a polímeros adsorbidos).
- 4.-Fuerzas estructurales de corto alcance.

2.12 TEORÍA DLVO REPULSIÓN POR LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.

Cuando las partículas coloidales cargadas en una dispersión se aproximan entre sí, gradualmente se presenta una situación en la cual las dobles capa individuales no pueden desarrollarse libremente debido a que el espacio limitado no permite un completo decaimiento en el potencial. Restringiendo nuestras consideraciones a dos partículas que son idénticas en todos los aspectos, y asumiendo que las superficies son planas, la distribución del potencial en una distancia interparticular es esquemáticamente representada por la línea gruesa en la figura 2.5.

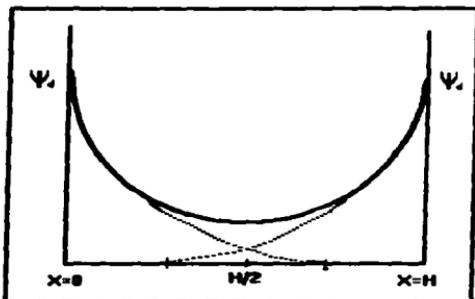


Figura 2.5 Distribución de potencial entre dos platos con idéntico o.H.p.

Note que Ψ_d es considerado para ser independiente de la distancia de la partícula. La curva punteada muestra el potencial como una función de la distancia x al plano exterior de Helmholtz, las partículas tienen una distancia infinita. El potencial $\Psi_{H/2}$ a la mitad de los dos platos no es cero, implicando que la primera integración de la ecuación Poisson-Boltzman tiene que hacerse con las siguientes condiciones a la frontera $\Psi = \Psi_{H/2}$ y $d\Psi/dx = 0$ en $x = H/2$, en vez de que $\Psi = 0$ y la $d\Psi/dx = 0$ en $x \rightarrow \infty$ como partículas aisladas. La segunda integración debe realizarse con las siguientes condiciones a la frontera $\Psi = \Psi_d$ en $x = 0$ y $\Psi = \Psi_{H/2}$ en $x = H/2$, y conduce a una integral elíptica de primer tipo.

Como es conocido en un sistema individual de un componente, los átomos ó moléculas siempre se atraen entre si en distancias cortas, propio de las fuerzas de

Van der Waals. Para cualquier naturaleza específica de la interacción y para distancias no muy largas de separación, la dependencia de la correspondiente energía G_s en la distancia de la partícula r en el vacío siempre es de la forma

$$G_s = -\beta_{11} \gamma^{-6} \quad (2.4)$$

β_{11} es una constante que hace referencia a partículas de material idéntico. El signo menos expresa que la atracción siempre va a lo largo con decremento de la energía libre.

Debido a que las partículas coloidales están esencialmente rodeadas de moléculas, la contribución individual tiene que ser compuesta. En este proceso, sólo las interacciones de London tienen que ser consideradas, ya que los conglomerados grandes no cuentan ni un con un momento dipolo neto ni con una polarización neta.

2.13 ADSORCIÓN DE TENSOACTIVOS EN LA INTERFASE SÓLIDO-LÍQUIDO^(1, 17).

Una de los principales objetivos de la química de superficies es determinar la cantidad de material que se adsorbe en la interfase y la comparación de las propiedades de superficie con las de bulto.

La ecuación de adsorción de Gibbs relaciona las concentraciones superficiales con las de bulto y con la tensión superficial. En los sistemas en donde se puede medir tanto σ como n_s , la ecuación de adsorción de Gibbs es útil para determinar parámetros como concentración superficial, área superficial, energía estándar de adsorción y otros parámetros termodinámicos de superficie. En conclusión esta ecuación es aplicable a cualquier tipo de interfase y describe los cambios en σ

(término superficial o tensión interfacial respectivamente para interfases líquido-vapor y líquido-líquido), la cantidad de Γ_i adsorbida y la actividad en la fase de bulto a_i .

A pesar de que la interfase posee un espesor de algunos diámetros moleculares, para fines de este trabajo se tomará en cuenta la convención de Gibbs, la cual establece a la interfase solamente como un plano geométrico de separación entre dos fases, y por lo tanto con volumen cero la siguiente ecuación

$$S^0 dT - V^0 dp + A d\sigma + \sum n_i^0 d\mu_i^0 = 0 \quad (2.5)$$

toma la forma:

$$S^0 dT + A d\sigma + \sum n_i^0 d\mu_i^0 = 0 \quad (2.6)$$

A temperatura constante:

$$A d\sigma + \sum n_i^0 d\mu_i^0 = 0 \quad (2.7)$$

Dividiendo por el área de la interfase se obtiene:

$$d\sigma + \sum \frac{n_i^0}{A} d\mu_i^0 = 0 \quad (2.8)$$

El término n_i^0/A representa la concentración superficial del componente i y se representa como Γ_i , entonces esta última expresión se escribe como:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i^0 \quad (2.9)$$

que es la expresión general de la ecuación de adsorción de Gibbs. Si consideramos un sistema binario, esta ecuación toma la forma:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_1 d\mu_1^0 + \Gamma_2 d\mu_2^0 \quad (2.10)$$

Si el componente 1 es el disolvente, la convención de Gibbs indica que $\Gamma_1 = 0$, y se puede expresar la adsorción relativa:

$$-d\sigma = \Gamma_2^{-1} d\mu_2^0 \quad (2.11)$$

pero además, por la termodinámica clásica se tiene que en la región de idealidad, el potencial químico de una especie en una mezcla en el seno de la disolución es:

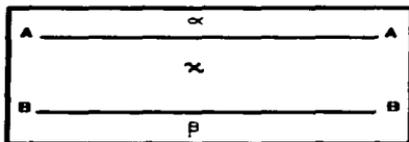
$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (2.12)$$

en donde μ_i° es un potencial químico estándar y a_i es su fracción mol. La cuantitatividad de σ es definida (para todo tipo de interfaces incluyendo la sólido-líquido) por:

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial \Omega} \right)_{T, V, n_i} \quad (2.13)$$

en donde A es la energía de Helmholtz del sistema, Ω el área interfacial, y T, V y n_i tienen su significado usual. Una razón por la cual la ecuación de Gibbs es muy provechosa es que relaciona la σ y Γ_i , en algunos sistemas (tales como son líquido-vapor y líquido-líquido) la tensión superficial puede ser medida de manera directa, debe considerarse que Γ_i es más difícil de medir; en otros sistemas (sólido-líquido) Γ_i puede ser medida de manera directa mientras que σ no lo es. Por lo tanto es posible determinar Γ_i para cambios en σ y viceversa.

La Γ_i puede ser definida de varias maneras pero aquí haremos referencia a Γ_i como concentración superficial.



Con referencia a la figura anterior, la superficie ó interfase entre dos bultos, fase α y β es la región χ entre los planos paralelos AA y BB. La única restricción en la posición de los planos es que α y β deben ser homogéneos por encima de AA y BB respectivamente, así que todos los cambios, por ejemplo, concentraciones entre α y β ocurren dentro de la superficie, es decir en la fase χ . Esta definición ubica un límite inferior más no un límite superior en el espesor de la interfase, pero nosotros estaremos interesados en aquellas cantidades que son invariables con respecto al espesor de χ . Obviamente, la interfase contiene cualquier molécula adsorbida. La concentración superficial de i (Γ_i), es simplemente el número de moléculas (moles o iones) de i por unidad de área de interfase. Aunque el valor de Γ_i en general dependerá de la elección del espesor de χ , la determinación experimental de la adsorción obviamente no lo es como será visto posteriormente.

Es conveniente introducir una o dos ideas haciendo referencia a un "aceite" más un sistema de agua que contiene un tensoactivo D. Esto se parece en algunos aspectos a un sistema que contiene un sólido adsorbente (en lugar del aceite) inmerso en una fase acuosa. Esto ya se ha demostrado⁶, para tales sistemas en donde el tensoactivo D es no iónico, ó 1-1-iónico en la presencia de un 1,1-electrolito

⁶Awyard, R. and Haydon, D. A. (1973). An Introduction to the Principles of Surface Chemistry. Cambridge University Press.

inerte que contiene un contraión en común con el tensioactivo, por tal motivo la ecuación de Gibbs puede ser escrita en la forma:

$$\Gamma_D = \frac{\left(\frac{-\partial\sigma}{\partial \ln m_D} \right)_T}{RT} \quad (2.14)$$

en donde m_D es la concentración del tensioactivo en solución. Para un tensioactivo iónico en ausencia de un electrolito inerte aparece un factor de 2 en el denominador ($2RT$). La variación típica de σ con el $\ln m_D$ es esquematizada en la figura 2.6.

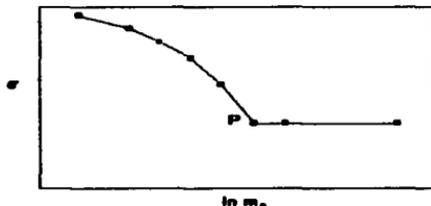


figura 2.6 Relación entre σ y $\ln m_D$

A bajos valores de m_D la curva (inclinación), y por lo tanto Γ_D , se incrementa con el aumento de m_D . A partir del punto P, σ se convierte en una constante, indicando que la concentración del tensioactivo monómero (actividad) es constante y el monómero ha alcanzado un límite de solubilidad. En este punto (CMC) muchos tensioactivos forman micelas infladas, ya sea en la fase aceite o en la fase agua dependiendo de las condiciones. En ausencia de una fase de aceite, cristales líquidos

pueden formar menos micelas, en tal caso la solución puede ser visiblemente turbia. Para σ constante (monómero activado), Γ_D también es constante, y corresponde a una monocapa saturada en la interfase, aunque la saturación superficial es usualmente llevada a cabo a concentraciones muy por debajo de la CMC.

Los tensoactivos en la interfase sólido-líquido también pueden lograr una máxima adsorción cerca de la CMC, aunque más allá de la monocapa frecuentemente se observa una adsorción. Valores de m_D en la CMC son muy bajos, estos valores generalmente son para tensoactivos iónicos.

2.14 ECUACIÓN DE ESTADO SUPERFICIAL E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Se define la presión superficial Π de una capa adsorbida como el decremento de σ causado por adsorción. El área disponible por molécula en la interfase

$$A = \left(\frac{1}{\Gamma_D}\right) \quad (2.15)$$

y Π son relacionadas a través de la ecuación de estado superficial la cual tiene la forma general:

$$\Pi = RTf(A) \quad (2.16)$$

La ecuación general de una isoterma de adsorción es:

$$a_D = RF'(\Gamma_D) \quad (2.17)$$

y ésta relaciona la actividad a_D de la fase de bulto (o generalmente concentración m_D) a Γ_D . La constante k contiene la energía libre estándar de adsorción del tensoactivo, y $\Delta_a \mu^0$, que será discutido posteriormente. Para un modelo supuesto del comportamiento de una capa, es posible derivar teóricamente una ecuación de estado

y una ecuación de isoterma; las dos están relacionadas por la ecuación de Gibbs. Para capas en interfaces líquidas σ es medible, Π se puede obtener con facilidad como una función de A . Esta es la manera más directa para comprobar una ecuación de estado. Por ejemplo, la ecuación de Volmer:

$$\Pi(A-A_0)=RT \quad (2.18)$$

Esta ecuación describe el comportamiento de algunos tensoactivos no iónicos en interfaces aceite agua. El modelo en que se basa el sistema anterior es el de una monocapa no localizada en el que las moléculas tienen una coárea A_0 , la cual es un indicio de la sección transversal del tensoactivo, y de su orientación.

2.15 SISTEMAS

2.15.1 TENSOACTIVOS

Si los átomos de una molécula cargados eléctricamente están arreglados de tal manera que sus cargas positivas y negativas estén en perfecto balance, exteriormente la molécula es eléctricamente neutra, es decir, es no polar. Si los átomos de la molécula están arreglados de tal manera que las cargas positiva y negativas no están perfectamente balanceadas, la molécula no es eléctricamente neutra y se dice que es polar.

Esta dualidad sugiere inmediatamente el diseño de moléculas con ambas características opuestas, es decir, moléculas que en uno de los extremos exhiban un comportamiento polar y en el otro un comportamiento no polar. Esto ha sido realizado, y tales moléculas con sus propiedades antagónicas, tienden a reunirse en

la interfase con el fin de satisfacer sus naturalezas opuestas. Estas moléculas duales han sido denominadas tensoactivos.

Los tensoactivos entonces, son agentes de actividad superficial que emigran a una interfase tal como la interfase liq/liq de una emulsión, la interfase liq / gas de una espuma ó la interfase liq / sol de una partícula sólida. Aquí, ellos alteran las propiedades interfaciales, esto es, ellos exhiben ambas características, la polar y la no polar, estos tensoactivos son denominados anfipáticos.

La interfase es una zona de alta energía, debido a que la distribución de fuerzas entre las moléculas del fluido no es homogénea como ocurre en el bulto de la solución. En la superficie, las moléculas se encuentran en desequilibrio debido al contacto con otra fase que tiene un tipo de atracción diferente entre sus moléculas (fig. 2.2), sin embargo, cuando se adiciona tensoactivo, los monómeros se van agregando uno junto a otro de manera ordenada en la superficie hasta equilibrar las diferencias energéticas, quedando una parte de estos solvatada en uno de los fluidos y la otra orientada o sumergida en la otra fase (figura 2.7).

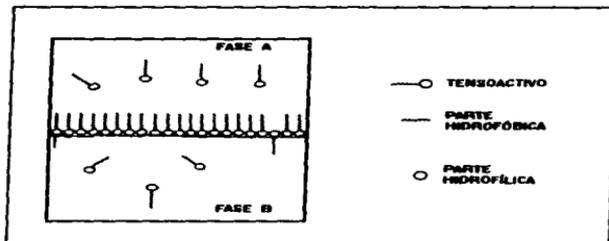
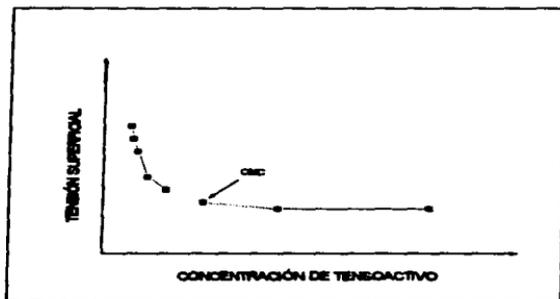


Figura 2.7 Acomodo de las moléculas de tensoactivo en la interfase de un fluido no polar (A) y otro polar (B).

Las moléculas de tensoactivo poseen una tendencia natural a acumularse en la interfase, adquiriendo así un estado de disminución de energía, una vez que esta zona alcanzó la saturación, la dirección energética preferencial de los tensoactivos, es formar agregados moleculares en el bulto de la solución, promoviendo nuevamente un decremento energético del sistema, este fenómeno se puede observar de muchas maneras, una de ellas se aprecia cuando al determinar la tensión superficial se llega a un punto donde ésta se mantiene constante, este punto es conocido como concentración micelar crítica (CMC), la cual es una referencia indicativa del inicio de formación de micelas (gráfica 2.1).



Gráfica 2.1 Comportamiento de la tensión superficial al adicionar un tensoactivo en un fluido.

En el momento en que la concentración de tensoactivo sobrepasa la CMC, se forman agrupaciones que son conocidas como micelas, éstas aparecen como consecuencia de que el sistema presenta un desequilibrio, y mediante este mecanismo se estabiliza el sistema. Las micelas son grupos de moléculas de tensoactivo en donde sucede un agrupamiento de las partes de ésta. la parte hidrofílica que se encuentra en el exterior de su estructura y la parte hidrofóbica que se encuentra en el interior. Si se continua aumentando la concentración de tensoactivo se formarán agregados micelares que posteriormente formarán cristales líquidos liotrópicos de forma lamelar, hexagonal ó cúbica (fig. 2.8 y 2.9)

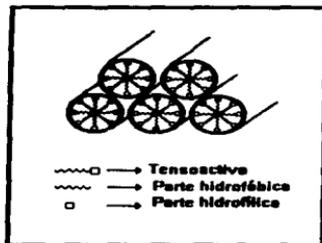


figura 2.8 Formación de agregados micelares en su forma hexagonal

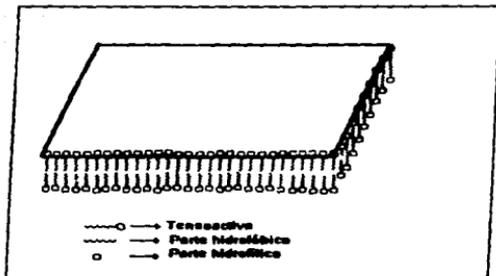


figura 2.9 Lamela constituida por acumulación de tensoactivo.

En conclusión, para que un tensoactivo reduzca eficazmente la tensión superficial debe contar en su molécula con un grupo hidrofílico o hidrosoluble y otro grupo hidrofóbico o insoluble en agua. Normalmente lo que se ha de conseguir, es un equilibrio determinado entre estas dos porciones. A continuación se clasifican en forma de tabla algunos grupos terminales en relación con su influencia en la tensión superficial ya que de sus colocaciones dependen las propiedades específicas.

Hidrófobos sin acción tensoactiva	Ligamentos hidrófilos (partículas inestables)	Hidrófilos (partículas estables)	Fuertemente hidrófilos. Solubilizan cadenas de 16 carbonos.
Parafinas	-CH ₂ -O-CH ₃	-OH	-C ₆ H ₄ SO ₃ H
-CH ₂ I	-C ₆ H ₄ OCH ₃	-COOH	-SO ₃ H
-CH ₂ Cl	-COOCH ₃	-CN	-COONa
=C=O	-CS	-NH-CONH ₂	-COONH ₄
-C ₆ H ₅	-CSSH		
-C ₆ H ₁₁			
-C ₁₀ H ₇			

Tabla 2.1 Influencia de los grupos terminales en la tensión superficial⁽⁴⁾.

2.15.2 CLASIFICACIÓN DE TENSOACTIVOS.

La clasificación de los tensoactivos se dificulta debido a la variedad de tipos y tamaños, la siguiente clasificación está basada en la carga iónica presente (ó ausente) de la parte hidrofóbica del tensoactivo cuando se disuelve en agua. Esta clasificación se divide en:

- Aniónicos.
- Catiónicos.
- No iónicos.
- Anfotéricos.

ANIÓNICOS:

Los tensoactivos aniónicos están caracterizados por un grupo hidrofóbico relativamente largo el cual está cargado negativamente y consiste generalmente en una cadena hidrocarbonada y/o una estructura hidrocarbonada aromática. La porción hidrofílica de un tensoactivo aniónico, comúnmente es cualquiera de un grupo sulfonato alcalino (como el NaSO_3^-) ó un grupo sulfato alcalino (como el NaOSO_3^-). Estas partes hidrofílicas son comúnmente opacadas ya que el ácido sulfúrico y el hidróxido de magnesio son materiales baratos y reaccionan fácilmente con materiales orgánicos para obtener tensoactivos muy económicos. Otro grupo hidrofílico encontrado en los tensoactivos comerciales, son los carboxilatos alcalinos así como estructuras fosfatadas; dentro de los tensoactivos aniónicos más característicos se tienen los siguientes:

TENSOACTIVO	PORCIÓN CON ACTIVIDAD DE SUPERFICIE
Esteráto sódico.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16} \text{COO}^-$
Oceato sódico.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COO}^-$
Dodecil sulfato sódico.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \text{SO}_4^-$
Dodecilbencen sulfonato.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_3^-$

Tabla 2.2 Tensoactivos aniónicos más característicos.

En la actualidad el detergente sintético aniónico de mayor importancia es el dodecilbenceno lineal, que se obtiene por alquilación de benceno con un dodeceno de cadena lineal.

Una gran cantidad de los tensoactivos aniónicos comerciales están hechos a base de alcoholes primarios de cadena lineal y alcoholes secundarios. La cadena lineal confiere biodegradabilidad y la tecnología para producir materiales de cadena lineal ha recibido impulso por la preocupación con respecto a la contaminación con detergentes.

CATIÓNICOS.

En contraste con los tensoactivos aniónicos, los tensoactivos catiónicos están caracterizados por un grupo hidrofóbico relativamente largo que está cargado positivamente y que comúnmente es edificado alrededor de un nitrógeno pentavalente (compuestos cuaternarios de amonio).

De los tensoactivos que se encuentran disponibles en la industria de recubrimientos, los catiónicos son probablemente los de más valía para la dispersión de pigmentos en vehículos orgánicos. Presumiblemente, esta capacidad se debe a la marcada habilidad de los agentes catiónicos para adsorberse en superficies sólidas (especialmente silicatos), obteniéndose así una unión que es suficientemente fuerte y que facilita el desplazamiento de gases adsorbidos y húmedos efectuando una cadena fuerte. Algunos tensoactivos catiónicos utilizados en la dispersión de pigmentos tienen la fórmula general $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$, con un reemplazamiento del átomo de hidrógeno por radicales alcalinos que comúnmente son $\text{RNR}_3^+\text{Cl}^-$. Muchos de los tensoactivos catiónicos cuaternarios tienen actividad germicida ó fungicida. Ellos también tienden a ser irritantes y tóxicos. Con la excepción de los tensoactivos catiónicos etoxilados, los tensoactivos catiónicos, son generalmente incompatibles con los iónicos, ya que sus cargas son opuestas, los iones pesados reaccionan para

formar sales que son insolubles en agua . Los tensoactivos catiónicos que son compuestos grasos nitrogenados ó de nitrógeno cuaternario son de poca utilidad en cuestión de limpieza ya que la mayoría de las superficies tienen una carga negativa y los cationes se adsorben sobre ella en lugar de solubilizar la mugre adherida.

NO IÓNICOS.

Como su nombre lo indica, un tensoactivo no iónico no se ioniza en sistemas acuosos , mejor dicho no se hidrata en agua, primordialmente por cadenas de hidrógeno a través del contenido de oxígeno. La porción hidrofílica de las moléculas no iónicas, usualmente consta de grupos hidroxilo y/o éteres eslabonados. Debido a que ambos grupos son débilmente hidrofílicos, deben ser presentados en una molécula de tensoactivo relativamente larga para proveer adecuadamente la afinidad al agua . El éster débil y amidas eslabonadas también están presentes en los tensoactivos no iónicos, por lo tanto, la porción hidrofílica del tensoactivo no iónico será más larga que la porción hidrofóbica. Una de las ventajas de los tensoactivos no iónicos es que son compatibles con tensoactivos iónicos. En los tensoactivos no iónicos la parte hidrofílica de la molécula no es un ión, si no una cadena de polioxietileno. La solubilidad en agua se debe a la capacidad de los átomos de oxígeno y del grupo hidroxilo para formar enlaces de hidrogeno en el agua.

Los tensoactivos no iónicos son excelentes agentes humectantes, compatibles tanto con tensoactivos aniónicos como catiónicos, y no precipitan con los iones calcio-magnesio del agua dura. Todos los tensoactivos no iónicos etoxilados de alcoholes lineales son de alta biodegradabilidad comparados con los derivados del nonil-fenol. Tienen mejores propiedades de detergencia sobre muchos tipos de

suciedad y sobre la mayoría de las telas, son especialmente buenos para eliminar las grasas corporales de las fibras sintéticas. Trabajan bien en el lavado en frío, tienen baja toxicidad y baja formación de espumas. Pueden elaborarse en su totalidad con materias primas naturales.

ANFOTÉRICOS.

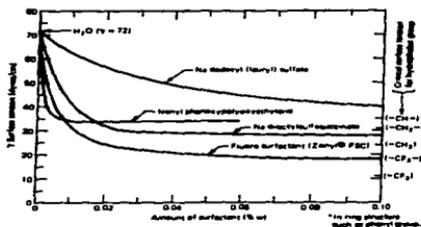
Estos tensoactivos, presentan en su molécula grupos aniónicos y catiónicos, están principalmente constituidos por una cadena de grasa y un nitrógeno cuaternizado conteniendo un radical aniónico.

Son productos completamente estables en sistemas ácidos y alcalinos, son básicos en el área cosmética debido a su buena tolerancia cutánea, también tienen aplicación en la formación de limpiadores alcalinos inhibidores de corrosión puesto que son compatibles con otros agentes aniónicos y catiónicos. Debido a que tienen centros aniónicos y catiónicos pueden comportarse como tales, dependiendo del pH, cuando se encuentran cercanos a un pH de 7 son menos irritantes que los detergentes catiónicos o aniónicos y se utilizan en shampoos suaves. Son muy estables y funcionan en amplios intervalos de pH.

2.15.3 DISMINUCIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL POR ADICIÓN DE TENSOACTIVOS

Sólo una fracción del por ciento de tensoactivo es requerido para alterar drásticamente las propiedades superficiales de un líquido como el agua. Esto es claramente mostrado en la gráfica 2.2, en donde la tensión superficial de soluciones

de 4 tensoactivos representativos ha sido graficada como una función de su concentración en por ciento en peso. Analizando la gráfica, esta indica que cerca del 0.1 % de la concentración (1 parte de tensoactivo por 1000 partes de agua (en peso)) del agua es más o menos cubierta totalmente, orientada por las moléculas de tensoactivo. Poco o nada es ganado por adición del tensoactivo. De hecho para 3 de los 4 tensoactivos se observa que la mayor reducción posible de la tensión superficial se da alrededor de una concentración de 0.02 %.



Gráfica 2.2 Propiedades superficiales de una solución de tensoactivo⁽¹²⁾.

La concentración de la tensión superficial de la solución del agua al 0.1% de los 4 tensoactivos con la tensión superficial crítica de sus grupos hidrofóbicos muestra un juego de resultados razonables. Esto no es sorprendente ya que los grupos hidrofóbicos en la superficie exterior determinan la tensión superficial de la solución. Obviamente los tensoactivos fluorocarbonados tienen una tremenda

ventaja sobre los tensoactivos hidrocarbonados en virtud de sus fuertes estructuras hidrofóbicas fluorocarbonadas. En general, tensoactivos fluorocarbonados y silicones pueden reducir la tensión superficial del agua (72 dy/cm) a menos de 20 (dy/cm), tensoactivos hidrocarbonados son restringidos a bajos limites, cerca de 28 (dy/cm).

2.15.4 SÓLIDOS

Obviamente la naturaleza de la superficie sólida juega un papel crucial en la adsorción de tensoactivos en la interfase sólido-líquido. De manera general, los adsorbentes pueden dividirse en dos clases, hidrofílicos (polares) e hidrofóbicos (no polares). El primero posee una superficie con gran afinidad con el agua como un resultado de la presencia de grupos con moléculas polares o sitios de actividad iónica. Silicatos, óxidos inorgánicos e hidróxidos, fibras naturales y materiales de tipo proteínico tienen superficies hidrofílicas, mientras que las superficies de un número de materiales carbonados y poliméricos son hidrofóbicos. La naturaleza de una superficie sólida, de manera general, depende en gran proporción de su historia y preparación. Diferentes partes de la superficie de una muestra dada pueden tener diferentes propiedades. Los carbones, por ejemplo, tienen cantidades variables de complejos oxigenados en la superficie, los cuales pueden removerse progresivamente aplicando calor, así mismo pueden removerse los grupos OH⁻ de la superficie de sílica, presentando una superficie hidrofóbica inicialmente hidrofílica.

La carga superficial en minerales se debe tanto a una dilución preferencial o a la hidrólisis de especies superficiales seguidas de una disociación que depende del pH o de los grupos hidroxilo (también en la superficie), así es que a bajos valores de

pH la superficie se carga positivamente, y a elevados pH negativamente. El pH para la carga neta cero se llama el punto de carga cero (PCC) y los iones H^+ y OH^- son determinados por potenciometría. Para sales simples como el AgI, donde la carga superficial da origen a una disolución preferencial de iones cristalinos.

2.16 MEDICIÓN DE LA ADSORCIÓN

La determinación de la adsorción en soluciones agotadas es el método empleado con mayor frecuencia, aunque es posible el uso de otras técnicas. Se han utilizado una gran variedad de métodos para medir los cambios en la composición de una solución tales como refractometría diferencial, absorbancia ultra violeta, absorbancia infra rojo y métodos calorimétricos. La concentración de tensoactivos también puede determinarse a partir de la tensión superficial de la fase acuosa en equilibrio y por técnicas **RADIOTRACER** (radio medidor de trazas). Hoy en día el **HPLC** ofrece un método sensitivo para el análisis de tensoactivos, y si ambas detecciones, índice de refracción y UV, están disponibles, debe ser posible monitorear la adsorción simultánea de mezclas de tensoactivos iónicos y no iónicos.

2.17 INTERACCIONES INVOLUCRADAS EN LA ADSORCIÓN DE TENSOACTIVOS.

Es de esperarse que la energía libre de adsorción tenga contribuciones de varios tipos de interacciones (usualmente asumidas a ser aditivas) como pueden ser "eléctricas" ó "específicas", generalmente referidas como "químicas". El uso del último término no significa de manera necesaria que se formen cadenas químicas.

Como se mencionó, la superficie de muchos sólidos lleva una carga neta bajo un intervalo de condiciones de la solución, y esta carga puede tener un efecto drástico en la adsorción de tensoactivos iónicos. Primero consideraremos las interacciones eléctricas que pueden jugar un rol significativo en la adsorción de tensoactivos.

2.17.1 INTERACCIONES ELÉCTRICAS.

El origen de la carga superficial en sólidos ya ha sido discutida, en este caso denotaremos la densidad de carga superficial por σ_0 y el potencial eléctrico en la superficie por ψ_0 . La carga es efectivamente neutralizada en una distancia corta por cargas opuestas en la solución, la disponibilidad de cargas positivas y negativas esta referida como la doble capa eléctrica, suponiendo como argumento que la superficie lleva una carga negativa. Algunos iones (por ejemplo, iones de tensoactivos) pueden adsorberse específicamente, esto es por interacciones no eléctricas, si esto ocurre dichos iones estarán parcialmente solvatados o no. El plano a través del centro de los grupos cargados en esos iones se conoce como el plano interior de Hemholtz, y la densidad de carga y potencial en ese plano son σ_1 y ψ_1 respectivamente. Los iones que no se adsorben específicamente (sólo los correspondientes a las fuerzas eléctricas), permanecerán solvatados, y sus centros pueden acercarse a la superficie sólida no mas allá del plano exterior de Hemholtz o del plano de Stern. La parte difusa de la doble capa se tiene en la solución más allá del plano exterior de Hemholtz, estrictamente fuera del infinito, y la densidad de carga en esta capa es σ_d . La distribución de iones en la capa difusa se origina de los efectos de las fuerzas coulómbicas, tendiendo a crear una distribución desigual de iones, y efectos

térmicos, los que tienden a crear una distribución igual. De acuerdo con lo anterior, puede apreciarse que, como resultado del requerimiento por neutralidad eléctrica,

$$D_0 + D_1 + D_2 = 0 \quad (2.19)$$

La condición donde $D_0 = 0$ es, como se mencionó, el punto de carga cero. La condición para que la superficie sólida mas los iones específicamente adsorbidos tengan una carga neta de cero (por ejemplo, donde $|D_0| = |D_1|$) , es referido como el punto isoelectrónico. El potencial eléctrico ψ_d en el plano exterior de Hemholtz es igual o cercano a ζ (llamado potencial zeta) que es el potencial en el plano de corte en la doble capa y se obtiene por medio de mediciones electroforéticas. En el punto isoelectrónico (PIE) ψ_d y ζ son cero y si $D_1 = 0$ (lo cual ocurre cuando no hay adsorción específica) , entonces el PCC y el PIE coinciden.

La isoterma de adsorción

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{m_0}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) \quad (2.20)$$

contiene a $\Delta_s\mu^0$, la cual puede ahora escribirse de una manera más explícita. No es común para la adsorción de tensoactivos iónicos que ocurra de forma no específica, esto es únicamente para fuerzas eléctricas. Tal adsorción debería ser principal en la capa difusa. Usualmente, habrá un componente específico así como uno eléctrico en la adsorción, y $\Delta_s\mu^0$ podrá ser útil entonces, pero separado arbitrariamente como:

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln\left(\frac{m_0}{55.5}\right) - \frac{N_A z e \psi_d}{RT} - \frac{\Delta\mu^0(\text{específico})}{RT} \quad (2.21)$$

Al escribir $\Delta_s\mu^0$ (eléctrico) como $N_A z e \psi_d$ hemos ignorado un componente (dipolo) $\Delta_s\mu^0$, que se origina del desplazamiento de moléculas de agua en adsorción del tensoactivo. La ecuación anterior, regularmente es conocida como la ecuación de

Stern-Langmuir, se basa en la suposición de que interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas están ausentes, y así es sólo aplicable a valores de θ bajos.

2.17.2 INTERACCIONES ESPECÍFICAS

Aparte de las interacciones eléctricas, hay un número de interacciones de importancia potencial. En películas completamente adsorbidas pero bajas coberturas, la cola hidrofóbica de las moléculas de tensoactivo son mutuamente próximas y pueden agregar en algunas formas a la superficie bajo la influencia de las interacciones hidrofóbicas similares a las que causan micelización en el bulto de la solución. Estas interacciones atractivas cadena-cadena conducen a un aumento en la adsorción, dando una contribución negativa a la energía libre de adsorción.

Un tipo similar de interacciones atractivas hidrofóbicas es posible entre cadenas de tensoactivos y superficies hidrofóbicas en agua. Mientras que las interacciones cadena-cadena son largamente ausentes en las superficies cubiertas, las interacciones cadena-sólido, cuando existen, serán más evidentes en bajas coberturas, y esto aumenta las tempranas estaciones de adsorción.

En algunas instancias es posible la formación de cadenas de hidrógeno entre especies adsorbidas y grupos superficiales. Por ejemplo, se ha sugerido que existen cadenas de hidrógeno entre el oxígeno de ácido oleico adsorbido y el fluoruro de la superficie de fluorita. La quimisorción es también una posibilidad en algunos sistemas, por ejemplo iones oleato adsorbidos en fluorita. En este caso se ha propuesto que la capa superficial de oleato alcalinoterreo se forma por cambio de ion o iones de tensoactivo con F^- , y ahí aparece para ser una relación estequiométrica de F^- en adsorción de los iones oleato.

2.18 LA REOLOGÍA DE DISPERSIONES COLOIDALES.

Frecuentemente el estado coloidal es elegido con el fin de que sea éste el que controle las propiedades de la transferencia de calor y masa de los sistemas. Los adhesivos son un buen ejemplo del caso anterior.

Con regularidad las dispersiones coloidales son requeridas para tener una viscosidad tan baja como sea posible de modo que puedan ser bombeadas o espreadas de una manera sencilla. Como siempre, este no es el caso más común, industrialmente existe una gran cantidad de eventos en donde la mayoría de los casos demandados son complicados. Esto inmediatamente toma un enfoque dentro del campo de la reología, la reología es el estudio de la respuesta de un cuerpo al aplicársele una fuerza⁽¹⁶⁾.

Se definirá la fuerza en términos de tensión (la fuerza por unidad de área y los resultados de la deformación en términos de estirado, la cual es la deformación relativa y por lo tanto es adimensional). Si el estirado es recuperable o extinto de la tensión, entonces la deformación es elástica, y si la respuesta es lineal o Hookeana, entonces la constante de proporcionalidad es el modulo elástico. De otro modo, si el estirado es permanente, entonces el flujo viscoso tiene ocurrencia y la relación entre la tensión y la velocidad de estirado da el coeficiente de viscosidad.

La división natural de importancia entre los fluidos y los sólidos se presenta a continuación. El problema es que el tiempo no parece ser de suma importancia. La escala de tiempo para las mediciones es, como siempre, extremadamente importante en una gran cantidad de sistemas coloidales de uso común. Es importante considerar en este punto qué ocurre a los sistemas coloidales cuando son sujetos a una rápida deformación. Primeramente podemos esperar un rápido incremento en la tensión

para ir paralelamente a la deformación, y si la deformación es inmediatamente removida, entonces la tensión podría caer a cero. Esto es, la deformación podría ser elástica. Como siempre nos permitimos estirar el material y mantener esta posición como constante, lo que encontramos es que la tensión se relaja con una escala de tiempo que es característica de la muestra de material. Este proceso de relajación es debido al movimiento de difusión de los componentes con los que esta hecho el material, en el caso de que la dispersión sea un simple coloide, entonces la difusión es de las moléculas del solvente y las partículas coloidales. Otros componentes tales como macromoléculas o micelas de tensoactivo también juegan un papel importante en caso de estar presentes. Por supuesto con cualquier proceso en el cual se involucre la velocidad ésta es la etapa que menos controla la velocidad y las partículas coloidales se difunden lentamente debido a las dimensiones de sus moléculas. Conforme la dispersión se concentra más y más, las fuerzas coloidales actuando entre las partículas, hacen el proceso de difusión más lento y por lo tanto reduce el tiempo de relajación. El tiempo de relajación de dispersiones coloidales frecuentemente cae dentro del intervalo de 10^{-4} - 10^4 .

2.19 VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN

La velocidad de sedimentación de sistemas monodispersos (todas las partículas deben de tener el mismo diámetro) se determina con facilidad llenando un recipiente de vidrio con la suspensión y observando la posición del limite horizontal entre el líquido sobrenadante claro y la suspensión turbia (o coloreada) por debajo de ésta. La velocidad de descenso de esta frontera es lo suficientemente cercana a la

velocidad de sedimentación de todo el polvo. Este método se aplica con frecuencia⁽⁶⁾.

El tamaño de partícula es obtenido de la velocidad de sedimentación mediante la ecuación de Stokes

$$U = \frac{2}{9} \cdot \frac{gr^2}{\eta} \cdot (\rho - \rho_1) \quad (2.22)$$

ρ es la densidad del líquido, ρ_1 es la densidad del aire, η es la viscosidad del aire, g es la aceleración de la gravedad y r es el radio de la partícula. Esta ecuación sólo es válida si se cumplen ciertas condiciones. Las más importantes son:

1) La partícula debe ser esférica. La velocidad de asentamiento de una partícula no esférica puede ser calculada mediante muy pocos sistemas teóricos, siendo imposible calcularlo para partículas de una figura irregular. Para tales partículas el radio equivalente es usualmente computarizado, este es el radio de una esfera ideal hecha del mismo material de las partículas y con la misma velocidad de asentamiento. Generalmente se encuentra que el volumen de esta esfera equivalente es mayor que el de la partícula (determinado por una medición microscópica). Obviamente incluye agua la cual ha sido acarreada a lo largo de la partícula debido a que su forma no es aerodinámica.

2) La partícula debe ser neutra. Cargas eléctricas disminuyen la velocidad de sedimentación

3) La concentración podría ser más baja que la gravedad específica de la suspensión, no difiere apreciablemente del medio de dispersión. Por otra parte, en la ecuación de Stokes, en lugar de la densidad del medio, se pueden utilizar algunas otras densidades, el valor de este debe estar limitado entre el valor de la suspensión original y el del medio.

4) No podría haber interacción entre varias partículas. Dos tipos de interacción son los más importantes. Cuando una partícula cae en un líquido un volumen de líquido igual asciende. La resistencia encontrada por este líquido es despreciada en el razonamiento de Stokes. De manera general cuando la concentración de la suspensión se incrementa, la distancia entre las partículas disminuye y el líquido debe moverse através de los espacios estrechos entre las partículas. Este flujo se dificulta, en consecuencia la velocidad de asentamiento disminuye.

El otro tipo de interacción conduce a la floculación de las partículas, esto es la agregación de dos o más partículas primarias a una larga partícula secundaria, la cual, con el solvente encerrado entre las partículas primarias del agregado se mueve como una unidad. Subsecuentemente de la ecuación de Stokes, las partículas secundarias caen más rápido que las partículas primarias si el producto $(\rho - \rho_0)r^2$ es mayor. ρ_0 es la densidad del medio de dispersión, r y ρ son el radio y densidad del agregado, ambos incluyen la contribución del líquido estancado. Usualmente, debido a la floculación, r^2 aumenta más que el decremento de $(\rho - \rho_0)$, y la velocidad de sedimentación se incrementa. En suspensiones muy concentradas el incremento del volumen efectivo de las partículas en el líquido estancado puede reducir el espacio abierto para el movimiento ascendente del líquido tanto que la sedimentación es retardada por floculación⁽⁶⁾.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como se mencionó anteriormente, el hidróxido de magnesio presenta el problema de sedimentar, lo que provoca que se rompa la suspensión, por tal motivo es importante mantener la pasta en agitación (se entiende por pasta una dispersión de hidróxido de magnesio en agua con una relación en peso del 55 %) por lo menos cada tercer día con el fin de evitar que la pasta se compacte, de esta manera la pasta podrá manejarse de manera sencilla.

El primer paso en el desarrollo experimental es determinar la cantidad de material que sedimenta, para esto se deben tomar en cuenta diferentes intervalos de tiempo. El procedimiento es el siguiente, se prepara una mezcla que contenga el 50 % en peso de la pasta, se agita hasta obtener una dispersión homogénea y se incorpora en una probeta aforada con tapón esmerilado (el tapón es importante para evitar que se evapore agua). Para medir la cantidad de sólido que sedimentó, se toma como referencia el aforo de la probeta (este será el 100 %). Las determinaciones se realizan a diferentes tiempos hasta que se observe un comportamiento constante.

Debido a los problemas que por su propia naturaleza presenta el hidróxido de magnesio es de esperarse que la cantidad de sólido sedimentado sea considerable, por tal motivo será necesario adicionar un tercer componente a la mezcla, este tercer componente, un tensoactivo, facilitará la estabilidad de la suspensión. Para incorporar el tensoactivo a la pasta este debe disolverse previamente en agua con el fin de lograr que al adicionarlo se incorpore la mayor cantidad posible, esta nueva mezcla se somete a agitación (para este propósito se utilizó un equipo de dispersión "DISPERMAT" modelo VMA-GETZMANN GMBH-D-5226-REICHSHOFT), la muestra se somete a agitación durante 20 minutos y a 800 RPM. Seguido a esto se incorporan las muestras en las probetas y se realizan las determinaciones.

Es de suma importancia conocer la concentración ideal de tensoactivo que se requiere, por tal motivo se prepara una batería de muestras que contengan diferentes concentraciones de tensoactivo y así, de esta manera observar aquella que proporcione los mejores resultados. Una vez que fueron incorporados en las probetas deberán ser agitadas al mismo tiempo procurando que se haga con la misma intensidad con el fin de lograr que las determinaciones se realicen teniendo la misma diferencia de tiempos y de esta manera poder hacer un análisis comparativo entre ellas.

Ya realizadas todas las determinaciones (como máximo una semana) se procede a medir el grado de compactación que adquirió cada una de las muestras. Esta prueba es realizada de una manera empírica ya que sólo se toma en cuenta la facilidad con la que al agitar cada muestra se logre dispersar nuevamente la pasta, es importante iniciar el procedimiento con la mínima cantidad de energía necesaria, el simple hecho de voltear la probeta nos puede mostrar si se logró el objetivo o no.

3.1 MEDICIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DEL LÍQUIDO.

La tensión superficial es una de las propiedades de mayor interés en este trabajo ya que por medio de ella podremos comparar el comportamiento de la pasta sola contra una muestra que contenga pasta y tensoactivo además de hacer una comparación del comportamiento de diferentes tensoactivos.

MÉTODO DEL ANILLO.

En este método, un anillo de alambre de metal delgado (usualmente platino) es colocado en forma horizontal y humedecido por debajo de la superficie del líquido a medir. Después de esto, dicho anillo es gradualmente levantado como se ilustra en la figura 3.1, hasta que se desprende de la superficie del líquido al que está sujeto.

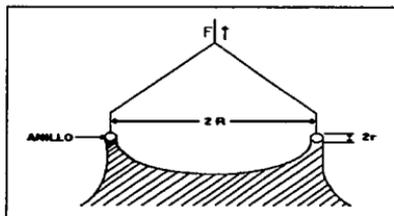


Figura 3.1 Configuraciones geométricas que caracterizan el método del anillo.

En el levantamiento de la superficie, el anillo de alambre lleva con él una película de líquido la cual es formada como un cilindro hueco con una cara exterior e interior (alrededor del anillo). La tensión superficial en la película del líquido se opone al levantamiento del anillo jalándolo hacia abajo por ambas caras, la interna y externa de la capa cilíndrica del líquido. La fuerza de la tensión superficial total que se opone al desprendimiento del anillo es igual a:

$$4\pi R\sigma_L \quad (3.1)$$

en donde R es el radio del anillo. La fuerza mecánica ascendente requerida para desprender el anillo es igual a la diferencia entre la tensión ascendente total y el peso del anillo con su estructura soportada (el montaje del anillo). Marcando la fuerza neta (efectiva) ascendente como F , igual a la fuerza descendente de tensión superficial y resolviendo para la tensión superficial se obtiene la siguiente ecuación⁽¹⁵⁾.

$$\sigma_L = \frac{F}{4\pi R} \quad (3.2)$$

La derivación de la ecuación anterior implícitamente asume que la película cilíndrica jalada por encima de la superficie líquida es sujeta por las paredes interna y externa que están colocadas verticalmente. Esta suposición es actualmente errónea, y por lo tanto se debe introducir una corrección para compensar las complicaciones por curvatura de la pared. Para ambos casos, una experimentación empírica y un elegante tratamiento matemático ha mostrado que un factor de corrección puede ser derivado como una función de dos radios dimensionales, R/r y r^3/v , en donde R/r es el radio del anillo en el radio del alambre y R^3/v es el radio del anillo al cubo en el volumen del líquido jalado encima del bulto en la superficie líquida justo antes de ser desprendido. El uso de esta técnica de corrección permite medidas exactas de la tensión superficial de líquidos por el método de desprendimiento del anillo, como con el tensiómetro de Dunoüy figura 3.2^(3,10)

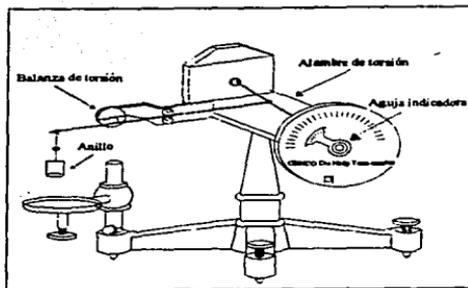
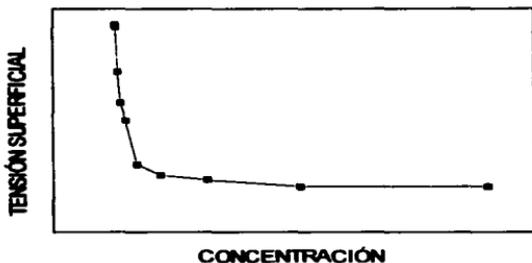


Figura No 3.2 Tenziómetro de Dünoy

Para poder hacer una comparación entre los diferentes tensoactivos es necesario tener una referencia de cada uno de ellos. Por lo tanto es necesario trazar una curva patrón de los diferentes tensoactivos con los que se va a trabajar, estas curvas se obtienen graficando la tensión superficial contra la concentración, esperando que en dichas gráficas se presente un abatimiento en la tensión superficial este comportamiento lo podemos apreciar tal y como se muestra a continuación:



Gráfica 3.1 Comportamiento ideal de un tensoactivo.

Para realizar las determinaciones de tensión superficial se debe preparar una batería de solución de tensoactivo a diferentes concentraciones (el intervalo de concentraciones que se manejó es de 0.122 a 2000 ppm.). El tensoactivo debe ser disuelto previamente en agua y posteriormente se deja reposar por lo menos un día antes de realizar las determinaciones de tensión superficial. El hecho de que se dejen reposar es con el fin de que estas alcancen el equilibrio. Cabe señalar que es difícil preparar una solución de 0.122 ppm. ya que para una solución de 200 ml. por ejemplo, se necesita pesar 0.0000244 gr de tensoactivo, para lo cual con el equipo que se dispone es de suma dificultad realizar esta medición, debido a esto es

recomendable preparar una disolución de 2000 ppm y subsecuentemente ir haciendo diluciones hasta obtener las concentraciones deseadas. Una vez que se tienen las curvas patrón, el siguiente paso es incorporar a la pasta una solución que contenga tensoactivo. La manera en que se prepararon estas nuevas muestras es la siguiente: se preparan soluciones de tensoactivo perfectamente disueltas en agua y se incorporan a la pasta en una relación de 50 % en peso, la muestra se somete a agitación durante 20 minutos y 800 r.p.m. (se utilizó el equipo DISPERMAT). Esta nueva muestra contiene un exceso de agua, la mezcla se deja reposar con el fin de que este exceso se separe, es decir, que se formen dos fases, una sólida y una líquida, siendo esta última la que se utilice para realizar las determinaciones de la tensión superficial. Una vez que se hayan hecho las determinaciones de tensión superficial se realizan las gráficas de ésta contra la concentración, posteriormente se comparan con las curvas patrón. Es de esperarse que la pasta adsorba cierta cantidad de tensoactivo por lo que la gráfica de la tensión superficial vs concentración de la muestra de pasta con tensoactivo deberá estar por encima de la curva patrón. La finalidad de hacer esta comparación es para poder determinar de manera exacta la cantidad de tensoactivo que adsorbió la pasta, para esto se utilizan las mismas gráficas de tensión superficial transformadas a presión superficial (Π) la cual se define como:

$$\Pi = \sigma_0 - \sigma \quad (3.3)$$

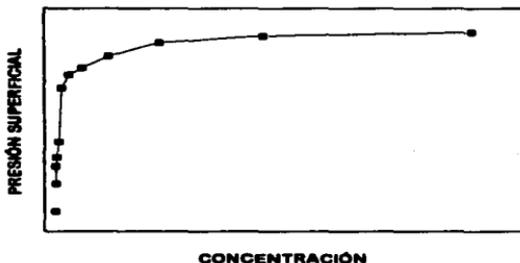
σ_0 es la tensión superficial de referencia (en este caso es la del agua que tiene un valor de 72.035 Din/cm a 20 °C). Estas nuevas gráficas deberán tener el comportamiento que se muestra en la gráfica 3.2.

Una vez que se hayan transformado las gráficas, se someten a un ajuste matemático mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Pi = \Gamma, RT \ln (1 + \beta x) \quad (3.4)$$

$$\Pi = \Gamma, RT \ln (1 + \beta x + \gamma x^2) \quad (3.5)$$

con este ajuste y los valores de los parámetros que se obtienen es posible calcular la cantidad exacta de tensoactivo que adsorbió el sólido.



Gráfica No. 3.2

3.2 MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD

Por último se midió la viscosidad. La viscosidad se produce por efecto de corte de una capa de fluido al deslizarse sobre otra y es muy distinta a la tracción molecular. La viscosidad es causada por la fricción interna del fluido y es afectada por la presión. Esta resistencia interna da como resultado una transferencia

de energía de traslación de una capa de fluido a la siguiente cuando el fluido se pone en movimiento por acción de una fuerza aplicada.⁽¹³⁾

En este principio se basa el equipo donde se determinó la viscosidad de las muestras, este equipo es el viscosímetro sicroelectrónico de Brookfield modelo LTV (figura 3.3).

Esta unidad es del tipo rotacional y cuenta con un motor de baja velocidad que hace rotar un husillo de tipo especial en el seno del fluido y la fuerza requerida para que gire éste nos da el valor de viscosidad, esto mediante un resorte calibrado.

Este equipo cuenta con siete husillos diferentes que se emplean dependiendo de las características del fluido. El equipo tiene un regulador de velocidad con lo que se pueden manejar viscosidad tanto para líquidos ideales como para los que no siguen este comportamiento.

El aparato contiene una escala de 0 a 100 con una presión de ± 0.25 . Si es posible se deben utilizar diferentes husillos en diferentes velocidades para tener resultados de mayor confianza. Los valores obtenidos de las lecturas deben multiplicarse por un factor que el fabricante proporciona para obtener los valores en las unidades correspondientes (centipoise).

Para el análisis de viscosidad, la muestra se homogeneiza perfectamente, el equipo se debe colocar nivelado (esto se logra con la ayuda de una burbuja que se encuentra a la derecha del equipo), la aguja que marca la viscosidad debe encontrarse en cero y el husillo debe estar sumergido hasta la marca indicada, por último se recomienda empezar con una velocidad baja, hasta encontrar una lectura donde los resultados se encuentren de preferencia a la mitad de la escala. Es

importante dar un tiempo de estabilización antes de tomar cada lectura (aproximadamente 2 min.).

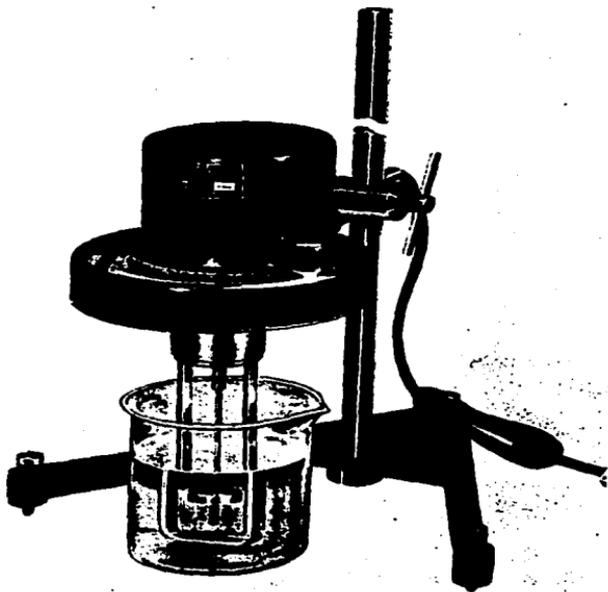


Figura No. 3.3 Viscosímetro de Brookfield.

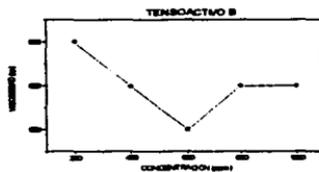
CAPITULO 4

RESULTADOS

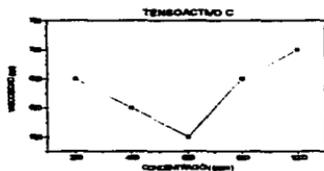
En principio se organizaron diferentes grupos de tensoactivos tomando en cuenta las características de estos, el primer grupo está formado por tres tensoactivos no iónicos, para su reconocimiento estos serán nombrados como tensoactivos A, B y C. Como se observa en las siguientes gráficas de concentración contra viscosidad en ellas existe un mínimo.



Gráfica 4.1



Gráfica 4.2



Gráfica 4.3

La existencia de dicho mínimo se puede explicar de la siguiente manera: las moléculas de tensoactivo se colocan en la superficie del sólido provocando que este se disperse en el medio lo que ocasiona que la viscosidad disminuya, este comportamiento se muestra en la siguiente figura.

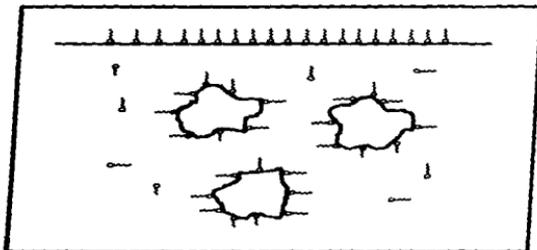


Figura 4.1 Dispersión del sólido mediante la adición de un tensoactivo

Sin embargo esta disminución en viscosidad tiene una concentración límite, después de la cual la viscosidad aumenta, esto se debe a que en el momento en que la concentración de tensoactivo aumenta las moléculas adsorbidas al sólido tenderán a unirse por la parte hidrofóbica originando la formación de agregados de mayor peso molecular lo que se traduce en un aumento en la viscosidad. Dicho comportamiento se puede observar en la figura 4.2.

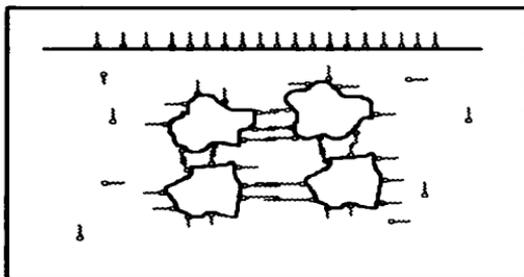
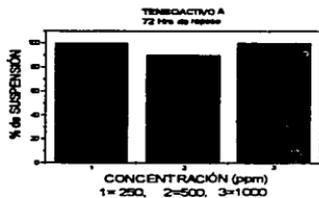


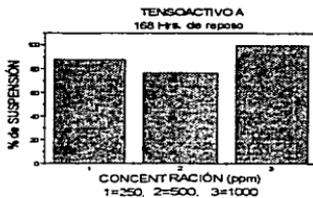
Figura 4.2 Sólido dispersado con un exceso de tensoactivo

Retomando las gráficas anteriores (4.1, 4.2 y 4.3) se puede observar que en ellas existen valores mínimos de viscosidad de 570, 550 y 550 cp respectivamente, estos datos al ser comparados con el dato encontrado para la pasta sin tratamiento que es de 850 cp nos muestran un decaimiento en la viscosidad que se puede considerar bueno no así con las concentraciones correspondientes a dichos valores que son de 500, 600 y 600 ppm respectivamente las cuales son elevadas y por lo tanto no se consideran adecuadas.

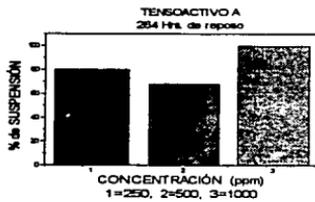
El siguiente punto de análisis es el porcentaje de suspensión, estos datos se muestran a continuación.



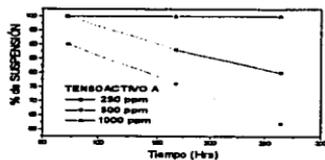
Gráfica 4.4



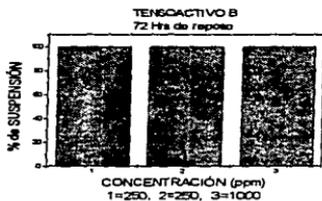
Gráfica 4.5



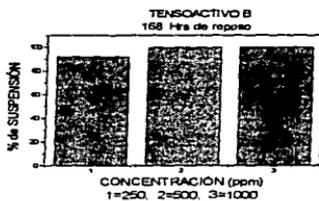
Gráfica 4.5



Gráfica 4.6



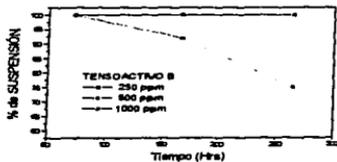
Gráfica 4.7



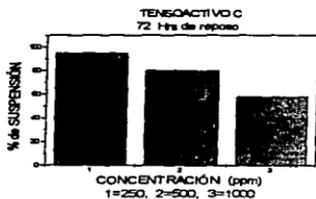
Gráfica 4.8



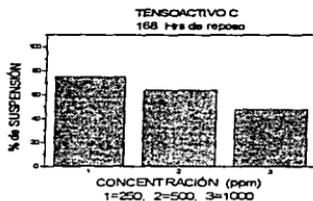
Gráfica 4.9



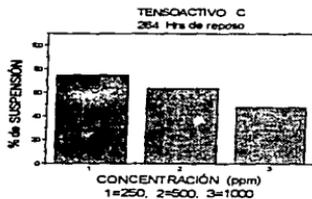
Gráfica 4.10



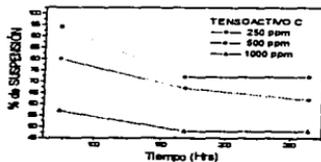
Gráfica 4.11



Gráfica 4.12



Gráfica 4.13



Gráfica 4.14

En este punto se busca que el porcentaje de sedimentación sea mayor, es decir que la mayoría de sólido este disperso, como puede observarse en estas gráficas los mejores resultados para el tensoactivo A se presentan en 1000 ppm ya que no existe sedimentación y este comportamiento permanece constante a lo largo de los tres diferentes tiempos (fig. 4.6). En este caso no hubo compactación considerable, es decir se puede volver a obtener la dispersión inicial con una simple agitación manual, en el caso del tensoactivo B los mejores resultados se observan tanto en 500 como en 1000 ppm presentando en ambos casos una compactación nula, por último el tensoactivo C reporta a 250 ppm el mayor porcentaje y en este caso al igual que en los anteriores no se observa compactación.

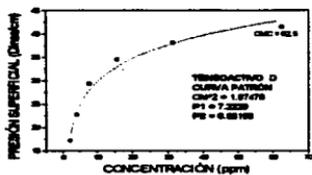
El siguiente grupo de tensoactivos lo conforman dos tensoactivos no iónicos, los tensoactivos D y E. A partir de este grupo también se analizó el comportamiento de la tensión superficial y de la viscosidad obteniéndose los siguientes resultados:



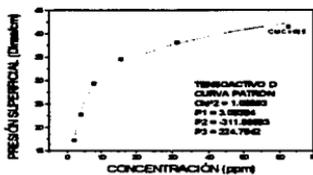
Gráfica 4.15



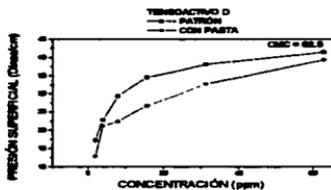
Gráfica 4.16



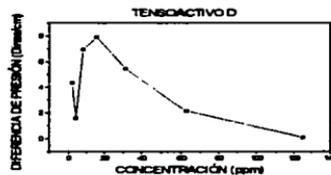
Gráfica 4.17



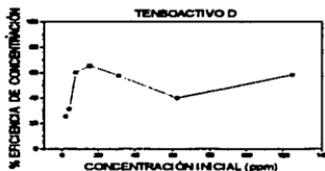
Gráfica 4.18



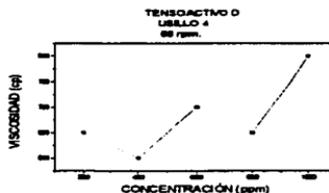
Gráfica 4.19



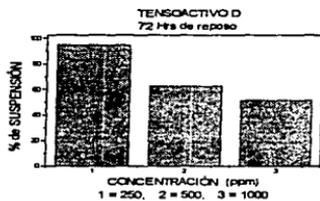
Gráfica 4.20



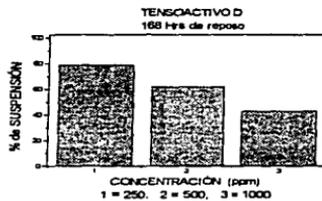
Gráfica 4.21



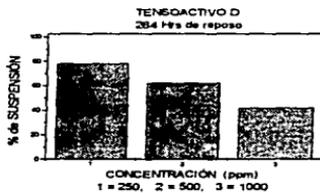
Gráfica 4.22



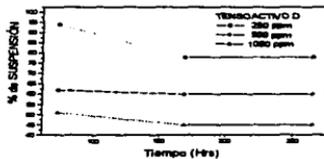
Gráfica 4.23



Gráfica 4.24



Gráfica 4.25



Gráfica 4.26

En este primer caso se observa un comportamiento completamente ideal (gráfica 4.15). La gráfica 4.16 representa el decaimiento de la tensión superficial de una solución que contiene pasta y tensoactivo en función de la concentración, podemos observar que se hace énfasis en el valor de la CMC, esto se debe a que este punto es el último en el que se observan cambios en las propiedades del sistema, ya que después de este punto no se puede hacer un análisis preciso. En las gráficas siguientes (4.17 y 4.18) se representan los tratamientos matemáticos a los que fueron sometidos los datos experimentales, en dichas gráficas se busca obtener el menor error posible, este será aquel que presente el menor valor de χ^2 . El modelo seleccionado nos servirá para determinar la concentración real de tensoactivo en la solución o visto de otra manera la cantidad de tensoactivo que adsorbió la pasta, con estos datos se construye la gráfica 4.21 que nos representa una eficiencia. La gráfica 4.19 nos muestra de manera visual el punto en el cual existe una mayor diferencia de presión el valor exacto se podrá observar en la gráfica 4.20. En este caso se busca obtener la mayor diferencia de presión ya que es directamente proporcional a la cantidad de tensoactivo adsorbido por la pasta. Por último en la gráfica 4.22 se esquematiza el comportamiento de la viscosidad contra la concentración de manera lógica se desea obtener el valor mínimo. Cabe hacer mención que este mismo tratamiento será seguido para todos los tensoactivos. Como puede apreciarse en la gráfica 4.15 la CMC se presenta en 125 ppm, en este punto no existe un valor significativo de $\Delta\pi$ tal como se ilustra en la gráfica 4.19. En este mismo punto se tiene una eficiencia del 60 % como se ve en la gráfica 4.21. Con respecto a la viscosidad no se puede hacer un análisis confiable debido a que en el intervalo que se manejó no entra el valor de la CMC con lo cual no se puede dar un valor exacto, de manera visual y siguiendo el comportamiento de dicha gráfica se puede decir

que la viscosidad que se esperaría para la CMC es de 600 cp aproximadamente. Referente al % de sedimentación se observa que a 250 ppm se presenta el mayor porcentaje, es decir, la dispersión es mayor y fácilmente se puede volver a la dispersión inicial.

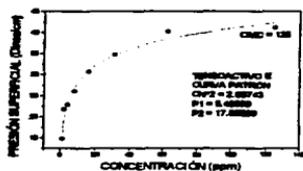
Para el caso del tensoactivo E se tienen los siguientes resultados:



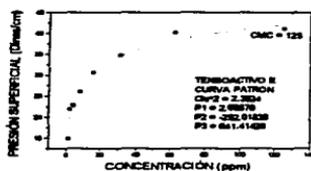
Gráfica 4.27



Gráfica 4.28



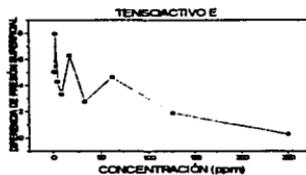
Gráfica 4.29



Gráfica 4.30



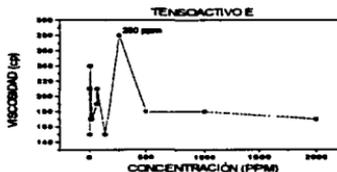
Gráfica 4.31



Gráfica 4.32



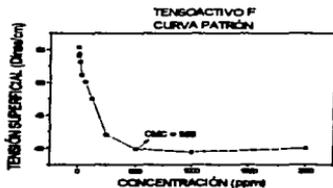
Gráfica 4.33



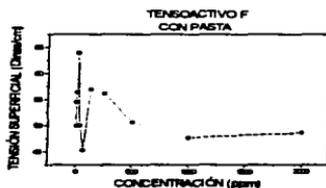
Gráfica 4.34

El tensioactivo E, al igual que el caso anterior también tiene un comportamiento ideal (gráfica 4.27). La CMC en este caso es de 250 ppm y para este valor se tiene poca adsorción ($\Delta\Pi$ pequeña), se tiene una eficiencia del 60 %. En la gráfica 4.34 se observa una irregularidad en la mayoría de los puntos siendo el valor de la CMC el último punto en donde se presenta dicho comportamiento ya que a partir de este punto el sistema tiende a estabilizarse. Este hecho nos limita a concluir acerca del valor ideal de viscosidad ya que no se observa una tendencia definida.

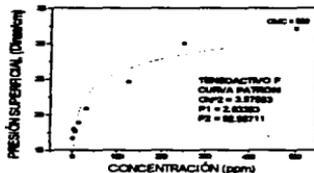
El siguiente grupo de tensoactivos esta formado por dos tensoactivos no ionicos y por un aniónico fosfatado (F,G y H), los resultados para este grupo se presentan a continuación.



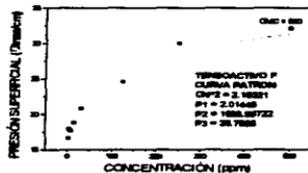
Gráfica 4.35



Gráfica 4.36



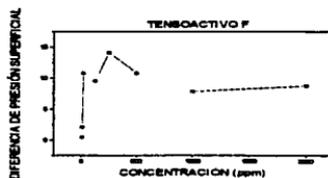
Gráfica 4.37



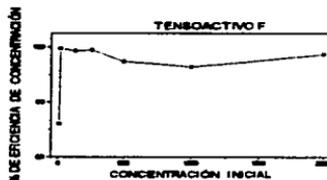
Gráfica 4.38



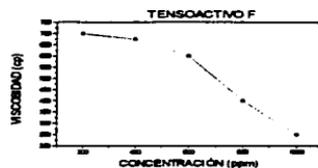
Gráfica 4.39



Gráfica 4.40



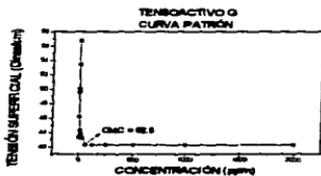
Gráfica 4.41



Gráfica 4.42

En el caso del tensioactivo F se observa un comportamiento ideal (gráfica 4.35), como puede verse en la gráfica 4.36 no se presenta un punto claro para determinar la CMC, para este caso se puede decir que esta en 1000 ppm. En este punto hay un valor apreciable en la diferencia de presión estando el valor máximo en 250 ppm, teniendo en este punto una eficiencia del 97 %. En la gráfica 4.39 se observa que a partir de 500 ppm se tiene un decremento acelerado de la viscosidad.

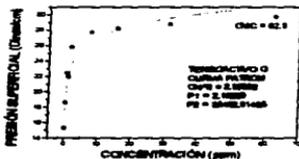
Para el caso del tensioactivo G se obtuvieron los siguientes resultados:



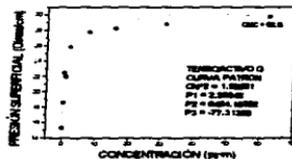
Gráfica 4.43



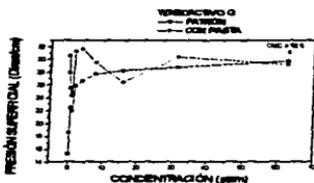
Gráfica 4.44



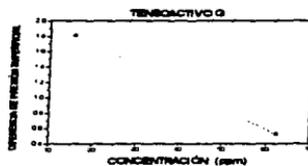
Gráfica 4.45



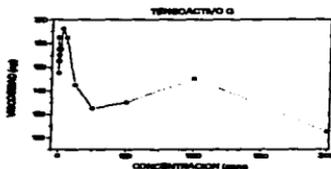
Gráfica 4.46



Gráfica 4.47



Gráfica 4.48



Gráfica 4.49

En este caso el tensoactivo G también se comporta de manera ideal (gráfica 4.43). En la gráfica 4.44 se observa que al momento de incorporar el tensoactivo a el sólido se obtiene un comportamiento inesperado, este comportamiento se puede explicar por medio de la dependencia de la difusión la cual se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Gamma(t) = 2C^0 \left[\frac{Dt}{\pi} \right]^{1/2} \quad (4.1)$$

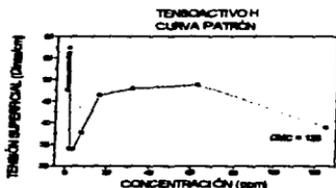
en donde D se expresa:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r} \quad (4.2)$$

Esta oscilación se presenta debido a que el sistema no alcanza el equilibrio es por eso que cuando se tienen bajas concentraciones (esto implica que el tiempo es muy corto), no se observe un comportamiento congruente, la CMC la podemos observar

en 1000 ppm, el punto en el cual se tiene la mayor adsorción lo encontramos en 62.5 ppm siendo este uno de los únicos puntos en los cuales hay adsorción. Con respecto a la viscosidad se observa una relación entre esta y la tensión superficial, esto se puede observar mediante las gráficas 4.44 y 4.49, a bajas concentraciones el comportamiento no es regular.

Para el tensoactivo H los resultados se presentan a continuación:



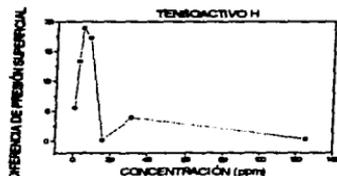
Gráfica 4.50



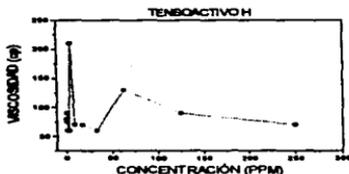
Gráfica 4.51



Gráfica 4.52



Gráfica 4.53

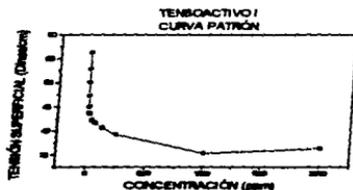


Gráfica 4.54

En el caso del tensoactivo H se observa un comportamiento no ideal (gráfica 4.50), esto se debe a que este tensoactivo por ser de uso industrial contiene sustancias que alteran la actividad superficial, en este caso dichas sustancias son alcoholes que están presentes y ocasionan que cuando se tengan bajas concentraciones la cantidad de alcohol presente en la solución domine superficialmente, por tal motivo, al aumentar la concentración de tensoactivo el alcohol irá perdiendo su dominio con lo cual se observa que el comportamiento tiende a la idealidad. Se cuenta con una CMC de 125 ppm y la mayor adsorción se presenta a 3.906 ppm. Debido a que el comportamiento no es ideal no se pudo realizar el ajuste matemático por lo que no fue posible obtener una eficiencia. Con respecto a la gráfica 4.54 en esta se observa un comportamiento si se compara con la

gráfica 4.51, esta puede ser la explicación a la inestabilidad mostrada en la gráfica 4.54.

Para el tensoactivo I (no iónico) se obtuvo lo siguiente:



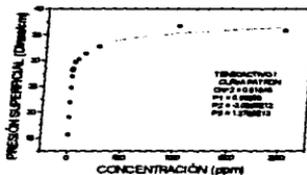
Gráfica 4.55



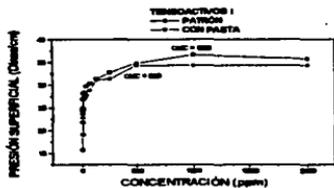
Gráfica 4.56



Gráfica 4.57



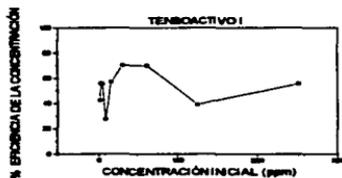
Gráfica 4.58



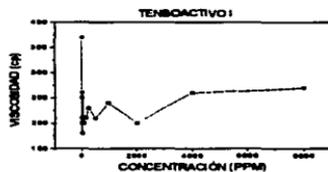
Gráfica 4.59



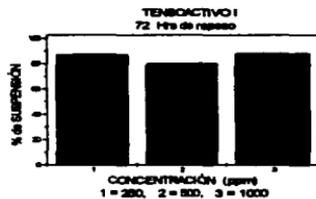
Gráfica 4.60



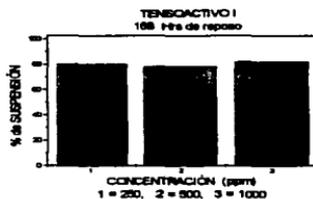
Gráfica 4.61



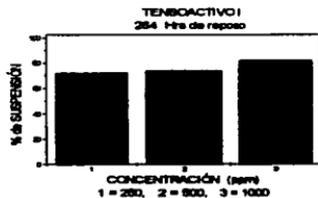
Gráfica 4.62



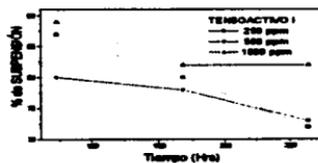
Gráfica 4.63



Gráfica 4.64



Gráfica 4.65

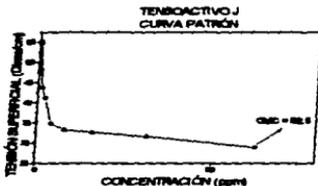


Gráfica 4.66

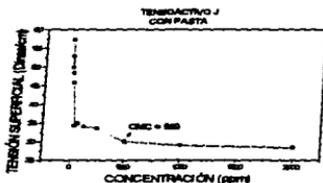
Este tensoactivo se comporta idealmente, la CMC se encontró a 500 ppm, la mayor adsorción se tiene a 1000 ppm y la mayor eficiencia se encuentra a 62.5 ppm,

por último, con lo que respecta a la viscosidad esta no presenta un comportamiento congruente por tal motivo será difícil hacer un análisis. El mayor porcentaje de sedimentación se tiene a 1000 ppm siendo de suma facilidad regresar la solución a las condiciones de compactación iniciales.

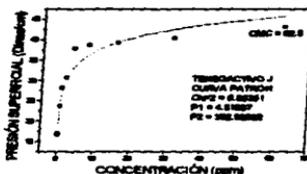
El tensoactivo J arrojó los siguientes resultados:



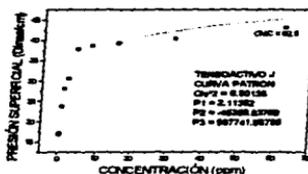
Gráfica 4.67



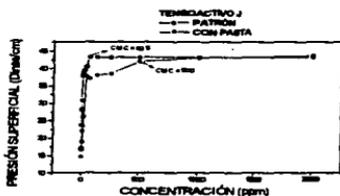
Gráfica 4.68



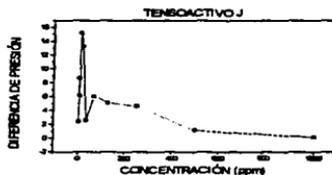
Gráfica 4.69



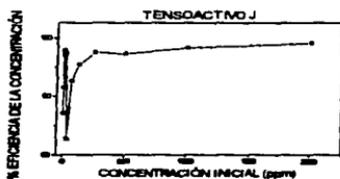
Gráfica 4.70



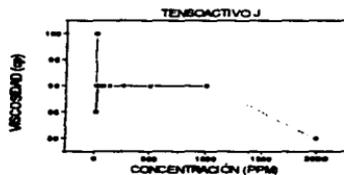
Gráfica 4.71



Gráfica 4.72



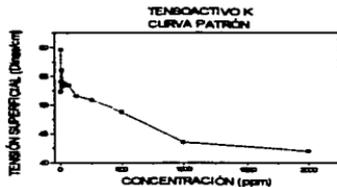
Gráfica 4.73



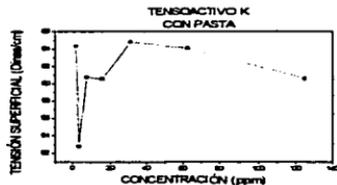
Gráfica 4.74

El tensoactivo J también se comporta de manera ideal, la CMC se localiza a 500 ppm y el punto en donde hay mayor adsorción es a 7.825 ppm. Con respecto a la eficiencia, en la mayoría de los puntos se tiene un alto porcentaje. En la gráfica 4.74 se observa quizá el mejor resultado de los tensoactivos analizados, el decremento de la viscosidad es muy considerable y el comportamiento de esta es muy estable.

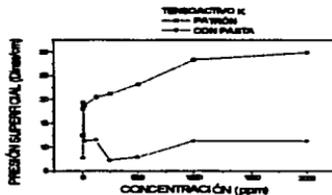
El último tensoactivo que se analizó es denominado K que es un no iónico y los resultados para este caso se presentan a continuación:



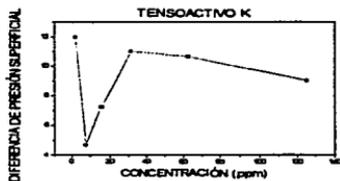
Gráfica 4.75



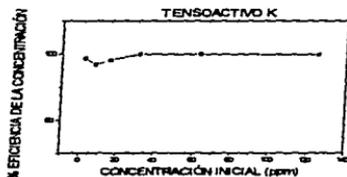
Gráfica 4.76



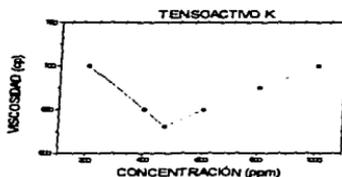
Gráfica 4.77



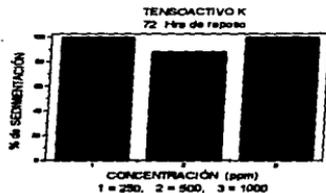
Gráfica 4.78



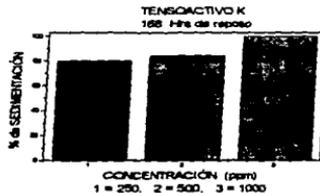
Gráfica 4.79



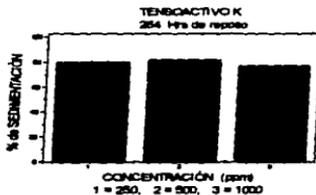
Gráfica 4.80



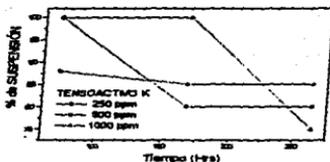
Gráfica 4.81



Gráfica 4.82



Gráfica 4.83



Gráfica 4.84

En este caso, tal como se observa en la gráfica 4.75, el comportamiento de este tensoactivo no es del todo ideal, en la gráfica 4.76 se puede apreciar un comportamiento totalmente incongruente esto podría asociarse con una falta de tiempo en la homogeneización del sistema con lo que se puede concluir que no se alcanzó el equilibrio, tal comportamiento ocasionó que no se pudiera hacer un ajuste matemático. Como se puede apreciar en la gráfica 4.77 existen varios puntos en los que se presenta una gran adsorción, encontrándose el mayor valor a 1.953 ppm, la eficiencia en todos aquellos puntos en los que se obtuvo presenta grandes valores porcentuales que fluctúan entre el 96 y 99 %; con respecto a la viscosidad se tiene un comportamiento esperado y por último el mayor porcentaje de sedimentación así como el comportamiento más estable a lo largo de las tres determinaciones se localiza a 500 ppm.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En capítulos anteriores se trató de manera detallada la finalidad que se persigue con el trabajo realizado, ésta se puede resumir de la siguiente manera:

Se desea obtener un mínimo en la viscosidad. La existencia de ese mínimo se encuentra directamente relacionado con la dispersión, a menor viscosidad se debe tener una buena dispersión que es uno de los principales objetivos, por otro lado, industrialmente un mínimo en la viscosidad es algo que generalmente se busca debido a las ventajas que esto proporciona.

Se espera obtener un valor elevado de $\Delta\Pi$. Esta diferencia de presión superficial nos indica de manera aproximada la cantidad de tensoactivo que se incorpora al sólido, a mayor diferencia de presión se obtiene mayor adsorción. Un valor confiable sobre este punto lo podemos obtener mediante la eficiencia, que se calcula utilizando una concentración inicial y una concentración final obteniéndose un porcentaje que indica la cantidad de tensoactivo incorporado al sólido.

Es conveniente que la concentración de tensoactivo a la cual se obtienen los puntos anteriores sea la menor posible, la mayor ventaja que se obtiene con este mínimo recae en el aspecto económico.

A continuación se presenta una tabla comparativa que contiene los mejores resultados que se obtuvieron para cada tensoactivo, es preciso señalar que sólo se hace mención de los tensoactivos con los que se obtuvieron resultados aceptables.

Experimento	CMC (g/ml)	η (g)	ΔIT	Eficiencia (%)	Concentración (g/ml)	Dispersión
D	125	600	0.09	---	400	Buena
E	250	280	0.295	60.34	250	Regular
F	1000	250	7.825	92.87	1000	Muy buena
G	1000	122	-1.41	---	2000	Regular
H	125	60	0.37	---	31.625	Regular
I	500	180	1.965	55	3.906	Buena
J	500	70	15.185	94	7.825	Muy buena

Tabla 5.1 Resultados.

La tabla 5.1 contiene:

El valor de la CMC de la solución de pasta con el tensoactivo. Este dato es importante debido a que este punto representa el último en el que se puede hacer un análisis preciso del sistema.

El mínimo de viscosidad. En algunas ocasiones se utiliza el valor que junto con los otros parámetros represente la mejor opción, es decir puede existir un valor más bajo al que se reporta.

El valor de la diferencia de presión. Este valor corresponde al que se obtiene con la viscosidad reportada.

El valor de eficiencia. Este representa la cantidad de tensoactivo que se incorpore al sólido, es conveniente obtener un valor elevado.

La concentración de tensoactivo a la cual se obtuvieron los punto citados anteriormente.

* Estos datos no son disponibles debido a que no existe una ecuación de estado que describa el sistema una vez que este ha alcanzado la CMC.

Por último se presenta una evaluación de la dispersión. En este caso se realiza mediante cuatro formas diferentes, mala, regular, buena y muy buena.

Es difícil contar con un tensoactivo que cumpla en su totalidad con las características descritas anteriormente. Por tal motivo se debe elegir aquel que cubra en su mayoría con las expectativas deseadas. Como se puede observar (tabla 5.1), el valor mínimo de viscosidad lo presenta el tensoactivo H, el mayor valor para $\Delta\Pi$ así como la mayor eficiencia los reporta el tensoactivo J y por último, la menor concentración la presenta el tensoactivo I. Como puede apreciarse los valores deseados se encuentran repartidos en tres diferentes tensoactivos (H, I y J).

Quizá el punto más importante que se debe tomar en cuenta es el valor de la viscosidad y como se puede apreciar en este valor existe un gran decaimiento con respecto al valor obtenido para la pasta original (850 cp), no obstante, se aprecia que el valor de viscosidad para el tensoactivo J es muy similar al del H por lo cual dicha diferencia se puede considerar despreciable. El tensoactivo I es quien reporta el valor mínimo de concentración, sin embargo, al igual que en el caso anterior, se puede hacer una nueva comparación con el tensoactivo J en la cual a pesar de que el valor de éste último es el doble con relación al primero también se puede considerar despreciable, ya que como se habla de partes por millón ambas representan un porcentaje no considerable con respecto a la solución en la cual serán incorporados.

Estas comparaciones se realizaron debido a que en los dos siguientes puntos el tensoactivo J es quien reporta los mejores resultados.

Existe un parámetro de suma importancia el cual no fue tomado en cuenta ya que en este trabajo sólo se analizaron los aspectos técnicos, este parámetro al cual se hace referencia es el aspecto económico; por otro lado es preciso recalcar que los resultados anteriormente expuestos para cada tensoactivo son la combinación ideal de todos los resultados obtenidos.

CONCLUSIONES

Los parámetros empleados en el análisis de dispersión sólido-líquido en este trabajo, fueron la tensión superficial, el por ciento de dispersión y la viscosidad. La hipótesis inicial, como es la práctica industrial, propone que un valor mínimo en la viscosidad debe manifestarse en una dispersión máxima. Se encontró que un valor mínimo en la viscosidad no necesariamente implica la mejor dispersión. Esto se puede apreciar con el por ciento de suspensión que en varios casos presentó un comportamiento contrario al esperado, donde la máxima dispersión ocurrió en un valor que no corresponde al valor mínimo de viscosidad.

Los resultados obtenidos para la tensión superficial en su mayoría presentan el comportamiento esperado: existe una diferencia entre los valores obtenidos para la solución original y para la solución en contacto con el sólido, ya que a partir de esta diferencia se puede estimar la cantidad de material que se incorpora al sólido, así como la eficiencia con que se lleva a cabo esta adsorción.

En las pruebas de sedimentación no en todos los casos el tensoactivo proporciona un efecto de mojado y al mismo tiempo la dispersión del sólido. En algunos casos se presenta el mojado, solo que no a nivel partícula, donde el mojado se presenta en un aglomerado que al unirse con los demás tiende a precipitar; en

otros casos en los que a pesar de no presentars sedimentación, el sistema se encuentra ocluyendo aire y esto ocasiona que las partículas floten en forma de grumos.

De manera particular el comportamiento de los tensoactivos F, G y K en contacto con el sólido (gráfica 4.36, 4.44 y 4.76), no fue el esperado, esto se debe a que el tiempo de agitación no fue el suficiente para lograr que el tensoactivo se incorporara de manera adecuada; para el caso del tensoactivo H (gráficas 4.50 y 4.51) el comportamiento desordenado se debe a que este es un tensoactivo industrial que contiene sustancias que alteran la actividad superficial.

Para hacer una elección acerca de cual debe ser el tensoactivo adecuado se deben de tomar en cuenta todos y cada uno de los parámetros utilizados, no sólo es requisito un mínimo en la viscosidad, además se debe contar con un cantidad de saturación del tesoactivo incorporado al sólido. De los tensoactivos empleados en este trabajo el J fue quien de manera general presentó los mejores resultados.

NOMENCLATURA

\mathcal{A} = Energía de Helmholtz.

A = Área

a = Actividad

a_b = Actividad en la fase de bulto.

CMC = Concentración micelar crítica.

D_o = Densidad de carga.

D_s = Densidad de carga superficial.

F = Fuerza.

G = Energía libre.

G_L = Energía libre en el líquido

G_S = Energía libre en el sólido.

g = Aceleración de la gravedad.

L = Longitud.

m_D = Concentración de tensoactivo en solución.

n_i = Número de moles del componente i

PCC = Potencial de carga cero.

PIE = Punto isoeléctrico.

R = Constante universal de los gases.

r = Radio de partícula.

T = Temperatura.

U = Velocidad de sedimentación.

V = Volumen.

W = Trabajo.

W_C = Trabajo de cohesión.

X = Distancia.

σ = Tensión superficial.

Ψ = Potencial eléctrico.

μ = Potencial químico.

μ_i^0 = Potencial químico standard

Ω = área interfacial.

Π = Presión superficial

ζ = Potencial zeta.

ρ = Densidad del líquido.

ρ_i = Densidad del aire.

η = Viscosidad.

∂ = Derivada parcial.

Γ_i = Concentración o exceso superficial de la especie i .

Γ_s = Concentración superficial de saturación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Adamson, A. W. "Physical Chemistry of Surfaces", Third Edition, Jhon Wiley & sons, Nueva York, (1976).
2. Adsorption of Nonionic Ethoxilated Surfactants on Titanium Dioxides and their Dispersion Effect in water. Differences by the functional group in surfactant molecule. Shigenori Kumagai and Shoji Fukushima. Journal of Colloid and Interface Science Vol. 56, No 2, Agosto 1976.
3. ASTM. Standard Test Methods of Surface and Interfacial Tension of Solutions of Surface-Active Agents. ASTM D1331-89 Pags. 116-118
4. Barragan, A. "Importancia del balance hidrofílico-lipofílico en la dispersión de pigmentos en molinos de tres rodillos" Tesis de Licenciatura (Química) UNAM. 1977.
5. Becher, P. "Emulsions Theory and Practice", Reinhold Publishing, Nueva York, 1957.
6. Bikerman, J. J. "Surface Chemistry" Theory and applications. Academics Press Inc. 1958.
7. Castellan, G. W., "Fisicoquímica" 2da. Edición, Adison-Wesley Iberoamericana, México, 1987.
8. Cornelis Klein and Cornelius S. Hurlbut Jr. "Manual of Mineralogy" Jhon Wiley & Sons Edición 1985.
9. Dana, Salisbury Edward and Ford, E. William "Tratado de mineralogía" Cia. Editorial Continental S. A. de C. V. 4a Edición, 1986
10. Harkins, W. D. and Jordan, H. F. " A method for determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring", Journal of the American Chemical Society, Vol. 52. Pag. 1751, 1930.
11. Hernández, G. "Tensoactivos y su aplicación en la industria" Tesis de Licenciatura (Química) UNAM 1988.

- 12.ICI American Inc. "El sistema HLB. Una guía que ahorra tiempo en la selección de emulsificantes." 1980
- 13.Marón, H. Samuel y Prutton, F. Carl. "Fundamentos de fisicoquímica" Ed. Limusa 1970.
- 14.Modell, M., Reid, R. "Thermodynamics and its applications" Prentice Hall Inc. 1974.
- 15.Patton, Temple C. "Paint flow and pigment dispersion" A Rheological approach to coating and ink technology. Ed. N. Y. Wiley. 1979
- 16.Tadros, T. H. F. "Solid/Liquid Dispersion" Academic Press. London 1987.
- 17.Toral, Ma. Teresa. "Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos" Ed. URMO 1973.