

48
2er.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EXAMENES PROFESIONALES
DE QUÍMICA

“DISPERSIÓN DE BIÓXIDO DE TITANIO
EN MEDIO ACUOSO.”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A:
LOURDES ISABEL ESPINO HERNÁNDEZ.



MÉXICO, D.F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

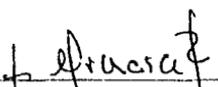
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. Francisco Javier Garfias Ayala.
VOCAL: Prof. Natalia de la Torre Aceves.
SECRETARIO: Prof. Jesús Gracia Fadrique.
1er. SUPLENTE: Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña.
2do. SUPLENTE: Prof. Alma Rosa García Charretón.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR:



Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUSTENTANTE:



Lourdes Isabel Espino Hernández.

A mis padres por su cariño, dedicación y consejos. Gracias, los quiero mucho.

Rafael y Gaby, gracias por apoyarme y alegrar mi vida en todo momento.

A mis maestros, gracias por haber compartido conmigo sus conocimientos. Especialmente al Dr. Jesús Gracia Fadrige por asesorar este trabajo y por sus valiosos consejos.

Este trabajo se desarrolló dentro del "Programa de apoyo a la formación de Recursos Humanos" del Centro de Investigación en Polímeros (CIP). Agradezco el apoyo económico y académico que me brindaron durante la realización del mismo.

CONTENIDO

	Página
Introducción	I
Capítulo 1 Dispersión de pigmentos.	
1.1 Generalidades sobre pigmentos y bióxido de titanio.	1
1.1.1 Bióxido de titanio.	
1.1.2 Índice de refracción.	
1.1.3 Poder cubriente.	
1.2 Principios básicos de la dispersión.	7
1.2.1 Preparación de la dispersión.	
1.2.2 Humectación.	
1.2.3 Dispersión.	
1.2.4 Estabilización de la dispersión	
1.3 Papel de los tensoactivos en el proceso de dispersión.	17
1.3.1 Tensión superficial.	
1.3.2 Tensoactivos.	
1.3.3 Concepto de HLB.	
1.3.4 Clasificación de tensoactivos.	
1.3.5 Micelas y cmc.	
1.4 Estabilidad de la dispersión.	28
1.4.1 Fuerzas de Van der Waals.	
1.4.2 Fuerzas electrostáticas.	
1.4.3 Impedimento estérico.	
1.4.4 Efecto del movimiento Browniano.	
1.4.5 Sedimentación de dispersiones.	
1.4.6 Influencia de la formación de floculos en la sedimentación.	
1.4.7 Influencia de la estructura coloidal en la sedimentación.	
1.5 Viscosidad	37
Capítulo 2 Adsorción sólido-líquido	
2.1 Mecanismos de adsorción.	43

2.2 Factores externos que afectan la adsorción.	45
2.3 Ecuaciones de adsorción de Gibbs.	46
2.4 Ecuaciones de estado de superficies.	51

Capítulo 3
Procedimiento experimental

3.1 Introducción.	57
3.2 Preparación de la dispersión.	60
3.3 Determinación de tensión superficial.	64
3.4 Medición de conductividad y pH.	64
3.5 Determinación de viscosidad.	65
3.6 Grado de sedimentación	67

Capítulo 4
Resultados

4.1 Parte I	68
4.2 Parte II	93

Capítulo 5
Análisis de resultados

110

Conclusiones **117**

Anexo I **119**

Nomenclatura **133**

Bibliografía **134**

INTRODUCCIÓN

La dispersión es un sistema en el cual al menos una fase está distribuida y finamente dividida a través de una segunda fase continua. Las dispersiones sólido-líquido tienen una gran aplicación en la industria de pinturas, colorantes, tintas para impresión, cerámicas, pesticidas, etc. El control de las propiedades de estos sistemas es crucial tanto en su preparación, como estabilidad y posterior aplicación. Algunos de los parámetros que afectan directamente en el funcionamiento óptimo de la dispersión son: tamaño de partícula, forma de la distribución de las partículas, fuerzas de interacción entre las partículas y la fracción volumétrica de la fase dispersa. El bióxido de titanio tiene una gran aplicación en la industria de las pinturas, cosméticos, alimentos, plásticos, etc. debido a su excelente poder cubriente, propiedad que está directamente relacionada con el elevado índice de refracción que lo caracteriza y un tamaño óptimo de partícula.

Los dispersantes juegan un papel importante en la preparación de dispersiones sólido-líquido, el control de sus propiedades y la duración de su estabilidad. El mantener las partículas de una suspensión como unidades primarias individuales o su combinación en agregados, aglomerados o floculos, depende de las fuerzas de interacción que existen entre ellas. Las fuerzas entre partículas están gobernadas en gran medida tanto por su naturaleza como por sus superficies, por lo que los dispersantes que se incorporan entre las partículas, o que son simplemente adsorbidos en su superficie juegan un papel importante en el control de las fuerzas de interacción entre las partículas.

El objetivo de este trabajo es determinar el efecto que presentan los diferentes dispersantes y tensoactivos, a diferentes concentraciones, en la dispersión del bióxido de titanio en agua. La adsorción del tensoactivo sobre el sólido se verificará como un cambio en la concentración de la solución mediante mediciones de tensión superficial de la fase acuosa en equilibrio. Para el tratamiento de los datos

experimentales se empleará la ecuación de adsorción de Gibbs y diversas ecuaciones de estado, con lo que se podrá determinar, de forma indirecta, el o los tensoactivos que mejor se concentren en la superficie del TiO_2 . Las mediciones de tensión superficial se muestran junto con mediciones de viscosidad y sedimentación, que servirán para poder identificar las funciones del tensoactivo ya sea como humectante y/o dispersante.

CAPÍTULO 1

DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

1.1 Generalidades sobre pigmentos y bióxido de titanio.

1.1.1 Bióxido de titanio

Los pigmentos son sustancias generalmente terrosas o arcillosas principalmente de origen mineral. Son los principales componentes de los sistemas de revestimiento y contribuyen directamente a la utilidad de éstos en su función protectora, decorativa o artística y otras funciones varias como la de seguridad en las pinturas para señales de tráfico, indicadores de temperaturas críticas y para fines generales de marcar. En cada uno de estos fines, el pigmento desempeña un papel importante en la capacidad de la pintura para realizar su función. Las propiedades físicas del revestimiento que se ven afectadas por los pigmentos son lustre, textura, consistencia, porosidad y espesor de la película, penetración del vehículo y otras propiedades especiales.

Debido a la gran cantidad de pigmentos, no es fácil clasificarlos. Hay sistemas de clasificación fundados en el método de fabricación (acción del fuego, producción de humos, precipitación de compuestos químicos, minerales), en la composición (síntesis orgánica de azoicos insolubles, síntesis inorgánica de cromatos, ferrocianuros), en el tono y en el color.

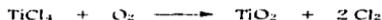
Clasificándolos como: opacos blancos, extendedores blancos, rojos y pardos, amarillos y anaranjados, verdes, azules, negros y varios. Los pigmentos blancos opacos son el grupo más importante de pigmentos por el predominio del blanco como color y la necesidad de él en muchos tonos y muchos colores claros. Además,

algunos de los pigmentos blancos opacos reaccionan químicamente con la resina de las pinturas, con efecto favorable sobre la duración y el resultado general de la película de pintura. (1,2,3)

El pigmento de nuestro estudio es el bioxido de titanio, designado por la fórmula TiO_2 , perteneciente al grupo de los pigmentos blancos opacos. Es el único compuesto de titanio de uso general como material pigmentario y es el pigmento blanco más importante en las aplicaciones industriales modernas: pinturas, plásticos, caucho, linóleo y telas enceradas. Se usa mucho por su excelente poder cubriente, facilidad para producirlo en el tamaño de partícula deseado, estabilidad e inercia en casi todas las resinas orgánicas, buenos valores de blancura y brillo, además de baja toxicidad.

Los pigmentos de bioxido de titanio se fabrican por dos procesos comerciales, sulfato y cloruro, que involucran la formación de partículas de aproximadamente 0.25μ , usualmente seguido por la modificación de la superficie de la partícula con tratamientos y recubrimientos de varias clases. Ambas estructuras de cristal, rutilico y anatásico, se producen por ambos procesos. El principal productor de TiO_2 en México es Du Pont, que opera sus plantas con el proceso cloruro.

En este proceso, el mineral de titanio se hace reaccionar con gas cloro bajo condiciones de reducción para obtener tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) e impurezas de cloruros metálicos, las cuales se remueven sucesivamente. El tetracloruro de titanio, altamente purificado se oxida en altas temperaturas para producir TiO_2 intermedio de excelente blancura. La etapa de oxidación en el proceso cloruro permite un estrecho control de la distribución del tamaño de partícula y tipo de cristal, haciendo posible producir un TiO_2 con alto poder cubriente. Las reacciones que se llevan a cabo a lo largo de este proceso son: (3)



El bióxido de titanio se encuentra en la naturaleza en tres formas cristalinas: rutilica y anatásica con estructura tetragonal y brookita con estructura ortorrómbica, de los cuales solo las formas rutilica y anatásica tienen importancia como pigmentos. El TiO_2 rutilo presenta mayor densidad, dureza e índice de refracción que el TiO_2 anatasa. En virtud de su índice de refracción, el TiO_2 rutilo ofrece ventajas en capacidad cubriente y en opacidad, por consiguiente, presenta ventajas económicas sobre la anatasa y otros pigmentos blancos. El primer pigmento comercial de titanio rutilico apareció en 1941 compuesto por 30 % de bióxido de titanio rutilico precipitado en sulfato de calcio anhidro. Su color era algo defectuoso, pero el pigmento tenía propiedades que lo hacían útil para las pinturas y esmaltes de color para intemperie.

El color de un pigmento blanco está altamente influenciado por el tamaño de partícula. Ha sido demostrado que la intensidad de luz dispersada aumenta con el tamaño de la partícula y decrece con el aumento de la longitud de onda. Por lo tanto, es posible neutralizar el tono amarillo del pigmento rutilico mediante una disminución en el tamaño de partícula. La máxima eficiencia en dispersión de la luz para el bióxido de titanio se obtiene cuando el tamaño de partícula es aproximadamente de 0.25μ . (1)

PROPIEDAD	RUTILO	ANATASA
Densidad (g/cm ³)	3.9-4.2	3.8-4.1
Índice de refracción	2.76	2.55
Adsorción de aceite (lb/100lb)	16-18	18-30
Tamaño de partícula (µm)	0.2-0.3	0.3

Tabla 1.1 Comparación de propiedades entre TiO₂ rutilo y TiO₂ anatasa

1.1.2 Índice de refracción

El índice de refracción n de cualquier sustancia es la relación de velocidades de la luz en el vacío y en la sustancia.

El valor de n para el aire es de cerca de 1.0003 pero generalmente se toma como 1.000. El valor de n para la mayoría de las sustancias está usualmente dado con un solo valor; sin embargo, para la mayoría de los materiales, n varía con la longitud de onda de la luz refractada.

Aunque n se define usualmente en términos de una relación de la velocidad de la luz para una sustancia en particular, el caso más usual es aquel en que la luz primero viaja a través del aire de índice de refracción n_1 , antes de entrar en el objeto en consideración de índice de refracción n_2 . Dado que la velocidad de la luz en el aire ($n = 1$) es más rápida que la que tiene en un objeto de más alto índice de refracción ($n = 1.5$), la dirección en la cual la luz viaja cambia cuando viene del aire y entra en el objeto. En este caso la trayectoria de la luz se desvía hacia la perpendicular AB (fig. 1.1) la luz incidente (I) golpea el objeto en C con un ángulo "i" con la perpendicular AB. Parte de la luz (R) es reflejada en la superficie con un ángulo "r" que es igual al ángulo "i" y parte de la luz (T) es transmitida a través del objeto con un ángulo "t", o ángulo de refracción, que es

más pequeño que el ángulo " i ". El cambio de dirección de la luz sigue la ley de Snell la cual se expresa así.

$$\frac{\text{sen } i}{\text{sen } t} = \frac{n_2}{n_1}$$

Conforme el tamaño de partícula que es iluminada va siendo menor, pero no menor que aproximadamente 10 veces la longitud de onda de la luz, el proceso de reflexión y refracción llega a ser complejo y se ajusta a un análisis más sofisticado. Cuando el objeto es menor que diez veces la longitud de onda de la luz, como el tamaño de las partículas de pigmento, el proceso de desviación de la luz llega a ser aún más complejo porque algo de la luz pasa alrededor de la partícula y entonces es difractada en vez de ser reflejada o refractada.

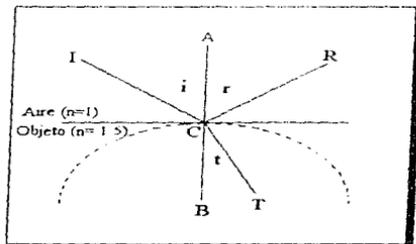


Fig. 1.1 Desviación de un rayo de luz

En 1870 Lord Rayleigh demostró que la intensidad de la dispersión de la luz depende de los siguientes factores: (a) intensidad del rayo incidente de luz, (b) longitud de onda del rayo, (c) la diferencia entre el índice de refracción del medio

y de la partícula, (d) el número de partículas que dispersan la luz y (e) el volumen que representan las partículas. Si un haz intenso de luz monocromática pasa a través de una sustancia, las moléculas del sistema dispersan una pequeña fracción de la luz. Al aplicar un campo eléctrico oscilante, en este caso el vector campo eléctrico de la onda luminosa, la nube electrónica de las moléculas se deforma y oscila con la frecuencia del haz de luz incidente. La oscilación de la nube produce un dipolo oscilante que radia a la misma frecuencia de la luz incidente. Este proceso se denomina dispersión de Rayleigh. Los rayos de longitud corta (azul y violeta) son dispersados mucho mejor que los rayos de longitud larga (amarillo, naranja, rojo). De acuerdo con Lord Rayleigh, la dispersión es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda.^(6,7)

1.1.3 Poder cubriente

La característica óptica más importante que presenta este pigmento, como se mencionó anteriormente, es el poder cubriente u opacidad que ofrece a la superficie a la que se aplica. Entendiendo por opacidad la habilidad de un objeto para impedir la penetración de la luz incidente, esta propiedad se debe a la desviación de la luz por reflexión en la superficie, por refracción y por difracción, que a su vez son afectados por diferencias en el índice de refracción, longitudes de onda de la luz, geometría y tamaño de las partículas, así como espaciamiento.

En el fenómeno de refracción la luz viaja más despacio a través del pigmento, el cual tiene un índice de refracción mayor al del medio en el cual está disperso el TiO_2 . En el fenómeno de difracción, la luz que pasa cerca de una partícula de TiO_2 se desvía de su trayectoria original dispersándose en múltiples direcciones. Este fenómeno es responsable de la habilidad de los pigmentos para dispersar la luz en un área adyacente mayor que el área de la partícula de pigmento. Dado

que la luz es difractada cuando pasa alrededor de una partícula, es preciso considerar la influencia del espacio entre partículas. Cuando dos partículas adyacentes están a una distancia menor que el diámetro de una partícula, una partícula neutraliza la difracción de su vecina y por lo tanto disminuye la eficiencia total de desviación de la luz. De lo anterior, se desprende la importancia del grado de dispersión del pigmento para lograr el tamaño y separación de partículas óptimo, ya que las partículas tienden a aglomerarse a causa de fuerzas de cohesión, por eso el tamaño efectivo de las partículas de los pigmentos es a menudo mucho más grande. Las fuerzas cohesivas pueden producir desde floculos unidos hasta aglomerados y agregados de partículas que están casi cementadas. (6,6)

1.2 Principios básicos de la dispersión

1.2.1 Preparación de la dispersión.

El término dispersión se refiere al proceso completo de incorporar un sólido en un líquido de manera que el producto final consista en finas partículas distribuidas a través del medio de dispersión. Las dispersiones que se van a preparar y estudiar en este trabajo son de bióxido de titanio en medio acuoso. Los procesos de dispersión rompen los aglomerados y agregados de modo que cada partícula se moja totalmente con el medio continuo y se separa de las partículas vecinas.

La facilidad con la que los aglomerados o agregados de pigmentos se pueden separar mediante la dispersión en el medio continuo se llama dispersabilidad, que puede variar ampliamente según los pigmentos.

Existen dos métodos básicos en la preparación de dispersiones:

- a) **Método por condensación.** Involucra nucleación y crecimiento de partículas.
- b) **Método por dispersión.** Los agregados de partículas son subdivididos por métodos mecánicos básicamente

En este trabajo únicamente se tratara el metodo por dispersión, que consiste básicamente en tres etapas:

- 1.- **Humectación:** Es la sustitución de la interface solido-aire, por la interface sólido-solución. En algunos casos, la penetración del líquido en los canales que hay entre partículas en los aglomerados, puede proporcionar la suficiente presión como para lograr la desintegración de los aglomerados. Sin embargo con los agregados, las fuerzas entre las partículas son mayores y solo pueden romperse empleando fuerzas considerables.
- 2.- **Dispersión:** Consiste en romper los agregados mediante energía mecánica, hasta lograr el grado de dispersión requerido.
- 3.- **Estabilización de la dispersión.** Tiene como fin evitar la floculación incontrolada.

1.2.2 Humectación

En el proceso de humectación tanto la superficie externa de las partículas individuales, como la superficie interna de los aglomerados son cubiertas con la solución. En este paso es muy importante la tensión interfacial entre la superficie del pigmento y la solución. Los aditivos humectantes se pueden definir como

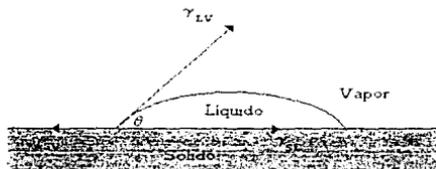
sustancias que reducen esta tensión interfacial, permitiendo que se realice la humectación. Este proceso está directamente relacionado con el concepto de ángulo de contacto, trabajo de adhesión y trabajo de cohesión.

Ángulo de contacto (θ)

El ángulo de contacto se define geoméricamente como el ángulo formado por la intersección de dos planos tangentes al líquido y la superficie sólida en el perímetro de contacto entre las dos fases y la tercera fase que rodea y que generalmente es aire.

Este sistema en equilibrio se describe mediante la ecuación de Young-Dupre.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$



donde:

γ_{sv} = Tensión interfacial sólido-vapor

γ_{sl} = Tensión interfacial sólido-líquido

γ_{lv} = Tensión interfacial líquido-vapor

Por lo tanto, para incorporar y dispersar adecuadamente el pigmento en la solución se desea un ángulo de contacto lo más cercano a cero.

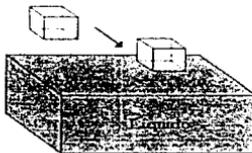
Con base en el ángulo de contacto, se pueden distinguir tres diferentes clases de mojado:

1.- Mojado por adhesión

Se define como la formación de 1 m^2 de interface sólido-líquido al poner en contacto 1 m^2 de superficie sólida plana con 1 m^2 de superficie plana de líquido.

El cambio de energía en este proceso está dado por:

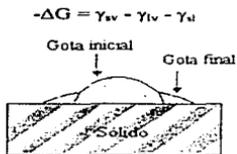
$$-\Delta G = \gamma_{LV} + \gamma_{LV} - \gamma_{LS} = W_A$$



2.-Mojado por dispersión

Cuando una gota de líquido se esparce sobre la superficie del sólido, por cada unidad de área de superficie del sólido que desaparece, se forman áreas equivalentes de superficies de líquido y de interfase sólido-líquido.

El cambio de energía libre en este proceso se describe por:

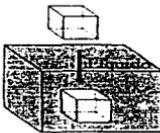


3.-Mojado por inmersión

Resulta de poner un sólido, que no ha tenido contacto previo con un líquido, completamente inmerso en un líquido.

El cambio en la energía libre en este proceso está dado por:

$$-\Delta G = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$



Para poder aplicar estos conceptos al mojado de polvos es útil considerar a las partículas como cubos de 1 m por lado.

El mojado por adhesión será espontáneo cuando $\theta < 180^\circ$

El mojado por dispersión será espontáneo cuando $\theta < 90^\circ$

El mojado por inmersión será espontáneo cuando $\theta = 0^\circ$

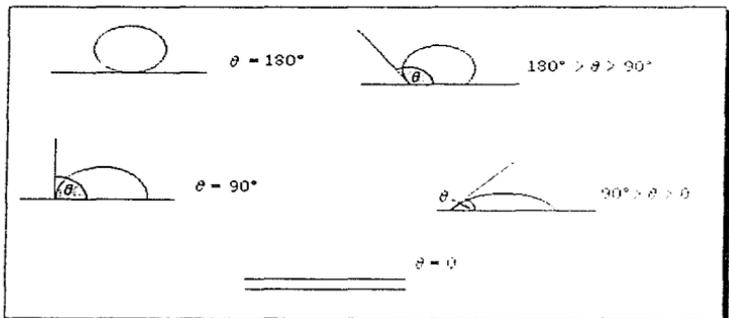


Fig. 1.2 Formas que adquiere la gota en función del ángulo de contacto.

Trabajo de cohesión

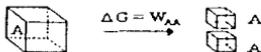
El trabajo de cohesión se define como:

$$\Delta G = 2\gamma_A = W_c$$

Se puede explicar como el trabajo que se requiere para separar una columna de líquido A. Mide la atracción entre las moléculas de ambas porciones.

interpretando γ como la mitad del trabajo de cohesión. Muestra como la **tensión superficial** mide el cambio en energía libre que está involucrado cuando las moléculas del bulto de la solución son llevadas a la superficie.

No superficie \longrightarrow 2 A (B) superficies



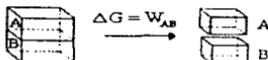
Trabajo de adhesión

El trabajo de adhesión se define como :

$$\Delta G = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} = W_a$$

Es igual al trabajo necesario para separar la fase A de la fase B

1 AB superficie \longrightarrow 1A + 1B superficies



Para $\theta = 0^\circ$ $W_{LL} = 2 \gamma_{LV} = W_{SL}$. El trabajo de adhesión sólido-líquido es idéntico al trabajo de cohesión del líquido. En este caso las interacciones entre sólido y sólido, líquido y líquido, sólido y líquido son equivalentes.

En el otro extremo cuando $\theta = 180^\circ$ $W_{SL} = 0$. En este caso el líquido está en forma tangente al sólido y no hay interacción entre las fases.

De acuerdo con las definiciones anteriores, si $W_{SL} > W_{LL}$ significa que la interacción A-B es lo suficientemente fuerte como para promover el mojado. En forma contrario si $W_{LL} > W_{SL}$ no ocurrirá el mojado del líquido sobre el sólido.

De esta forma, dependiendo del balance existente entre las fuerzas cohesivas del líquido y la adhesión existente entre el líquido y el sólido, será la forma final que adquiere la gota sobre el sólido. (13,17,19)

1.2.3 Dispersión

Cuando el pigmento ya ha sido parcialmente mojado, el paso siguiente es la separación de los aglomerados mediante la aplicación de alguna fuerza mecánica en un área adyacente varias veces mayor que el área de la partícula de pigmento.

Equipo de dispersión

Para elegir el equipo de dispersión se deben tomar en cuenta aspectos como: viscosidad del material a dispersar, método de dispersión (corte o estrujamiento),

tipo de proceso (batch o continuo), tiempo disponible para la dispersión, tamaño final de partícula deseado, etc.

En el molino de tres esferas la dispersión consiste en hacer pasar el material entre el pequeño espacio disponible en las esferas que se encuentran acomodadas en forma lineal y girando hacia la parte interna de las mismas, realizando así un efecto de corte en las partículas.

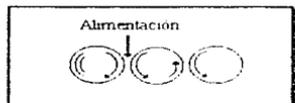


Fig. 1.3 Dispersor de esferas

Existen otro tipo de equipos para dispersar sustancias de baja densidad. Consiste en un cilindro parcialmente llenado con esferitas (aprox. 30 % del volumen del cilindro) ya sea metálicas, de cerámica o piedra, de aproximadamente $\frac{1}{2}$ " a $\frac{1}{4}$ ". La dispersión se lleva a cabo al girar el cilindro sobre su eje horizontal a una velocidad que permita la elevación de las esferitas, las cuales descenderán ya sea rodando, deslizándose o en forma de cascada, y en este movimiento capturarán las partículas del pigmento que estarán sujetas a una acción de impacto y corte. Una modificación de estos dispersores consiste en un cilindro contenedor fijo provisto en la parte central por un eje con ramificaciones de metal, las cuales al girar proporcionarán el movimiento a las esferas de piedra, cerámica o metal. En este tipo de equipo se pueden manejar materiales más viscosos que en el equipo anterior porque el movimiento de las esferas ya no depende de la gravedad.

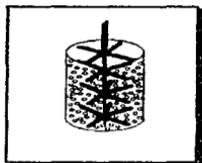


Fig. 1.4 Dispersor de bolas.

Los molinos de arena, cuentas de vidrio o perdigones tienen el mismo principio que los dispersores de bolas. Es un cilindro que puede contener arena, cuentas de vidrio o balines (aprox. $1/32''$ a $1/8''$), que son agitados mediante una serie de discos horizontales que se encuentran distribuidos a lo largo de un eje de rotación en medio del cilindro. La zona de dispersión se encuentra en el espacio comprendido entre los discos de agitación.

Los dispersores de disco de alta velocidad, consisten en una propela dentada que se monta en el extremo de un eje de rotación, para introducirla en forma vertical en el interior de un recipiente cilíndrico que contiene el material a dispersar. El efecto de dispersión se produce mediante una acción de corte a alta velocidad.

Existen otro tipo de dispersores, que consisten en dos piedras circulares acopladas de carburo de silicio. El material a dispersar se coloca en el espacio existente entre ambos discos y la acción de dispersión se produce al hacer girar el disco interno a alta velocidad (aprox. 4000 rpm.) mientras el externo permanece inmóvil. (17.18)

1.2.3 Estabilización de la dispersión

En ausencia de fuerzas de repulsión, las partículas de bióxido de titanio suspendidas tenderán a la floculación en respuesta a las fuerzas de atracción de van der Waals. La estabilidad de la dispersión sólo tendrá lugar si las partículas están separadas lo suficiente debido a las fuerzas repulsivas que excederan en magnitud a las fuerzas de atracción. Las fuerzas de repulsión pueden ser causadas por uno o dos mecanismos; repulsión electrostática entre partículas de pigmento cargadas, o repulsión estérica entre capas de material que se encuentra adsorbido en partículas de pigmentos adyacentes.

Esto puede ser controlado mediante el uso de sustancias que presenten actividad superficial. ⁽⁹⁾

1.3 Papel de los tensoactivos en el proceso de dispersión

Como se mencionó anteriormente los agentes con actividad superficial, mejor conocidos como tensoactivos, juegan un papel importante ya sea en la humectación, dispersión o estabilización del pigmento al preparar la dispersión, por la propiedad particular de alterar la superficie de líquidos y sólidos al ser adsorbidos.

1.3.1 Tensión superficial

El término superficie se refiere a la región entre una fase condensada (líquido o sólido) y una fase gaseosa o vacío, mientras que el término interfase está referido a un sistema que involucra dos fases condensadas. Existen diversos tipos de

superficies e interfaces como: líquido-vacío, sólido-vacío, líquido-gas, líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-gas y sólido-sólido.

En orden de definir una superficie o interfase en términos físicos y químicos, es necesario pensar en términos de energía y recordar que la naturaleza busca el estado de menor energía. En el caso de un sistema de dos fases, si la presencia de una interface resulta en un aumento de energía, la interface se reducirá a un mínimo, y las dos fases se separarán en la medida que lo permita el recipiente, fuerzas gravitacionales, etc. Si la composición del sistema es alterada, la situación energética en la interfase también puede ser alterada, posiblemente dando como resultado una energía interfacial menor, o algún otro efecto que implique un mayor tiempo de separación de las dos fases.

Los líquidos se distinguen de los sólidos por su movilidad o fluidez, ya que las moléculas del líquido son libres de moverse de un punto a otro a través de la masa del líquido. Una molécula en el interior del líquido está rodeada más o menos en forma uniforme por un campo de atracción existente entre la molécula y las moléculas adyacentes. Sin embargo, una molécula que se encuentre en la superficie de la masa del líquido, estará sujeta a un campo asimétrico de fuerzas. Del lado del líquido la molécula está sujeta a fuerzas de atracción ejercidas por moléculas de la misma naturaleza, mientras que del lado del vapor existe una fuerza de atracción ejercida solo por algunas moléculas dispersas de vapor.

Dado que la fase vapor tiene una densidad aproximadamente 100 veces menor a la fase líquida y que las fuerzas de van der Waals son significativas solo a longitudes pequeñas, se puede considerar la atracción ejercida por la fase vapor como nula. Esto produce en cada molécula de líquido que se encuentra en la superficie, una fuerza resultante tendiente a jalar a la molécula al interior de la fase líquida.

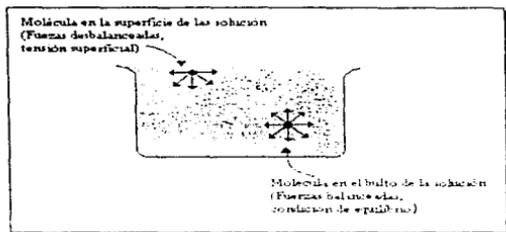


Fig. 1.5 Distribución de fuerzas para las moléculas tanto en la superficie como en el fondo del líquido.

El desequilibrio de fuerzas que existe en la superficie del líquido puede ser igualado a una cantidad definida de energía que tiene la superficie por cada unidad de área. La existencia de esta energía libre en la superficie es una propiedad fundamental de los líquidos y se manifiesta como una tendencia a la contracción. La energía libre se puede expresar en erg/cm^2 , que es matemáticamente y dimensionalmente equivalente a una tensión expresada en unidades de fuerza por centímetro lineal. Esta cantidad es llamada tensión superficial; es una fuerza por unidad de longitud, que la hace dimensionalmente equivalente a energía por unidad de área.

Algunos solutos aun presentes en bajas concentraciones tienen la propiedad de alterar la energía de superficie del solvente en el que se encuentran en un grado extremo. Tales solutos se conocen como tensioactivos y su efecto se conoce como actividad superficial. (1,3,16,20,21)

1.3.2 Tensioactivos

Los tensioactivos son sustancias solubles en al menos una fase de un sistema disperso dado, cuya presencia hace que las propiedades de superficie de la solución cambien en forma muy marcada. Los tensioactivos son caracterizados por poseer una región polar y una no polar en la misma molécula. La parte polar o hidrofílica en la molécula puede tener carga positiva o negativa, dando lugar a tensioactivos catiónicos o aniónicos respectivamente, o puede estar compuesta por una cadena hidrocarbonada flexible que contenga moléculas de oxido de etileno como es el caso de la mayoría de los tensioactivos no iónicos. Es esta naturaleza dual la responsable del fenómeno de la actividad superficial, micelización y solubilidad entre otros. La actividad superficial del tensioactivo dependerá del balance entre sus propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas. (14)

1.3.3 Concepto de HLB

El número de HLB es un valor empírico asignado a la molécula de tensioactivo que expresa el balance hidrófilo-lipófilo, es decir, el balance entre tamaño y fuerza de los grupos con afinidad hacia moléculas polares (agua) y los que presentan afinidad con moléculas no polares (aceites).

El valor de HLB se puede calcular especialmente para algunos tensioactivos no iónicos (moléculas de polioxietileno derivado de alcoholes grasos y ésteres grasos de alcoholes polihídricos), número que está relacionado con una escala para su adecuada aplicación. (14)

HLB	APLICACION
4-6	Emulsificante (agua/aceite)
7-9	Humectante
8-18	Emulsificante (aceite/agua)
13-15	Detergente
10-18	Solubilizante

Tabla 1.3 Clasificación de tensioactivos en función del HLB

1.3.4 Clasificación de tensioactivos

Tensoactivos aniónicos

Un tensioactivo aniónico es caracterizado por tener un grupo hidrofóbico relativamente grande y cargado negativamente, que consiste generalmente en una cadena hidrocarbonada y/o estructura que contenga anillo aromático ($RC_6H_4SO_3^- Na^+$ Alquil benceno sulfonato). La parte hidrofílica es comúnmente un grupo alquilsulfonato ($NaSO_3^-$) o un alquilsulfato ($NaOSO_3^-$). Estas partes hidrofílicas son muy comunes, por contener ácido sulfúrico e hidróxido de sodio que son materias primas baratas que reaccionan fácilmente con materiales orgánicos.

Los tensioactivos a base de sales de sodio, potasio y amonio son más solubles en agua que en disolventes orgánicos, mientras que los tensioactivos a base de sales de calcio, bario y magnesio presentan un comportamiento de solubilidad inverso.

Tensoactivos catiónicos

Se caracterizan por tener un grupo hidrofóbico con carga positiva que se construye generalmente alrededor de nitrógeno pentavalente (compuestos de cuaternario de amonio).

Los tensoactivos catiónicos son posiblemente los más valiosos para promover la dispersión de pigmentos en vehículos orgánicos. Se piensa que esta capacidad es debido a la habilidad de los tensoactivos catiónicos para adsorberse en superficies sólidas (especialmente silicatos). Para lograr una fijación que es lo suficientemente fuerte para desplazar en forma efectiva el aire y la humedad, y así lograr un enlace bastante sólido.

Muchos de los agentes catiónicos empleados para la dispersión de pigmentos tienen la fórmula general $RNH_3^+ Cl^-$, con la posterior sustitución de los átomos de hidrógeno por radicales alquil ($RN(CH_3)_3^+ Cl^-$ Cloruro de cuaternario de amonio). Algunos tensoactivos cuaternarios presentan actividad fungicida y germicida, y también tienden a ser irritantes y venenosos.

Estos tensoactivos son generalmente incompatibles con los iónicos, ya que sus grandes iones con carga opuesta reaccionan para formar sales que son insolubles en agua. Estos tensoactivos son comúnmente empleados en sistemas no acuosos o sistemas acuosos con pH ácido.

Anfotéricos

Estos tensoactivos se caracterizan por poseer grupos químicos que se comportan como catión o anión, dependiendo del pH del sistema en que se encuentran ($RN^+H_2CH_2COO^-$ Aminoácido de cadena larga). La aplicación de este grupo en la industria de los recubrimientos y tintas es poco usual.

Tensoactivos no iónicos

Como su nombre lo indica, los tensoactivos no iónicos no se ionizan en sistemas acuosos, pero si pueden ser solvatados mediante puentes de hidrógeno debido a los átomos de oxígeno con que cuentan. La parte hidrofílica generalmente está constituida por grupos hidroxilo y/o grupos éter ($RC_nH_2(OC_2H_4)_mOH$ Alquil fenol polietoxilado). Ya que ambos grupos presentan un débil carácter hidrofílico, es necesario que se encuentren en la cantidad adecuada para brindar solubilidad a la molécula de tensoactivo. Aún cuando la parte hidrofílica puede ser mayor que la porción hidrofóbica, una de las ventajas de los tensoactivos no iónicos es que son compatibles con los tensoactivos iónicos.

La cadena de óxido de etileno es el factor clave en el diseño de muchos tensoactivos no iónicos, ya que dicha cadena puede ser introducida en casi cualquier compuesto orgánico que posea un hidrógeno reactivo. Generalmente se requiere que al menos el 60 % en peso del tensoactivo esté formado por el óxido de etileno. A mayor temperatura es necesario un incremento en la cadena de óxido de etileno ya que la solubilidad de estos compuestos decrece con un aumento de temperatura. ⁽¹⁸⁾

1.3.5 Micelas y cmc

La naturaleza dual de las moléculas de tensoactivo es responsable de la tendencia para disminuir la energía libre del sistema mediante su adsorción en la interface. Sin embargo cuando la superficie disponible se encuentra saturada, la disminución de energía se produce por otros mecanismos.

Estudios sobre las propiedades de soluciones de tensoactivos y la medición de algunas propiedades como tensión superficial, conductividad eléctrica, o

dispersión de la luz en función de su concentración ha producido curvas que normalmente muestran severas discontinuidades a concentraciones relativamente bajas. El cambio repentino en la medición de una propiedad es interpretado como un cambio significativo en la naturaleza del soluto. Estas y otro tipo de mediciones sirven como evidencia de la formación de agregados o micelas en soluciones de tensoactivos que se presentan a concentraciones bien definidas.

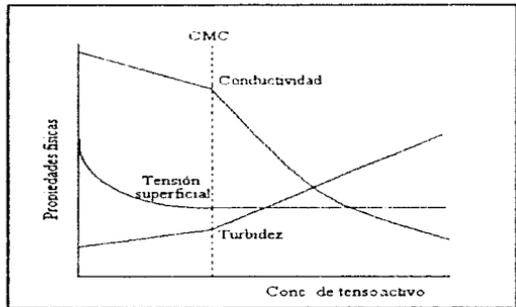


Fig 1.6 Efecto de la cmc en propiedades físicas de soluciones de tensoactivos

El resultado de los estudios de las propiedades de las soluciones acuosas de tensoactivos se interpretan en términos de una asociación esférica de moléculas de tensoactivo —la micela. Se propone que esta estructura es un agregado de 50 a 100 moléculas orientadas de tal manera, que las partes hidrofóbicas de los

monómeros se asocian protegiéndose mutuamente del contacto con la fase acuosa, mientras que la superficie consiste de una capa de los grupos hidrofílicos, contraiones disociados, moléculas de solvente, etc.

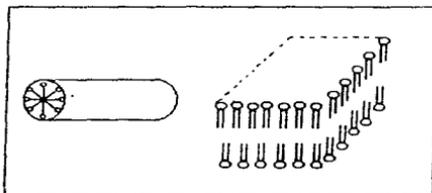


Fig. 1.7 Formas típicas de micelas

Las micelas no son especies estáticas, se encuentran en constante movimiento debido a un rápido intercambio de moléculas entre los agregados y la solución.

Aún cuando la representación común de una micela es mediante una esfera con un diámetro aproximadamente igual a la cadena hidrocarbonada, los requerimientos de empaquetamiento conducen a que las micelas adquieran también forma elipsoidal, laminar, cilíndrica, etc.

Efecto de los electrolitos en la cmc.

En los medios acuosos, la presencia de electrolitos provoca un descenso en la cmc de la mayoría de los tensoactivos, con un mayor efecto sobre los tensoactivos iónicos.

Para los tensoactivos iónicos, el efecto de la adición de electrolitos en la cmc provoca una reducción en las fuerzas electrostáticas de repulsión entre los grupos que presentan carga, y por lo tanto, una menor contribución de estos grupos en la energía que se opone a la micelización.

Para el caso de los tensoactivos no iónicos, los cambios en cmc se relacionan con la cantidad de trabajo requerida para perturbar la estructura del solvente acuoso por la inserción de la molécula de tensoactivo. Si el electrolito favorece la estructura del solvente, es decir, si incrementa la organización de las moléculas de agua a través de los iones agregados, la introducción del monomero del tensoactivo requerirá una cantidad adicional de trabajo. El resultado neto será la disminución de la solubilidad del tensoactivo y una disminución de la cmc. Si por otra parte, los electrolitos no favorecen las estructuras del solvente, el trabajo requerido será menor, la cmc aumentará y el electrolito favorecerá la solubilidad del tensoactivo.

La efectividad de un ion dado en alterar el proceso de micelización puede ser cualitativamente igualado al radio de hidratación del ion. En general, a menor radio de hidratación del ion, mayor es el efecto en la cmc.

Efecto de la temperatura en la cmc.

La cmc de la mayoría de los tensoactivos iónicos presenta un mínimo conforme la temperatura varía de 0 a 60°-70 °C, y los tensoactivos no iónicos alcanzan el mínimo en cmc alrededor de los 50 °C.

Una posible razón es el grado de hidratación de la parte cargada de la molécula de tensoactivo, ya que las moléculas de agua son altamente sensibles a los cambios de temperatura. Conforme aumenta la temperatura, el grado de hidratación

disminuye. El resultado neto será la pérdida de factores energéticos que favorecen la solubilidad del tensoactivo y un incremento en la tendencia a la formación de micelas.

Sin embargo, al mismo tiempo que se provoca la disminución en la hidratación del grupo hidrofílico a altas temperaturas, también se reduce la interacción entre moléculas aisladas de agua; que se manifiesta en una reducción del efecto hidrofóbico. Tal efecto favorecerá la solubilidad de la parte hidrofóbica en agua y se opondrá a la formación de micelas. Como los dos efectos por temperatura se oponen, el efecto neto en c_{mc} , dependerá de la magnitud relativa de ambos.

Para el caso de la c_{mc} de tensoactivos no iónicos que contienen moléculas de óxido de etileno, la interacción de los grupos hidrofílicos es básicamente por puentes de hidrógeno, por lo que estos materiales exhiben una solubilidad inversa a la temperatura.

Efecto del pH en la c_{mc} .

Para tensoactivos con importancia a nivel industrial, consistentes en sales de ácidos fuertes de largas cadenas alquílicas, se puede esperar que el pH de la solución tenga un efecto pequeño. En soluciones de sales sulfato o sulfonato, donde la concentración de ácido o base exceden significativamente la del tensoactivo, el exceso se comportará como si fueran electrolitos neutros con los mismos resultados que produce un electrolito.

A diferencia de estos, los tensoactivos carboxilados exhiben alta sensibilidad al pH, ya que el ion carboxilo no es completamente ionizado cerca o por debajo de su pK_a . Las interacciones electrostáticas retardarán la formación micelar y

variara con el pH de la solución resultando en un cambio en cmc. Cuando el tensoactivo es ionizado el exceso de ácido o base actuará como electrolito neutro.

Se espera que el pH no afectará la cmc de los tensoactivos no iónicos. Sin embargo, a muy bajo pH es posible la protonación del oxígeno que compone el óxido de etileno.

Anfotericos. A bajos pH materiales que contienen grupos carboxyl y amina actuarán como tensoactivos catiónicos y a pH altos se mostrarán como aniónicos. (9.1.3)

1.4 Estabilidad de la dispersión

Existen básicamente tres fuerzas de interacción producto de la cercanía entre las partículas del pigmento debido al movimiento Browniano.

Fuerzas de van der Waals (atracción)

Fuerzas electrostáticas (repulsión para el caso de dispersión de pigmentos)

Impedimento estérico (repulsión)

1.4.1 Fuerzas de van der Waals

Las fuerzas de van der Waals se dividen en tres grandes grupos: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión; siendo estas últimas las de mayor importancia debido a su universalidad. A diferencia de las interacciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido, que requieren por lo menos que una de las especies involucradas tengan carga, las fuerzas de dispersión no dependen de la naturaleza química de las especies involucradas. Es por esto, que las fuerzas de

dispersión son de gran importancia en una gran variedad de fenómenos como la condensación de moléculas no polares, puntos de ebullición, tensión superficial, y otras propiedades físicas de los estados condensados como adsorción, adhesión y procesos de lubricación. En general las fuerzas de van der Waals presentan las siguientes características:

Tienen un gran alcance comparadas con los enlaces covalentes, alcanzando en algunos casos hasta 10 nm o más.

Pueden ser repulsivas o atractivas dependiendo de los potenciales de ionización de las especies involucradas.

Las fuerzas de van der Waals son anisotrópicas para casi todas las moléculas excepto las esféricas. La polarización de la mayoría de las moléculas es diferente en cada caso, ya que la respuesta de los electrones a un campo externo será en forma anisotrópica. Una consecuencia de este efecto será que las fuerzas de dispersión entre dos moléculas dependerá de su orientación molecular.

Las fuerzas de van der Waals son no aditivas y son afectadas por la presencia de otras moléculas adyacentes. La interacción total entre un grupo de moléculas o partículas será mayor que la suma de las interacciones entre pares de moléculas.

Para distancias mayores a 5 nm las fuerzas de dispersión experimentan un efecto retardado. Al generar una molécula un campo eléctrico por un dipolo, ese efecto tardará cierto tiempo en afectar a la molécula adyacente y cuando el dipolo de la molécula vecina retransmite este efecto a la primera molécula, esta tal vez ya no tiene la mejor orientación para lograr la máxima interacción. (12,13)

1.4.2 Fuerzas electrostáticas

La mayoría de los pigmentos inorgánicos son óxidos o sales insolubles. Ambos grupos químicos poseen superficies que tienden a atraer una capa externa de moléculas de agua; por este hecho se podría decir que son autodispersables. Sin embargo, en la dispersión de pigmentos esta barrera deber ser mucho mayor, lo que se logra mediante la adición de tensoactivos que tengan moléculas ionizables. De esta forma la superficie adsorbera el anión o catión del tensoactivo formando así una doble capa eléctrica.

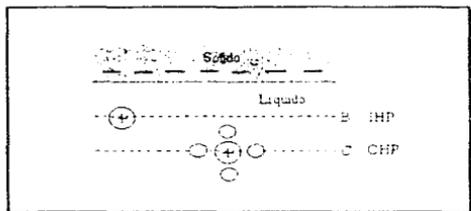


Fig. 1.8. Modelo de la doble capa eléctrica.

El ion del tensoactivo puede ser adsorbido por la partícula, para lo cual debe estar sin solvatar o solo parcialmente solvatoado. El centro de estos iones se coloca en el plano B, llamado plano interno de Helmholtz. Si los iones no han sido específicamente adsorbidos, no pueden acercarse más allá del plano C llamado plano externo de Helmholtz o capa de Stern. En la parte externa dentro de la solución que se encuentra en el plano externo existe una parte difusa de la doble capa la cual consiste en una mezcla de iones positivos y negativos.

La distribución de iones en esta parte resulta de la oposición de efectos térmicos tendientes a distribuir los iones con igualdad, y de las fuerzas coulombicas tendientes a crear una distribución uniforme.

De esta forma, cuando dos partículas que han desarrollado una doble capa, se comienzan a traslapar, se producirá un efecto de repulsión debido a que las dobles capas de ambas, siendo del mismo signo provocarán un aumento en el potencial eléctrico entre las partículas. Este aumento en potencial involucra un aumento en la energía libre del sistema; esta interacción representa una barrera en la aproximación de las moléculas; y si las partículas no pueden entrar en contacto no es posible que formen agregados o aglomerados. Por lo tanto la intersección entre las dobles capas eléctricas representa una barrera energética. ^(9,12,13)

1.4.3 Impedimento estérico

El impedimento estérico lo constituye una barrera mecánica formada por el extremo no adsorbido del material que es compatible con la disolución.

Las sustancias que se emplean para brindar el impedimento estérico deben tener una naturaleza química dual; una porción de la molécula debe presentar baja solubilidad en el medio de dispersión y otra porción debe presentar una gran afinidad para adsorberse en la superficie de la partícula, así como un alto peso molecular. El resultado final será la formación de una capa de adsorción que representa una barrera que favorecerá la estabilidad de la dispersión.

La aproximación entre dos partículas que tienen capas adsorbidas puede dar lugar a dos situaciones: un efecto osmótico debido al incremento en la concentración

local de las especies adsorbidas en las dos partículas, y una restricción de volumen causada por la interacción de las especies.

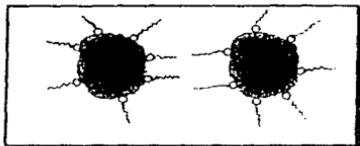


Fig. 1.9 Estabilización de pigmentos mediante impedimento estérico.

En ambos casos el sistema experimenta una disminución de entropía, por lo tanto, para recuperar esa pérdida de entropía, las partículas se desplazarán buscando mayor libertad de movimiento, mientras que el solvente también se desplaza para solvatar las partículas ya desplazadas.

El resultado de esto, es una barrera energética que retarda la aproximación entre partículas y representa un mecanismo de estabilización. (11,12,13,18)

1.4.4 Efecto del movimiento Browniano.

Conforme disminuye el tamaño de partícula, el impacto de las moléculas del medio de dispersión contra la partícula del sólido es más significativo. Las moléculas de cualquier líquido se encuentran en constante agitación térmica, y al momento de bombardear la partícula, la desplazan. Conforme el tamaño de partícula es mayor al de las moléculas del medio de dispersión, los impactos que

recibe de un lado son neutralizados por los que recibe del lado opuesto, y el movimiento de la partícula será poco afectado por este bombardeo. Por el contrario, si disminuye el radio de partícula, los impactos que reciba serán en forma desigual y tenderán a moverla. Este movimiento lo presentan básicamente partículas que miden 1 μm o menos. Es por esto, que el movimiento browniano no contribuye normalmente a mejorar las propiedades de suspensión.

Al comienzo del proceso de sedimentación la concentración de las partículas en la dispersión es uniforme a través del medio. A condición de que las corrientes de convección térmica y la floculación del pigmento estén ausentes, las partículas descenderán; y en el proceso de recolección en el fondo del recipiente, las partículas tenderán a actuar sobre ellas mismas casi en la misma proporción que lo hacen las partículas del medio. Este impacto desequilibrado neutralizará la fuerza gravitacional causando sedimentación y estableciendo un gradiente vertical de concentración de partículas. (18)

1.4.5 Sedimentación de dispersiones

La figura 1.10 muestra la sedimentación de una partícula esférica en un líquido newtoniano bajo efecto de la gravedad. La resistencia que ofrece la viscosidad del líquido en el que se encuentra sumergida la partícula se puede calcular mediante la ley de Stokes:

$$F = 6\pi\eta r v \quad (1.1)$$

donde:

F = Resistencia (dinas)

r = Radio de la esfera (cm)

η = Viscosidad (poises)

v = Velocidad (cm/s)

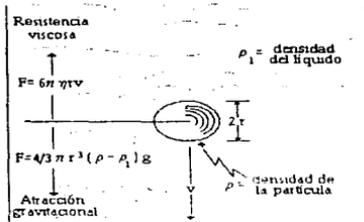


Fig. 1.10 Factores que intervienen en la sedimentación de partícula

Suponiendo que la partícula esférica tiene densidad ρ . Cuando se coloca en un líquido de densidad ρ_1 el peso de la partícula tiende a jalarla hacia abajo, mientras el líquido trata de empujarla en el sentido opuesto. El resultado neto generalmente es una fuerza descendente ($\rho > \rho_1$) igual a:

$$F = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_1)g \quad (1.2)$$

Conforme la partícula desciende en el líquido por efecto de la gravedad la viscosidad del líquido se opone a este movimiento. Cuando estas fuerzas se balancean, entonces la partícula desciende a una velocidad constante. Igualando ambas fuerzas la velocidad está dada por:

$$6\pi\eta v = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_l)g$$

$$v = \frac{218r^2(\rho - \rho_l)}{\eta} \quad (1.3)$$

Esta ecuación muestra que la sedimentación de la partícula será acelerada por el incremento en el tamaño de partícula y descenderá conforme la viscosidad del líquido sea mayor.

Cuando una pintura permanece por algún tiempo sin moverse, se observa una tendencia gradual del pigmento a descender, y al menos que algo se oponga a este efecto, se obtendrá un sedimento compacto, difícil de volver a dispersar en el fondo del recipiente.

Como se indicó en la ecuación 1.3, la sedimentación se puede retardar manipulando tamaño de partícula y densidad del medio, pero no previene la sedimentación. Por lo tanto se requiere que el sistema presente cierta tendencia a la floculación o que tenga estructura coloidal. (12-16)

1.4.6 Influencia de la formación de flocúlos en la sedimentación.

Ya que los flocúlos son mas grandes que las partículas individuales, estos tienden a sedimentar mas rápido. Además, como parte del proceso de floculación las partículas mas pequeñas son arrastradas junto con el descenso de las partículas mas grandes. Aún cuando el primer descenso es un paso rápido, pronto es detenido por una suave y nueva fase de sedimento, dejando en la parte superior una fase líquida mas o menos transparente. Por lo tanto en este momento, la

floculación y compactación se oponen entre sí. Así, el grado de compactación del pigmento se emplea frecuentemente para medir el grado de defloculación en una dispersión.

Bajo condiciones normales de almacenamiento la estructura de floculos formada por el sólido es capaz de resistir la fuerza gravitacional que se opone.

Aún cuando el estado de floculación contribuye en buena medida a la suspensión del pigmento, esta desviación del estado disperso tiene como consecuencia disminución del poder cubriente y otras propiedades como la durabilidad.

1.4.7 Influencia de la estructura coloidal en la sedimentación.

El estado coloidal se alcanza cuando el material está finamente dividido y disperso en un medio en el cual conserva su entidad como partícula. Como la función de la molienda es lograr una dispersión completa, el provocar la floculación representa dar marcha atrás en este proceso, por lo que se busca sacar provecho de la estructura coloidal que promueven algunos espesantes. Al introducir estos agentes controladores de flujo, se logra mantener una buena dispersión del sólido y se puede asegurar el estado de suspensión del mismo. (18)

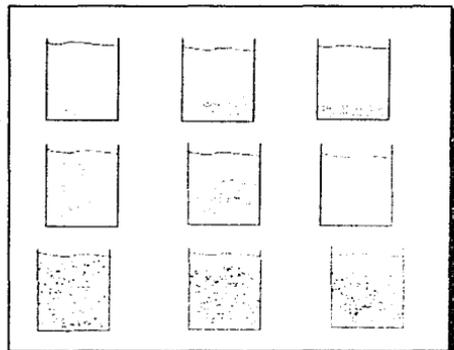


Fig. 1.10 a) Dispersión no estable, b) Partículas flocculadas, c) Dispersión en estado coloidal

1.5 Viscosidad

La capacidad de flujo es una propiedad general de líquidos y semisólidos y siempre interviene en la descripción de sus propiedades. La rama que estudia el flujo de la materia se denomina reología y se considera que comprende la hidrodinámica, que estudia el flujo de líquidos puros y la reología propiamente dicha, que estudia el comportamiento, más complicado, de soluciones, dispersiones, geles, etc.

Se pueden distinguir dos clases de flujo:

Flujo laminar-- Cuando el fluido sigue líneas de corriente continuas

Flujo turbulento -- Flujo inconstante que causa remolinos.

En el flujo turbulento la resistencia es mayor que en el flujo laminar. A velocidades bajas, el flujo suele ser laminar y a velocidades altas el flujo se vuelve turbulento. El flujo laminar se ve favorecido por los siguientes factores: tamaño pequeño, viscosidad alta y densidad baja. Estas variables se resumen en el número de Reynolds:

$$R_e = rv\delta / \eta$$

donde:

r = Radio de la esfera

v = Velocidad

δ = Densidad

η = Viscosidad

Cuando $R < 2000$ se considera que el flujo es laminar, y es el tipo de flujo al que se refiere lo siguiente:

La viscosidad o fricción interna durante el movimiento de un líquido se debe al hecho de que las capas de un líquido en movimiento fluyen con diferentes velocidades y por ello se deslizan unas sobre otras. Para la descripción de casos simples se emplea la ley de Newton.

Todos los líquidos exhiben cierta resistencia a fluir, que se mide como su coeficiente de viscosidad, o simplemente viscosidad, que se designa por η . En el seno del líquido hay una superficie plana que es obligada a moverse con respecto a otra superficie plana de igual área, por aplicación de una fuerza F, fuerza de

corte. Se ha observado que la fuerza F que hay que aplicar para mantener una velocidad relativa constante u , es proporcional a la superficie A , e inversamente proporcional a la distancia entre las dos superficies de área A , distancia denominada como x .

La constante de proporcionalidad es la viscosidad del líquido, η

$$F = \eta \frac{uA}{x}$$

o, expresando la velocidad en forma diferencial

$$F = \eta A \frac{du}{dx}$$

En esta ecuación, A es el área de cada una de las capas que experimentan fricción en la dirección del flujo, que sería, por ejemplo, en la dirección y , du/dx es el gradiente de velocidad en la dirección perpendicular a y . En el sistema internacional (cgs) η es la fuerza en dinas requerida por centímetro cuadrado para mantener separadas a la distancia de 1 cm dos planos que se mueven a una velocidad relativa de 1 cm/s .

La unidad de la viscosidad es el poise, aunque muchas veces se expresa η en centipoises, porque su valor en los líquidos ordinarios es muy pequeño. A la razón diferencial du/dx , cuando es finita $\Delta u/\Delta x$ se le llama velocidad de corte. Entonces:

$$\eta = (F/A) / (\Delta u/\Delta x)$$

La reología de las dispersiones generalmente se determina por la fracción volumétrica de la fase dispersa, la magnitud de las fuerzas de interacción entre las partículas y la estructura de los agregados formados. La viscosidad de dispersiones coloidales es siempre mayor que la del disolvente o medio de dispersión pero este aumento de viscosidad es menos marcado en soluciones diluidas, en las cuales no desempeñan papel importante las interacciones y posibles colisiones.

El movimiento de una partícula individual es caracterizada por su coeficiente de difusión, y para el caso específico de una esfera la ecuación de Stokes-Einstein lo describe como:

$$D = kT / 6\pi\eta a \quad (1.4)$$

donde:

η_0 = Viscosidad de la fase continua
 a = Radio de partícula
 k = Constante de Boltzman
 T = Temperatura absoluta

En una dispersión muy diluida las partículas se encuentran en una distribución uniforme y la posición de las partículas es independiente de las partículas adyacentes; pero conforme aumenta la fracción volumétrica de la fase dispersa, la distribución espacial de las partículas dependerá de las fuerzas coloidales presentes.

Einstein propuso un sistema diluido donde no existen fuerzas estáticas entre las partículas ni interacciones dinámicas causadas por el movimiento de las partículas y obtuvo la siguiente ecuación:

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5 \phi) \quad (1.5)$$

donde:

η_0 = Viscosidad del medio de dispersión.

η = Viscosidad de la dispersión.

ϕ = Fracción volumétrica de la fase dispersa.

Sin embargo, si la partícula adquiere por solvatación una capa del medio de dispersión fuertemente retenida a su superficie, Dumanskii propone tomar en cuenta esta capa de solvatación dentro del término ϕ . Si el espesor de esta capa es constante, entonces tanto ϕ como η dependerán del grado de dispersión.

Cuando se trata de dispersiones de partículas anisotrópicas, existe competencia entre el efecto de orientación del flujo y el efecto de desorientación del movimiento browniano. Tanto la anisotropía como la solvatación provocan un aumento en la viscosidad.

Otro factor que puede provocar un aumento en la viscosidad de las dispersiones se debe a la presencia de electrolitos. Este efecto se puede atribuir, en el caso de partículas rígidas, al aumento de volumen efectivo de la partícula a causa de la doble capa. Los sistemas que deben su estabilidad a ligeras interacciones electrostáticas, es porque las partículas han desarrollado una doble capa eléctrica y por lo tanto presentan interacciones a cierta distancia de separación. Las propiedades reológicas de estos sistemas se pueden controlar mediante la fracción volumétrica ϕ , el radio de partícula a , y la concentración de electrolitos.

En las dispersiones cuya estabilidad está dada por la adsorción de capas de tensoactivos, polímeros no iónicos y polielektrolitos, las propiedades reológicas se

definirán por la relación existente entre: tamaño de partícula, fracción volumétrica y grosor de la capa adsorbida.

La reología para dispersiones inestables es un poco más complicada, ya que en este caso, no depende solo de las fuerzas de atracción, sino de la forma en que el sistema llega al estado de floculación o coagulación. A grandes fracciones volumétricas, mientras la dispersión no sea sometida a una acción de corte, se puede formar una red de partículas floculadas. Sin embargo, cuando se somete a corte, la red se desintegra y se forman pequeñas unidades esféricas de partículas floculadas. El tamaño de estas unidades dependerá del balance resultante entre la fuerza de corte y las fuerzas de atracción que mantienen las esferas unidas.

Se espera que cada unidad floculada gire en torno del campo de corte y pareciera que se forman capas como las esferas individuales lo hacen. Pero conforme se incrementa la velocidad de corte, cada unidad en rotación, se comportará como esferas individuales. Por lo tanto la dispersión exhibirá un comportamiento pseudoplástico, que conforme se aumenta la velocidad de corte tenderá a un valor constante en viscosidad. (pseudoNewtoniano). (12,16,21)

CAPITULO 2

ADSORCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

2.1 Mecanismos de adsorción

La adsorción de tensoactivos en una superficie sólida, es un proceso importante en muchas situaciones, incluyendo en las que se desea remover un material no deseado de un sistema, cambiar las características de mojado de una superficie, o la estabilización de sólidos suspendidos (estabilidad de una dispersión). En todas estas aplicaciones, la habilidad del tensoactivo de adsorberse en la interfase sólido-líquido con una orientación específica, y que produzcan el efecto deseado, es controlado por la naturaleza química de los componentes del sistema (sólido, tensoactivo y solvente).

La naturaleza exacta del proceso de adsorción dependerá en gran medida de la naturaleza de la superficie, las especies disueltas y su potencial de interacción con el solvente. Cuando se considera la posible naturaleza de una superficie adsorbente, existen tres grupos principales.

1) Superficie no polar e hidrofóbica:

La adsorción de tensoactivos en esta clase de superficies es básicamente por fuerzas de dispersión. En soluciones acuosas la orientación de las moléculas adsorbidas será tal, que los grupos hidrofóbicos estarán asociados a la superficie sólida y los grupos hidrofílicos se orientarán a la fase acuosa.

En los primeros pasos de la adsorción el grupo hidrofóbico estará depositado en la superficie en forma de "L". Conforme aumente el grado de adsorción, las moléculas se orientarán en forma más perpendicular a la superficie hasta llegar a la saturación en la que se formará una especie de paquete compacto. Se ha encontrado que generalmente la saturación de la superficie se alcanza cerca de la cmc del tensoactivo.

2) Superficies polares sin carga:

La adsorción del tensoactivo en esta clase de materiales es más compleja que en el caso de la superficie no polar. Las fuerzas que operan en una superficie polar incluyen las fuerzas de dispersión, interacciones dipolo, enlaces de hidrógeno y otras interacciones ácido-base. El balance relativo entre las fuerzas de dispersión y las interacciones polares son de gran importancia para determinar el modo de adsorción del tensoactivo. Si predominan las fuerzas de dispersión, la adsorción se dará de manera similar que si se tratara de una superficie no polar. Si por el contrario dominan las interacciones polares, las moléculas de tensoactivo se orientarán de tal forma que el grupo hidrofílico se encontrará en la superficie sólida y el grupo hidrofóbico se orientará a la fase acuosa. En el caso de los sistemas acuosos, la orientación final estará afectada por la fuerza relativa solvente-adsorbente y solvente adsorbato.

3) Superficies con sitios activos altamente cargados:

Es el tipo de adsorción más compleja, ya que debido a la naturaleza de la superficie, los tensoactivos pueden adsorberse por cualquiera de los mecanismos antes citados. Además la adsorción que involucra las interacciones carga-carga son significativamente más sensibles a condiciones externas como pH, electrolitos, etc.

Los materiales que poseen superficies cargadas incluyen casi a todos los óxidos inorgánicos y sales de importancia tecnológica. Conforme la adsorción se desarrolla el mecanismo puede pasar de intercambio de iones, a enlace iónico a fuerzas de dispersión, etc. El patrón de adsorción involucra tres mecanismos; en los primeros pasos la adsorción ocurre principalmente como resultado de intercambio iónico en el cual las moléculas adsorbidas son desplazadas por moléculas de tensoactivo. Durante ese estado las características eléctricas de la superficie permanecerán básicamente sin cambio. Conforme aumenta la adsorción, la unión entre iones

comienza a ser significativa y resulta en un descenso neto en la carga de la superficie, por lo que las propiedades eléctricas de la superficie tenderán a cero al neutralizarse completamente las cargas de la superficie por las moléculas del tensoactivo adsorbido. En esta sección las interacciones entre las cadenas de los tensoactivos adyacentes es significativa y frecuentemente propiciara la formación de agregados. (9,13)

2.2 Factores externos que afectan la adsorción

Las superficies que poseen grupos cargados en solventes acuosos son especialmente sensibles a condiciones externas tales como la concentración de electrolitos y el pH de la fase acuosa. Cuando existe una alta concentración de electrolitos, la superficie sólida puede contener una gran cantidad de iones, lo que propicia que el intercambio iónico sea el único mecanismo de adsorción preferido ante las fuerzas de dispersión o la presencia de grupos hidrofóbicos. La doble capa eléctrica de la superficie se compactará a solo unos cuantos angstroms de grosor, disminuirá la atracción entre los grupos de la superficie y del sólido que tienen cargas opuestas, así como la repulsión existente entre las moléculas del tensoactivo.

Al incrementar la concentración de electrolitos se provocará un descenso en la adsorción del tensoactivo en superficies con carga opuesta y promoverá la adsorción en moléculas que tengan la misma carga. La presencia en solución de cationes polivalentes como Ca^{2+} o Al^{3+} generalmente favorecerá la adsorción de tensoactivos aniónicos. También pueden considerarse como un puente entre la superficie cargada negativamente y la parte aniónica del tensoactivo.

Un aumento en la temperatura generalmente se traduce en un decremento en la adsorción del tensoactivo iónico, pero su efecto no será tan drástico como el causado

por el pH o la concentración de electrolitos. Los tensoactivos no iónicos que son solubilizados por la formación de puentes de hidrógeno generalmente presentan un comportamiento solubilidad-temperatura inverso en soluciones acuosas. Esto es, la adsorción aumentará en forma proporcional al aumento de la temperatura, y generalmente se alcanzará un máximo cerca del punto Krafft característico del tensoactivo, que es la temperatura en la cual la solubilidad del tensoactivo coincide con la cmc .

La adsorción en superficies sólidas que contengan grupos ácidos o básicos débiles tales como las proteínas, celulosa, y poliacrilatos son especialmente sensibles a variaciones en el pH de la solución. Conforme disminuye el pH de la fase acuosa, la carga neta en la superficie sólida será más positiva. Esto se traduce en que la superficie puede ser más favorable para la adsorción de tensoactivos con la misma carga, y menos favorable para tensoactivos con carga opuesta. Para las superficies que cuentan con grupos básicos débiles como pueden ser las aminas, se presentará el efecto contrario. Esto es, la disminución de pH permitirá la ionización de los grupos básicos de la superficie y se incrementará la adsorción de moléculas con carga opuesta (negativa), y disminuirá la interacción entre grupos con la misma carga. (13,23)

2.3 Ecuación de adsorción de Gibbs

Cuando se presenta el fenómeno de adsorción, una sustancia disuelta en el agua u otro líquido se encontrará en concentraciones diferentes en la superficie que en el bulto de la solución. Esto se debe a la tendencia del líquido a disminuir su energía libre superficial, ya sea por una disminución del área superficial o por un cambio de la concentración del soluto en la interfase, si el cambio está relacionado con una disminución de la tensión superficial.

Al considerar un líquido en equilibrio con su vapor, existe una región en que la densidad y la presión local varían. Esta región interfacial no tiene límites bien definidos, por lo que es necesaria la suposición de un plano matemático para representar la interfase.

La ecuación de adsorción de Gibbs describe el reparto de un tensoactivo en el bulto de la solución y en la interfase.

Si suponemos dos fases α , β en equilibrio con la superficie s que las divide podemos escribir:

$$G = G^{\alpha} + G^{\beta} + G^s \quad (2.1)$$

Definiendo la energía libre de Gibbs para el bulto como:

$$G = U + PV - TS + \sum \mu_i n_i \quad (2.2)$$

Aplicada a superficies se escribe como:

$$G^s = U + \gamma A - TS + \sum \mu_i^s dn_i \quad (2.3)$$

Para un proceso reversible multicomponente la energía libre se define:

$$\begin{aligned} dU &= dQ - dW \\ dQ &= Tds \end{aligned} \quad (2.4)$$

y dado que el sistema puede cambiar tanto el volumen de la fase como el área de la interfase:

$$dW = -PdV - \gamma dA$$

Por tanto:

$$dU = TdS - PdV - \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (2.5)$$

Sustituyendo y obteniendo las derivadas totales:

$$dG = \sum_{\alpha, \beta} (dU + PdV + VdP - Tds - SdT + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i) + Ad\gamma + \gamma dA \quad (2.6)$$

$$dG = \sum_{\alpha, \beta} (Tds - PdV - \gamma dA + PdV + VdP - Tds - SdT + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i) + Ad\gamma + \gamma dA \quad (2.7)$$

Simplificando:

$$dG = \sum_{\alpha, \beta} (VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i) + Ad\gamma \quad (2.8)$$

Empleando la expresión (2.9) que relaciona las propiedades de un sistema cuando se encuentra en una sola fase, para el bulto y superficie

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (2.9)$$

y sustituyendo en (2.8) obtenemos:

$$\sum n_i d\mu_i + \sum_{\alpha, \beta} n_i d\mu_i + Ad\gamma = 0 \quad (2.10)$$

Empleando la ecuación de Gibbs-Duhem (2.11) a temperatura y presión constantes se eliminan los términos de bulto de la ecuación (2.10) y obtenemos:

$$\sum_{i \neq f} n_i d\mu_i = 0 \quad (2.11)$$

$$\sum n_i^s d\mu_i^s + A dy = 0 \quad (2.12)$$

Es la ecuación de adsorción de Gibbs que relaciona γ con el número de moles y los potenciales químicos de los materiales de la interface.

Considerando solo dos componentes (1) solvente y (2) soluto la ecuación toma la forma:

$$n_1^s d\mu_1 + n_2^s d\mu_2 + A dy = 0 \quad (2.13)$$

Dividiendo la ecuación (2.13) entre A :

$$dy = - \frac{n_1^s}{A} d\mu_1 - \frac{n_2^s}{A} d\mu_2 \quad (2.14)$$

La cantidad $\frac{n_i^s}{A}$ llamado exceso de superficie del componente i se define por el símbolo Γ_i .

Empleando esta notación la ecuación de Gibbs se escribe como:

$$-dy = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.15)$$

El significado físico de Γ_2 está determinado por la posición arbitraria del plano matemático que hace a $\Gamma_1 = 0$.

La diferencia entre las moléculas de soluto en la superficie y el bulto da el exceso de superficie de moles de soluto. Este número dividido entre el área de superficie da Γ_2 .

La ecuación (2.15) es una forma de la ecuación de adsorción de Gibbs que brinda la conexión entre exceso de superficie del soluto y tensión superficial de la interfase.

En el equilibrio: $\mu_2^b = \mu_2^s$. El potencial químico depende de la actividad de acuerdo con :

$$\mu_2 = \mu_2^b + RT \ln a_2 \quad (2.16)$$

Aplicando este resultado a la adsorción en soluciones, a es igual a la presión o a la concentración multiplicada por el coeficiente de actividad. Diferenciando la ecuación (2.16) obtenemos:

$$d\mu_2 = RT \frac{da_2}{a_2} = RT \ln (fx_2)$$

Para adsorción, en un intervalo pequeño de soluciones diluidas, el coeficiente de actividad se considera con un valor constante máximo, por lo que la ecuación de Gibbs toma la siguiente forma:

$$\Gamma_2 = - \frac{x}{RT} \left(\frac{dy}{dx_2} \right) ; \quad - \frac{1}{RT} \left(\frac{dy}{d \ln x_2} \right) \quad (2.17)$$

Esta forma de la ecuación de Gibbs muestra que la pendiente del trazo de y vs $\ln C$ mide el exceso en la superficie del soluto. (15)

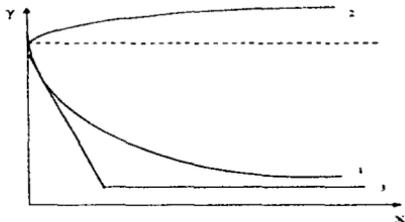
2.4 Ecuaciones de estado de superficies

Un sistema se encuentra en un estado o condición definidos cuando todas sus propiedades tienen valores definidos determinados por el estado del sistema. Así, el estado del sistema se describe especificando los valores de algunas o de todas sus propiedades. Las propiedades del sistema se pueden relacionar mediante la expresión matemática llamada ecuación de estado. En un gas, las propiedades a relacionar son masa, presión, volumen, y temperatura; cuando hablamos de una interface o superficie, existen también funciones que relacionan propiedades superficiales como presión superficial, área superficial, para obtener otros parámetros que son útiles en las aplicaciones de la química de superficies.

La presión superficial (π) se define como la diferencia entre la tensión superficial del solvente y la tensión superficial de la disolución ($\gamma_0 - \gamma$), por lo que representa la presión que ejerce el soluto, sobre la interface solvente-aire al ser adsorbido. Cuando se habla de un medio acuoso, γ_0 es igual a 72,5 dinas/cm. (Tensión superficial del agua a 20 °C). Las curvas de presión superficial vs concentración presentan la siguiente forma:



Las mediciones de tensión superficial en la interface aire-solución se muestran en alguna de las tres formas siguientes:



Las curvas 1 y 3 representan adsorción positiva del soluto, ya que $\frac{d\gamma}{dx}$ es negativa. Γ_2 es positiva. Por otra parte, la pendiente positiva de la curva 2 indica un exceso de superficie negativo. Generalmente, la magnitud de la adsorción negativa es menor a la de adsorción positiva.

Para el caso limite cuando $x \rightarrow \infty$ la curva 1 puede representarse por una línea recta como:

$$\gamma = \gamma_0 - mx = \pi = mx \quad (2.18)$$

De la ecuación (2.18):

$$\frac{d\gamma}{dx} = -m \quad \text{y} \quad x = \frac{\pi}{m}$$

Por tanto la ecuación (2.17) se puede escribir como:

$$\Gamma_2 = \frac{\pi}{RT},$$

que regresando a la definición de Γ_2 se puede escribir como:

$$\pi A = n_2 RT \quad (2.19)$$

La ecuación (2.19) es la ley de los gases ideales para dos dimensiones. En disoluciones diluidas, la película de soluto adsorbido obedece esta ecuación de estado bidimensional tipo gas ideal.

La desviación de las monocapas de Gibbs de la ley de gas ideal para dos dimensiones se observa al trazar $\frac{\pi A}{RT}$ en función de π y no obtener una línea recta. Para estos casos se proponen ecuaciones como:

1) Ecuación de Volmer y Manhart.

$$\pi (A - A_0) = RT \quad (2.20)$$

donde A_0 es una corrección por área de solvatación que representa el área excluida por mol y proporciona una medida de las fuerzas cohesivas en analogía al parámetro V_0 de la ecuación de Van der Waals para gases.

2) Ley de Amagat para gases a alta presión en dos dimensiones:

$$\pi (A-A_0) = qRT \quad (2.21)$$

donde q representa la medición de fuerzas cohesivas

3) Ecuación de Van der Waals para dos dimensiones:

$$\left(\pi + \frac{a}{A^2} \right) (A - A_0) = RT \quad (2.22)$$

4) Ecuación de Langmuir para fases fluidas

Para el desarrollo de esta ecuación se tienen las siguientes suposiciones:

- No existen interacciones moleculares del soluto ni del solvente.
- No considera la formación de multicapas.
- Todos los sitios activos son igualmente probables para ser ocupados por moléculas de soluto.

Para desarrollar el modelo se parte de que existe una rapidez de adsorción y una de desorción que en condiciones de equilibrio se pueden igualar:

$$v_{ads} = k_1 x_2 (1-\theta) \quad ; \quad v_{des} = k_2 \theta$$

$$k_1 x_2 (1-\theta) = k_2 \theta \quad (2.23)$$

donde:

k_1, k_2 = Constantes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente

θ = Fracción de espacios ocupados en la superficie

x_2 = fracción mol de adsorbato en la superficie

$$\frac{k_1}{k_2} x_2 = \frac{\theta}{1-\theta}$$

Por definición: $\frac{k_1}{k_2} = \beta$

$$\beta x_2 = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (2.24)$$

Escrita en términos de β

$$\theta = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (2.25)$$

Para escribir la ecuación de adsorción de Langmuir (25) en términos de parámetros de superficie, se parte de la ecuación de adsorción de Gibbs, escrita en términos de la presión superficial y la fracción de espacios ocupados:

$$\theta = \frac{\Gamma_s}{\Gamma_s^0} = \frac{x_2}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx_2} \right) = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2}$$

$$\int_0^{\theta} d\pi = \Gamma_s RT \int_0^{x_2} \frac{\beta dx_2}{1 + \beta x_2} ; \quad x \leq x_{\text{cmc}}$$

Integrando:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln (1 + \beta x) \quad (2.26)$$

Así, se obtiene la ecuación de adsorción de Langmuir (2.26) que relaciona la presión superficial de la disolución con la concentración en la interfase del adsorbato y con los parámetros de superficie Γ_s y β . (13,15,19)

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como se mencionó anteriormente, para este trabajo se prepararon y evaluaron dispersiones de TiO_2 en medio acuoso.

Como primer paso se prepararon disoluciones agua-tensoactivo a diferentes concentraciones; a las que me referiré como disoluciones patrón. Se determinó tensión superficial y se construyeron gráficas de tensión superficial en función de la concentración de tensioactivo. También se prepararon muestras a diferentes concentraciones de agua-tensoactivo- TiO_2 , empleando un medio mecánico de dispersión; a las que me referiré como pasta, que estuvieron sujetas a determinaciones de tensión superficial, pH, conductividad, viscosidad y sedimentación.

Las disoluciones agua-tensoactivo se prepararon de 2000 ppm hasta 0.122 ppm mediante diluciones consecutivas. Se eligió este intervalo de concentraciones para tener varios puntos que representaran el comportamiento del tensioactivo en solución, por incluir la cme de la mayoría de los tensioactivos y porque a concentraciones mayores, es incosteable a nivel industrial la utilización de los mismos. Se guardaron en cajas petri y se dejaron en reposo 24 horas, tiempo mínimo que se determinó como necesario para que la disolución alcanzara el equilibrio.

La tensión superficial se midió utilizando el tensiometro de DuNouv, cuyo principio se basa en el método del anillo. En este método, la tensión superficial determina la fuerza requerida para desprender un anillo, que generalmente es de una aleación platino-iridio y que está conectado a una balanza de torsión, de la superficie de un líquido. La explicación teórica de estos resultados iguala la fuerza requerida para

desprender el anillo de una superficie, a dos veces el perímetro del anillo multiplicado por la tensión superficial. Se emplea dos veces el perímetro del anillo porque la película del líquido se adhiere tanto por la parte interior como exterior del mismo.

$$F = 2(2\pi r)\gamma$$

Esto asume que la tensión superficial actúa en forma vertical, que el ángulo de contacto es cero, y que el líquido moja completamente el anillo. (21)

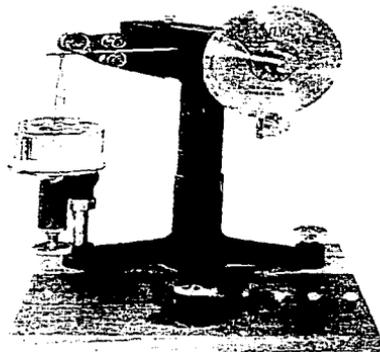


Fig. 3.1 Tensiometro de DuNoüy

El vernier que está conectado a la balanza de torsión proporciona directamente la lectura de tensión superficial en dinas/cm. Sin embargo, para obtener el valor real de tensión superficial, la lectura del tensiometro se multiplica por un factor empirico

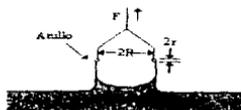
de corrección, por volumen de líquido levantado, desarrollado por Harkins y Jordan, que depende de dos razones adimensionales:

$$F = \frac{Y}{p} = f\left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{r}\right)$$

Donde p es la tensión superficial medida directamente y V es el volumen formado por el menisco.

Antes de realizar cualquier medición, el anillo se sumerge en alcohol, luego en agua y se flamea para eliminar cualquier impureza que pueda alterar la tensión superficial. El anillo se debe colocar en forma uniforme sobre la superficie del líquido ya que una leve inclinación de 1° introduce un error de 0.5% .

Es importante considerar la variación del esfuerzo en el anillo al aumentar la distancia sobre la superficie libre del líquido. Es evidente que conforme el anillo es jalado fuera del líquido el esfuerzo aumentará hasta llegar a un máximo y luego descenderá. Solo se mide el esfuerzo hasta llegar al máximo, ya que pasando de este la medición se dificulta. Se ha notado, particularmente en el caso de anillos pequeños, que la columna de líquido muestra una tendencia a adherirse al anillo y a ser jalada en forma de película. Hasta que se alcanza el máximo esfuerzo, el borde del menisco parece estar enganchado al anillo. ⁽²²⁾



Con las mediciones de tensión superficial se pueden trazar gráficas de tensión superficial vs. concentración de tensoactivo, que permiten determinar de forma rápida si se alcanza la cmc del tensoactivo, y si es así, se puede determinar en forma aproximada el valor de la misma.

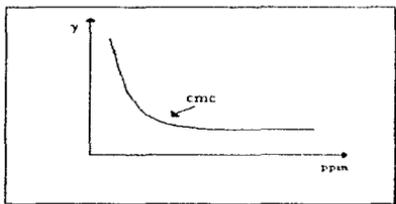


Fig.3.2 Comportamiento típico de la tensión superficial en función de la concentración de tensoactivo.

3.1 Preparación de la dispersión

La gráfica anterior sirve para determinar las concentraciones de tensoactivo a las que se prepararon las mezclas agua-tensoactivo-bóxido de titanio.

Las concentraciones de tensoactivo elegidas oscilan en la cmc, para poder identificar si existe algún desplazamiento de la curva de tensión superficial vs concentración de tensoactivo, como resultado de la adsorción del tensoactivo en solución por el pigmento. Como se mencionó en el capítulo anterior, si el tensoactivo es adsorbido por el TiO_2 , esto provocará una disminución en la concentración de bullo de la solución que de acuerdo con la ecuación de adsorción de Gibbs, se traduce en un aumento en la tensión superficial.

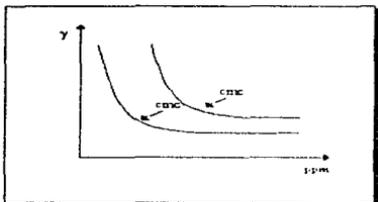


Fig. 3.3 Aumento de la tensión superficial por adsorción del tensoactivo sobre el sólido.

Una vez elegido el rango de concentraciones, se procedió a preparar las disoluciones agua-tensoactivo partiendo de la de mayor concentración hasta obtener las de menor concentración mediante diluciones sucesivas.

Para la etapa de dispersión se empleó el equipo de dispersión de alta velocidad DISPERMAT VMA-Getzmann GmbH-D-5226 Reichshoff. Las principales ventajas de un dispersor de alta velocidad son su simplicidad, velocidad, tiempos cortos de operación y bajo costo. La energía en este caso se transmite al material a través de una propela dentada.

Para una buena utilización de este medio de dispersión es importante cuidar la relación entre variables como: dimensiones de la propela y el tanque, localización de la propela dentro del tanque, y velocidad de rotación de la propela.

La experiencia muestra que la composición de la mezcla y el tamaño del tanque son variables interdependientes. Los tanques con diámetro de hasta 3D (D = diámetro de la propela) son adecuados, pero son más apropiados los de 2.0 a 2.5 D.

Se deben evitar bajos volúmenes de material a dispersar, especialmente cuando el tanque es demasiado largo. Una altura alcanzada por la mezcla igual al diámetro de la propela se considera como el mínimo, pero se recomienda que alcance una altura de 1.5 a 2.0 D.

Se recomienda que la altura de la propela sea de 0.3*altura de la mezcla. Patton por su parte recomienda que la altura de la propela debe ser en centímetros, menor a la viscosidad de la mezcla en poises. (17,18)

Las condiciones a las que se trabajó fueron:

Diámetro de la propela (D) : 4 cm

Diámetro del contenedor : 2.37D.

Altura de la mezcla de 1.62D.

Altura de la propela 0.24 altura de la mezcla.

Velocidad de dispersion 2000 rpm

Elemento	Dimensión recomendada	Dimensión utilizada
Contenedor	2.0-2.5D	2.37D
Altura mezcla	1.5-2.0D	1.62D
Altura propela	0.3 altura mezcla	0.24 altura mezcla

Para llevar a cabo la dispersión, se coloca en el contenedor la disolución agua-tensoactivo; y en el centro se introduce el rotor con la propela hasta la altura antes mencionada. Se comienza a operar el equipo a una velocidad baja de 500 rpm aproximadamente y se agrega gradualmente 30% en peso de dióxido de titanio. Es recomendable para facilitar la dispersión del pigmento, permitir antes de cada adición, que el pigmento ya agregado se incorpore a la solución. Conforme aumenta la cantidad de sólido en la mezcla, se debe disminuir la velocidad de adición y

aumentar la velocidad del rotor hasta alcanzar 2000 rpm, ya que el mojado será cada vez más lento. Se utilizó una velocidad de dispersión de 2000 rpm, por ser la velocidad a la que se forma un vórtice en el centro que permite ver la base de la propela, como se recomienda en la literatura sin introducir aire a la dispersión.

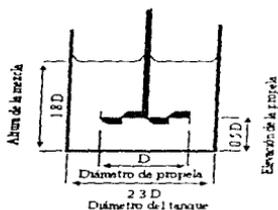


Fig. 3.4 Condiciones de trabajo recomendadas para dispersor de alta velocidad.

La dispersión se lleva a cabo durante 20 minutos, ya que como se mencionó anteriormente, en este equipo no se requieren ni se recomiendan tiempos prolongados de dispersión. Al aumentar el tiempo de dispersión, la temperatura de la pasta se incrementa, lo que se traduce en una disminución de viscosidad, y la consecuente pérdida del flujo laminar.

Una vez hecha la dispersión, se dejaron en reposo las muestras hasta que se formaban dos fases. Una superior que correspondía al líquido en exceso, y la inferior correspondiente al sólido disperso. Es por esta razón que se trabajó con un 30 % de

pigmento, ya que es la razón en peso que permitió obtener la cantidad de líquido en exceso conveniente para realizar las determinaciones que a continuación se explican.

3.2 Determinación de tensión superficial

Fue necesario filtrar el líquido en exceso, porque contiene partículas de bióxido de titanio suspendidas, que al momento de hacer la medición de tensión superficial, se adhieren fuertemente al anillo, por lo que al limpiarlo y flamarlo, las partículas de bióxido se calcinan y pegan al anillo, lo que modifica la superficie y uniformidad del mismo.

Para filtrar el líquido en exceso, se utilizó el equipo de Filtración de vacío Millipore con papel filtro de 0.22 μm . Una vez filtrada la solución, se coloca en cajas petri y se deja sin perturbación durante 24 horas para posteriormente hacer la determinación de tensión superficial como se hizo con las soluciones patrón.

3.3 Medición de conductividad y pH

Se determinaron estas propiedades porque como se menciona en capítulos anteriores, son factores externos que influyen tanto en la cme como en el tipo de adsorción.

Para medir la conductividad del líquido en exceso, se utiliza el puente de conductividad Phillips PW 9504/00 con una celda de inmersión PR 9515/10. La lectura directa del aparato proporciona la resistencia (R_s) en ohms. Para transformarla a conductividad (κ) se emplea la siguiente fórmula:

$$\kappa = \frac{k}{R_s} \cdot 10^6 \quad [=] \quad \frac{\mu\text{m}}{\text{cm}}$$

donde:

$k = \text{Constante de celda} = 0.02 \text{ cm}^{-1}$

Simultáneamente se midió el pH del líquido con un equipo analizador de soluciones Cole Farmer 5800-05 empleando una celda de vidrio.

3.4 Determinación de viscosidad

Se hicieron mediciones de viscosidad por tratarse de una propiedad directamente relacionada con el grado de dispersión del pigmento. Un sistema con el pigmento sedimentado o aglomerado presentara mayor viscosidad que un sistema que presente estructura coloidal. Las determinaciones se hicieron a diferentes tiempos después de preparadas las pastas para tener un parámetro de la estabilidad de la dispersión.

Se utilizó el viscosímetro sincroelectrónico Brookfield de cilindro sencillo. Los valores de la escala mostrados por un indicador son fácil de leer en una escala circular de 13.5 in (con una precisión del 1%). La determinación de viscosidad que toma menos de 3 min, consiste simplemente en insertar un husillo cilíndrico en la muestra y activar el mecanismo rotatorio a una de las tantas velocidades posibles. La lectura se convierte a viscosidad empleando un factor de corrección proporcionado por el fabricante. El viscosímetro Brookfield LV (light viscosity) tiene cuatro husillos; uno de ellos es un verdadero cilindro, pero los otros tres están compuestos por cilindros y discos.

Los instrumentos Brookfield cubren un amplio rango de viscosidad (0 a 640,000 poises) Sin embargo, existen limitaciones inherentes al viscosímetro de cilindro sencillo cuando se trabaja con fluidos no newtonianos.

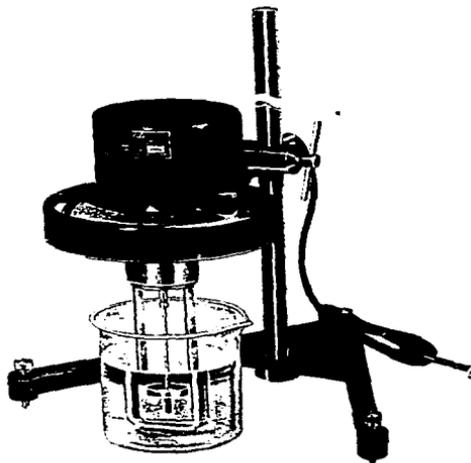


Fig 3.5 Viscosímetro de Brookfield

La pasta se homogeneiza mediante agitación manual y se hace descender el husillo que está adaptado al viscosímetro hasta la marca indicada. Se elige la velocidad de rotación y se enciende el motor. En el momento en que la lectura permanece constante, se apaga el motor y se toma la lectura.

Se utilizó el husillo del # 2 con una velocidad de 60 rpm, por ser la combinación de factores que permite una lectura confiable de viscosidad, ya que las lecturas de viscosidad para las muestras oscilan en el centro de la escala circular. La lectura se toma 2 min después de encender el motor, por ser el momento a partir del que se mantiene sin cambio el valor de la viscosidad de la muestra en turno.

3.5 Grado de sedimentación

Para determinar esta propiedad, la pasta es homogeneizada, colocada en probetas de 50 ml. y se deja sin perturbación durante 5 días, tiempo después del que la mayoría de las muestras permanecían sin cambio. Para obtener el porcentaje de sedimentación se dividen los mililitros que ocupa el sólido entre 50 y se multiplica por 100.

Se hicieron diversos intentos por observar la humectación del dióxido de titanio ante disoluciones a diferentes concentraciones de tensoactivo. Una primera prueba fue esparcir pigmento en la superficie de una disolución de tensoactivo hasta formar una película fina y observar la facilidad con la que se introducía a el seno de la disolución, pero era una prueba demasiado subjetiva y poco cualitativa. El siguiente intento consistió en fabricar pastillas de dióxido de titanio para colocar sobre ellas una cantidad conocida de líquido y cronometrar el tiempo que tardaba en ser adsorbido, pero lamentablemente era un tiempo muy breve, difícil de cronometrar y difícil de discernir entre una concentración u otra, incluso entre los diferentes tensoactivos, razón por la que no se continuo con las pruebas. Por último se coloco en el extremo de un tubo de vidrio una cantidad conocida de pigmento, al cual se adicionaba por la parte superior una cantidad conocida de disolución para cronometrar el tiempo que tardaba en ser adsorbida por el sólido. Esta prueba por el contrario resultaba demasiado lenta y también poco distintiva entre un tensoactivo y otro.

CAPITULO 4

RESULTADOS

Para poder analizar las dispersiones preparadas, de las diferentes pruebas que se describen en el procedimiento experimental se obtienen gráficas que describen el comportamiento de los tensoactivos a diferentes concentraciones en la pasta.

En primer lugar, se construyen curvas de tensión superficial en función de la concentración de tensoactivo. En base con la ecuación de Gibbs, al trazar la curva de tensión superficial vs \ln (concentración), en las cercanías de la cmc se debe obtener una línea recta con pendiente negativa, que al llegar a la cmc, cambiará a una pendiente cero, ya que la disminución de energía libre en este punto será por la formación de agregados de tensoactivo y no por la adsorción en la interfase.

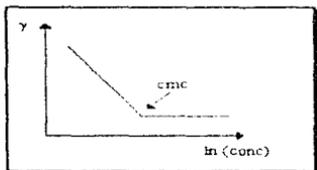


Fig. 4.1 Curva típica de π vs $\ln(x)$.

Esta gráfica permite obtener con mayor exactitud el valor de la cmc. Ambas gráficas se construyen tanto para las muestras patrón, como para el líquido en exceso de la pasta. Una vez determinada la cmc, se traza la curva de presión superficial (π) vs concentración de tensoactivo (x) hasta antes de la cmc.

Los datos con los que se construyen estas gráficas se someten a ajuste utilizando ecuaciones de estado. Para esto se utilizó la hoja de cálculo Origin 4.0. El primer modelo de ajuste fue la ecuación de adsorción de Langmuir para fases fluidas. La ecuación se alimentó al paquete como: $y = P_1 \ln(1 + P_2 x)$, donde $P_1 = \Gamma_s RT$ y $P_2 = \beta$. Parámetros que se obtienen directamente de los ajustes.

Utilizando este primer modelo, el error total de ajuste (χ^2) para la mayoría de los casos, es mayor a la precisión del tensiómetro de DuNouv (0.1 dinas). Es por esto que se probaron varios modelos de ajuste y los mejores resultados se obtuvieron con el modelo que a continuación se presenta:

$$\pi = \pi_0 \left(\frac{\pi_0}{1 + \beta x^p} \right) \quad (4.1)$$

π_0 , β y P son parámetros que se obtienen directamente del ajuste

Simplificando términos:

$$\pi = \pi_0 \left(\frac{\beta x^p}{1 + \beta x^p} \right) \quad (4.2)$$

Utilizando la ecuación de gas ideal bidimensional en la saturación de la superficie:

$$\pi_0 A = RT$$

$$\pi_0 = \frac{RT}{A} = \Gamma_s RT \quad (4.3)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (4.2) se obtiene la ecuación de estado (4.4) Langmuir modificada L2:

$$\pi = \Gamma_s RT \left(\frac{\beta x_1^r}{1 + \beta x_2^r} \right) \quad (4.4)$$

La primera derivada se escribe como:

$$\frac{d\pi}{dx} = \Gamma_s RT \left(\frac{\beta}{1 + \beta x} - \frac{\beta^2 x}{(1 + \beta x)^2} \right) \quad (4.5)$$

Sustituyendo en la ecuación de Gibbs:

$$\Gamma_2 = \frac{x}{RT} \left(\frac{\beta}{1 + \beta x} - \frac{\beta^2 x}{(1 + \beta x)^2} \right) \Gamma_s RT \quad (4.6)$$

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_s} = \theta_s = \left(\frac{\beta x}{1 + \beta x} - \frac{\beta^2 x^2}{(1 + \beta x)^2} \right) \quad (4.7)$$

De lo anterior se concluye:

$$\theta_s = \theta(L) - \theta(L)^2 = 0 \quad (1-0)$$

La ecuación (4.4) es un modelo de ajuste adecuado para representar el comportamiento de la mayoría de los tensoactivos que se utilizaron para este trabajo, aún después de la cmc. La expresión de θ de esta ecuación, contiene un término lineal y otro cuadrático de la θ que aparece en la ecuación de adsorción de Langmuir.

Una vez hecho el ajuste, se tienen los parámetros y la ecuación que permiten calcular a cualquier valor de tensión superficial, la concentración nueva de bulfo de la

disolución como producto del contacto con el sólido; en este caso el bióxido de titanio.

En la fig.4.2 se ilustra el mecanismo de interpolación para obtener la concentración nueva del líquido en exceso, utilizando las curvas ajustadas de π vs x para las soluciones patrón y para el líquido en exceso.

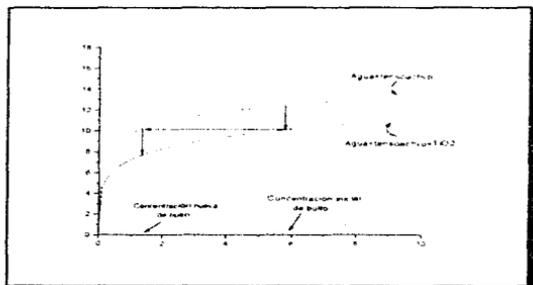


Fig. 4.2

Una vez calculada la concentración nueva se puede obtener una eficiencia de cambio de concentración como:
$$\epsilon = \frac{X_0 - X_1}{X_0} \cdot 100$$

X_0 = Concentración inicial de tensoactivo en la solución

X_1 = Concentración de tensoactivo después de estar en contacto con la pasta

Esta eficiencia solo se puede calcular hasta la cmc, porque la concentración nueva se obtiene en forma analítica a partir de la ecuación de ajuste, la cual no es aplicable después de la cmc, porque en este punto se satura la interfase y comienza el fenómeno de formación de micelas.

Otra forma de determinar la adsorción del tensoactivo, es calculando para cada concentración, la diferencia de presión superficial entre la curva patrón y con pasta.

La presentación de los resultados experimentales se divide en dos partes. La primera corresponde a disoluciones patrón preparadas con agua y tensoactivo. Para la segunda parte, se hizo una modificación en la técnica experimental. El agua que se utiliza en la preparación de las disoluciones patrón, se puso en contacto previo con TiO_2 por espacio de 24 hrs, para luego filtrarla y utilizarla en la misma forma que se hizo para preparar las disoluciones correspondientes a la primera parte, como se señala en el método experimental.

Como se mencionó en capítulos anteriores, la presencia de electrolitos es un factor externo al que son sensibles la tensión superficial y el tipo de adsorción. El TiO_2 al estar en contacto con agua, libera electrolitos que pueden afectar los valores de tensión superficial y la aparición de la cmc.

Para preparar la pasta se utiliza agua, bioxido de titanio y tensoactivo, por lo tanto el fenómeno superficial estará afectado por la presencia de electrolitos. Para considerar este efecto en las disoluciones patrón, es que se pone en contacto el agua con bioxido de titanio durante 24 hrs, para que al comparar las curvas patrón y con pasta, el desplazamiento que presenten se deba únicamente a la adsorción de tensoactivo por el sólido.

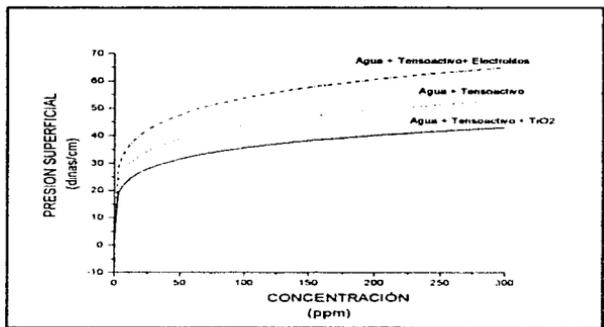


Fig 4.3 Influencia de electrolitos en la tensión superficial

En el caso dioctil sulfosuccinato de sodio (DOSS), como muestra la gráfica 4.1.2 se identifica la eme en 700 ppm; al poner en contacto la disolución con el TiO_2 existe un desplazamiento de la curva π vs x (gráfica 4.1.5), tal que ya no es posible identificar la emef (gráfica 4.1.4), y el valor de π para los puntos de la pasta son menores a los de la curva patrón, lo que indica la adsorción del tensactivo en el sólido.

Al comparar las curvas patrón y con pasta se obtiene la eficiencia de concentración y la diferencia de presión. En ambos parámetros, se observa el máximo valor alrededor de la eme.

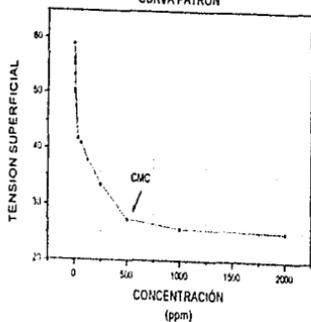
La gráfica de viscosidad muestra una traslación descendente de las curvas conforme transcurre el tiempo después de su preparación. Y la disminución de viscosidad comienza también alrededor de la cmc.

La gráfica de % de sedimentación simula las probetas en las que se colocaron las muestras. La parte sombreada corresponde al sólido disperso y la parte en blanco corresponde al líquido en exceso, que en la mayoría de los casos era turbio y en algunos otros casos completamente transparente. En este caso, para todas las concentraciones el líquido en exceso es turbio, y el máximo porcentaje de sólido (70%) se presenta en 500 ppm.



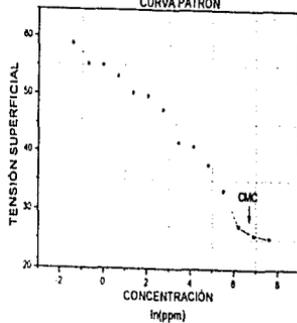
Gráf. 4.1.8

DIOCTIL SULFOSUCINATO DE SODIO
CURVA PATRÓN



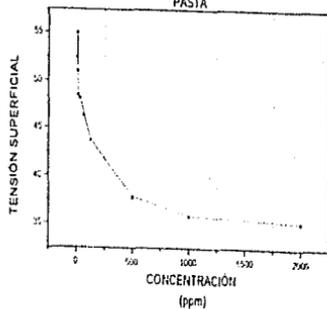
Graf. 4.1.1

DIOCTIL SULFOSUCINATO DE SODIO
CURVA PATRÓN



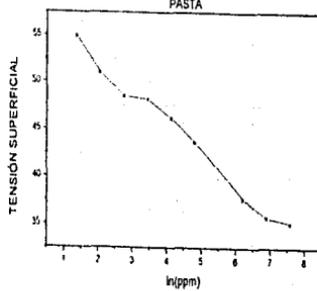
Graf. 4.1.2

DIOCTIL SULFOSUCINATO DE SODIO
PASTA

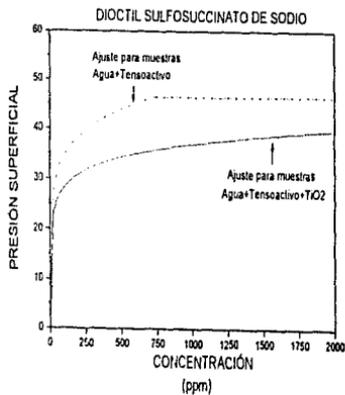


Graf. 4.1.3

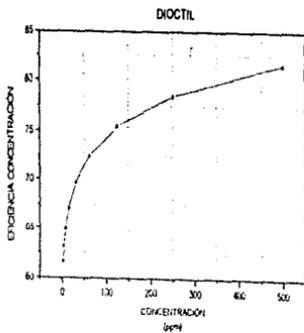
DIOCTIL SULFOSUCINATO DE SODIO
PASTA



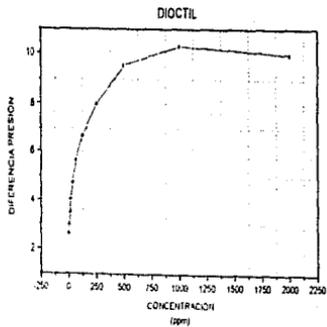
Graf. 4.1.4



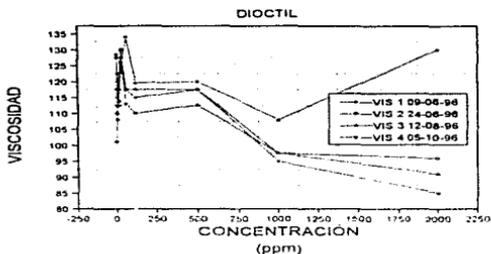
Graf. 4.1.5



Graf. 4.1.6



Graf. 4.1.7



Graf. 4.1.9

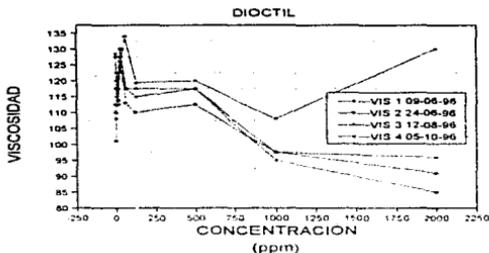
El tensoactivo surfínol CT-324 (SURF 324) es una combinación de tensoactivo aniónico y no iónico, tiene un HLB entre 13 y 20, su función es generalmente como humectante y dispersante.

La curva patrón (gráfica 4.1.10) indica que la cmc se encuentra aproximadamente en 500 ppm, mientras que en la gráfica de la pasta (4.1.13) no es posible distinguir la cmc., no se presenta ningún cambio de pendiente que lo indique.

La gráfica 4.1.14 presenta dos cruces entre la curva patrón y la de pasta, debido a que hay concentraciones en las que el efecto de los electrolitos si se hizo presente.

Es por este cruce, que tanto en la eficiencia en concentración, como en la diferencia de presión se obtienen valores positivos y negativos. Y los máximos valores de porcentaje de sólido (S4 %) en las próbetas (gráfica 4.1.15) se obtuvo en las concentraciones en las que el efecto de los electrolitos no fue apreciable y la posición de las curvas guarda el comportamiento esperado.

En la gráfica 4.1.17 se observa que los valores mínimos en viscosidad se obtienen a partir de la cmc.



Graf. 4.1.9

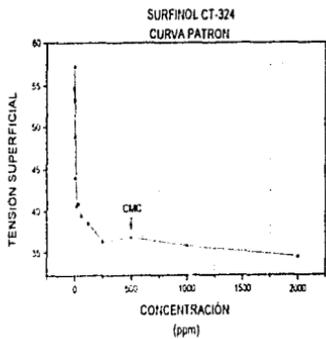
El tensoactivo surfinol CT-324 (SURF 324) es una combinación de tensoactivo aniónico y no iónico, tiene un HLB entre 13 y 20, su función es generalmente como humectante y dispersante.

La curva patrón (gráfica 4.1.10) indica que la cmc se encuentra aproximadamente en 500 ppm, mientras que en la gráfica de la pasta (4.1.13) no es posible distinguir la cmc., no se presenta ningún cambio de pendiente que lo indique.

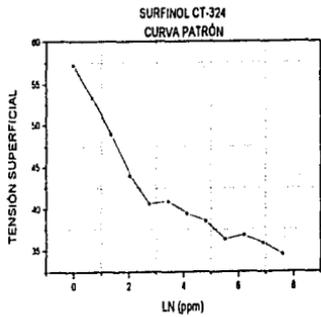
La gráfica 4.1.14 presenta dos cruces entre la curva patrón y la de pasta, debido a que hay concentraciones en las que el efecto de los electrolitos sí se hizo presente.

Es por este cruce, que tanto en la eficiencia en concentración, como en la diferencia de presión se obtienen valores positivos y negativos. Y los máximos valores de porcentaje de sólido (S4 %) en las probetas (gráfica 4.1.18) se obtuvieron en las concentraciones en las que el efecto de los electrolitos no fue apreciable y la posición de las curvas guarda el comportamiento esperado.

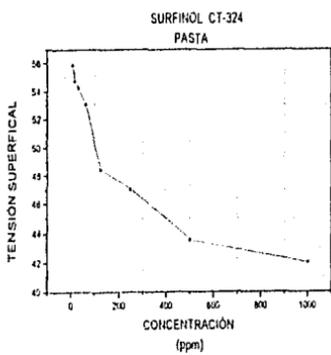
En la gráfica 4.1.17 se observa que los valores mínimos en viscosidad se obtienen a partir de la cmc.



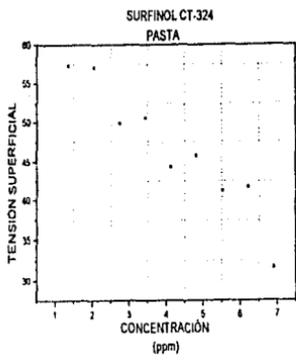
Graf. 4.1.10



Graf. 4.1.11



Graf. 4.1.12

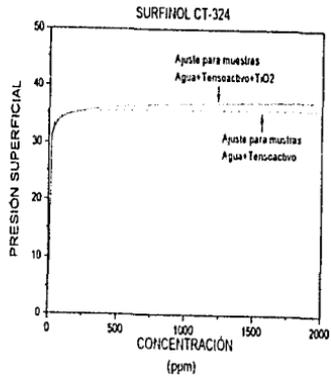


Graf. 4.1.13

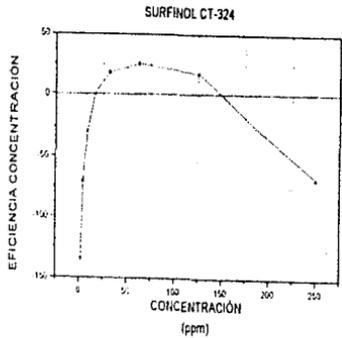
7

Resulados

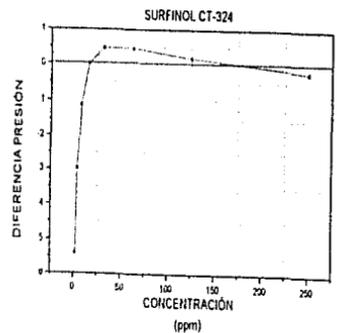
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



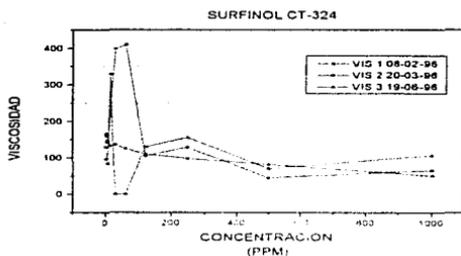
Graf. 4.1.14



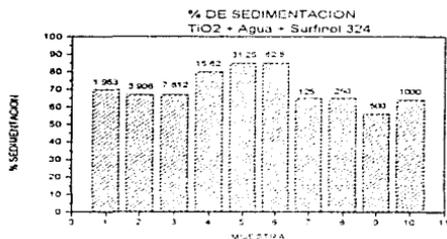
Graf. 4.1.15



Graf.4.1.16

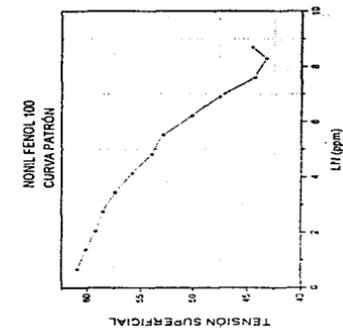


Graf. 4.1.17

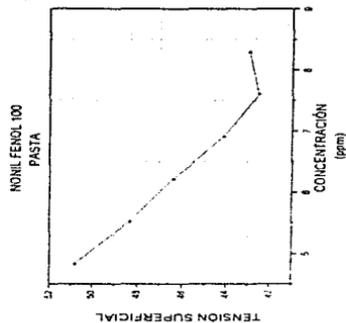


Graf. 4.1.18

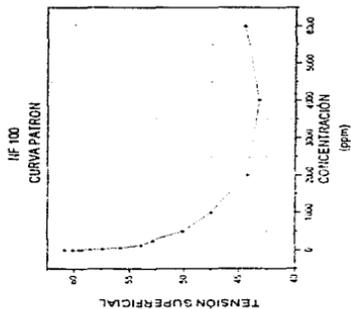
El nonil fenol 100 (NF 100), es un agente de alto peso molecular, no iónico etoxilado, humectante con un HLB de 19. La grafica 4.1.19 muestra que se prepararon disoluciones patrón hasta 6000 ppm y en la grafica 4.1.20 no existe una clara indicación del punto donde comienza la formación de micelas. Tanto la curva patrón como la muestra, muestran el mismo comportamiento.



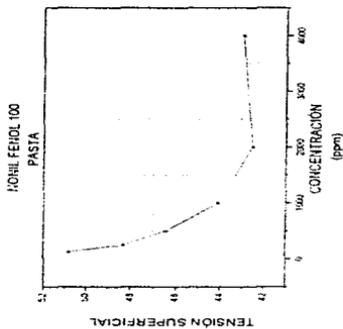
Graf. 4.1.20



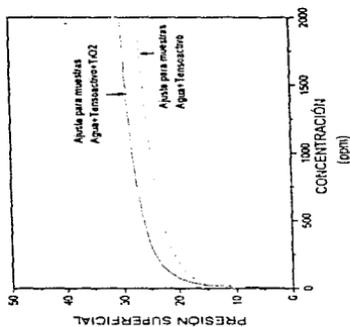
Graf. 4.1.22



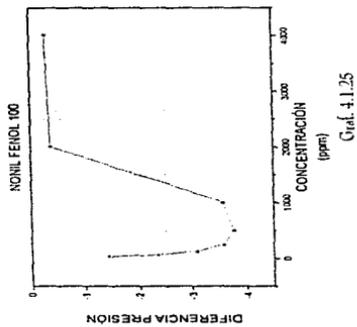
Graf. 4.1.19



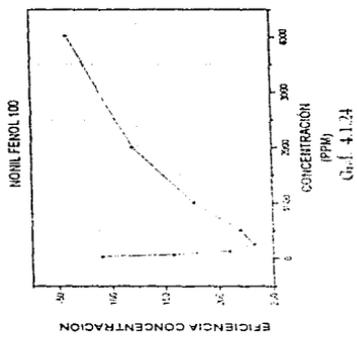
Graf. 4.1.21



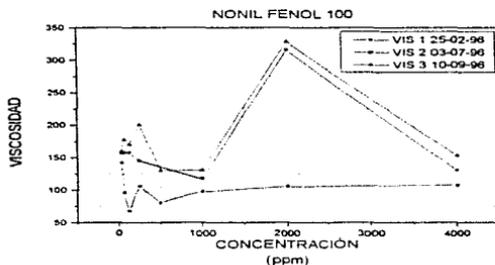
Gráf. 4.1.23



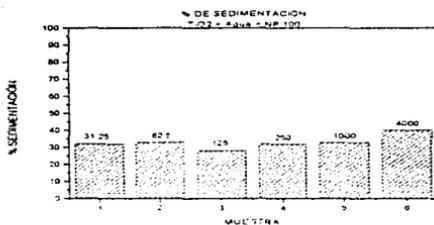
Gráf. 4.1.25



Gráf. 4.1.24



Graf. 4.1.26



Graf. 4.1.27

En la gráfica comparativa 4.1.23, la curva de la pasta está por encima de la curva patrón. Esto es un comportamiento no esperado, al no considerar los electrolitos presentes. Esto provoca que los valores de eficiencia en concentración (gráfica 4.1.24) y diferencia de presión (gráfica 4.1.25) sean todos negativos.

En la gráfica de viscosidad se observa que aumenta conforme pasa el tiempo. En promedio, las viscosidades están entre 100 y 150 cp., pero las dos últimas curvas

presentan un punto fuera del promedio, con una viscosidad alta, tal vez debido a una pérdida accidental durante el procedimiento experimental del líquido en exceso.

La gráfica 4.1.27 muestra que el sólido estaba prácticamente sedimentado en las probetas, ya que el porcentaje de sólido en promedio es de 35%.

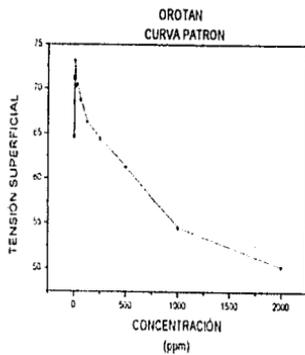
El Orotan 731 es un copolímero aniónico. La gráfica 4.1.28 muestra a bajas concentraciones desviación de lo que sería el comportamiento ideal de la curva de tensión superficial en función de la concentración.

Tanto para la curva patrón (gráfica 4.1.29) como para la de pasta (gráfica 4.1.31), no es posible identificar la cmc debido al comportamiento aleatorio que presenta este compuesto, principalmente en la curva con pasta. Debido a este comportamiento, tampoco es posible aplicar el modelo de ajuste a ninguna de las curvas, por lo que no es posible calcular la concentración nueva en la pasta. Al comparar las curvas patrón y con pasta en la gráfica 4.1.32 se observa nuevamente el comportamiento no esperado, debido a la presencia de electrolitos. Es por esto, que los valores de diferencia de presión son todos negativos.

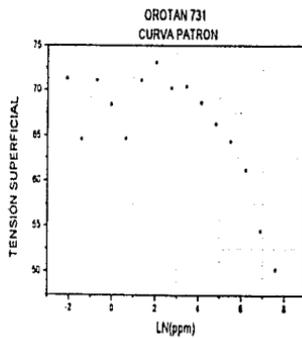
En la gráfica 4.1.34 de viscosidad se observa que permanece prácticamente sin cambio a lo largo del tiempo y se obtiene un valor mínimo de 10 cp a 500 ppm.

En la prueba de sedimentación, hasta 62.5 ppm el líquido en exceso es turbio. Para 125 ppm y 250 ppm, que son las concentraciones con menores porcentajes de sedimentación (25%), el líquido en exceso es completamente transparente. En 500 y 1000 ppm el líquido presenta un tono azulado y fue difícil determinar la división entre el líquido y el sólido. No fue posible filtrar el líquido en exceso de estas concentraciones porque las partículas suspendidas eran menores a $0.22 \mu\text{m}$. Para ambas concentraciones se observan los mayores porcentajes de sólido en las probetas.

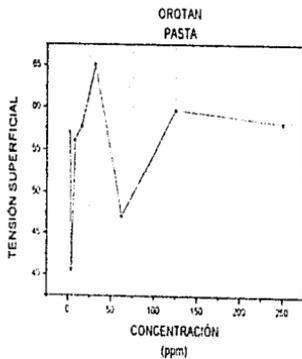
El siguiente candidato, Naftalen sulfonato de sodio (naftalenes) un compuesto aniónico. Tanto la gráfica patrón como con pasta muestran un comportamiento atípico por lo que no es posible identificar la cmc, ni aplicar el modelo de ajuste para ningún caso.



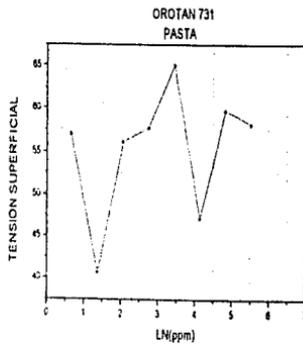
Graf. 4.1.28



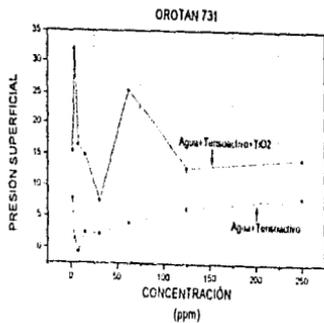
Graf. 4.1.29



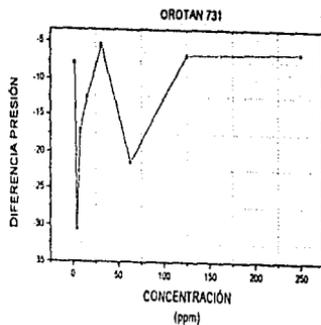
Graf. 4.1.30



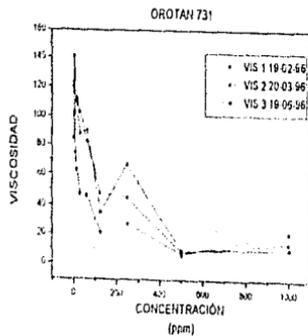
Graf. 4.1.31



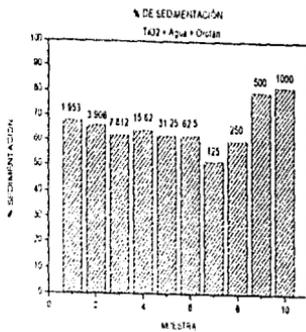
Graf. 4.1.32



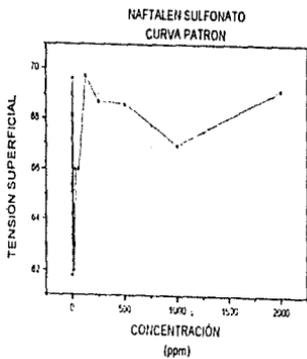
Graf. 4.1.33



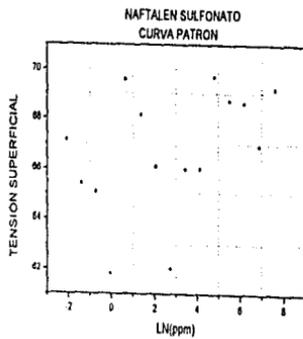
Graf. 4.1.34



Graf. 4.1.35



Graf. 4.1.36



Graf. 4.1.37

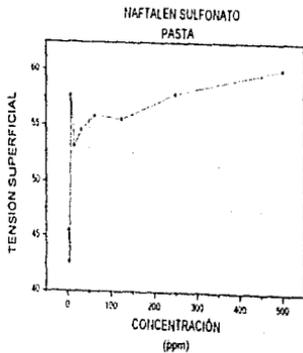


Fig. 4.1.38

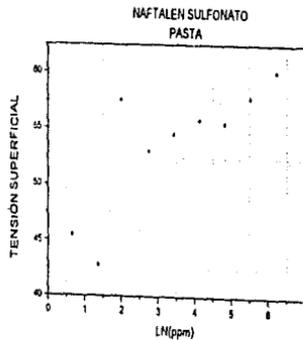
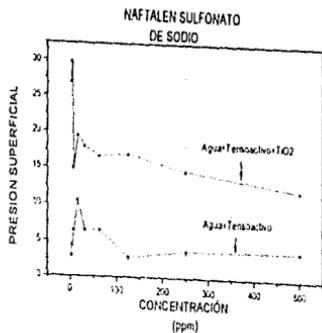
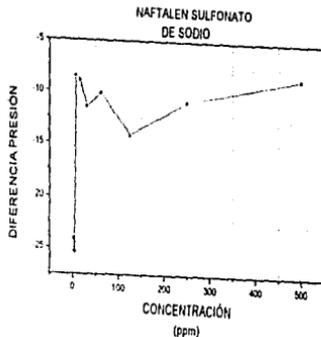


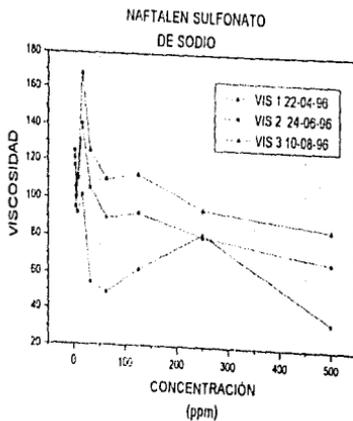
Fig. 4.1.39



Graf. 4.1.40



Graf. 4.1.41



Graf. 4.1.42

El efecto de los electrolitos nuevamente se hace presente, por lo que la gráfica 4.1.40 presenta nuevamente un comportamiento no esperado, y por lo tanto la gráfica de diferencia de presión presenta valores negativos.

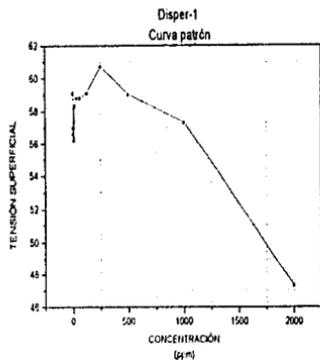
La gráfica 4.1.42 muestra un aumento de viscosidad conforme transcurre el tiempo, y los valores mínimos de viscosidad esta alrededor de 40 cp. El descenso en viscosidad comienza en 35.5 ppm y el valor mínimo de viscosidad es de 40 cp a 500 ppm.

El Disperse-1 es el último de esta primera parte, se trata de un copolímero aniónico.

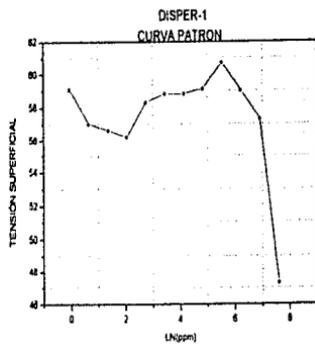
Las curvas patrón y con pasta de y vs x, al igual que los tensoactivos 4 y 5, no muestran un comportamiento sistemático, por lo que es difícil determinar cómo y aplicar el modelo de ajuste, también se observa que presenta poca actividad superficial ya que a 2000 ppm el valor de la tensión superficial es de 47 dinas/cm. La gráfica 4.1.47 muestra que la presencia de electrolitos es un factor considerable en los valores de tensión superficial. Al no poder aplicar el modelo de ajuste, lo único que se puede calcular en este caso es la diferencia de presión (gráfica 4.1.48), de la que se obtienen solo valores negativos por no tomar en cuenta el efecto de los electrolitos.

La gráfica de viscosidad (4.1.49) muestra un desplazamiento de la curva conforme pasa el tiempo. A partir de 125 ppm comienza el descenso en viscosidad, en 250 ppm la viscosidad es de 10 cp. En 500, 1000 y 2000 ppm no fue posible determinar viscosidad, ya que el mismo tensoactivo aglutinó gran parte del sólido en el fondo del recipiente, por lo que restaba prácticamente disolución con una viscosidad muy baja, que no era posible determinar con el viscosímetro a las condiciones de trabajo.

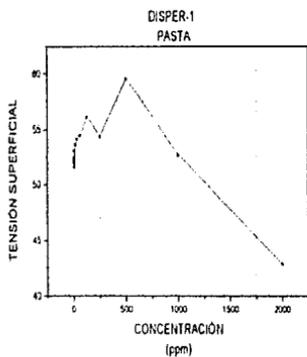
La gráfica 4.1.50 muestra que hasta 125 ppm el porcentaje de sólido es de 70, y el líquido en exceso con aspecto turbio. En 250 ppm se obtiene el 50 % de sólido, pero en este caso el líquido es completamente transparente. En 500, 1000 y 2000 ppm también se tenían probetas pero como parte del sólido se había quedado aglutinado en el fondo del recipiente, no se iba a obtener un valor real de sólido. El líquido en exceso, al igual que con el tensoactivo 4 no se pudo filtrar, porque las partículas suspendidas traspasaban el filtro, y el líquido también presentaba un tono azulado y era difícil identificar la frontera entre el sólido y el líquido en exceso.



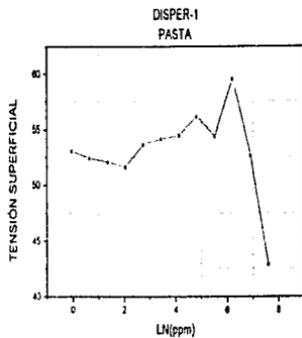
Graf. 4.1.43



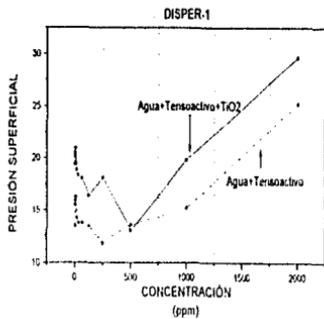
Graf. 4.1.44



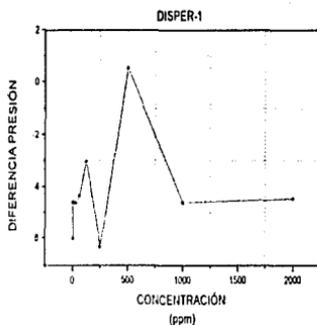
Graf. 4.1.45



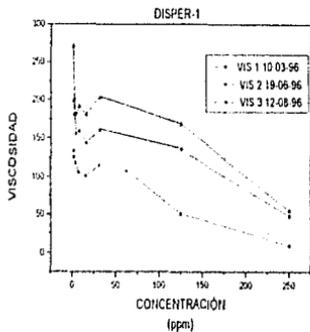
Graf. 4.1.46



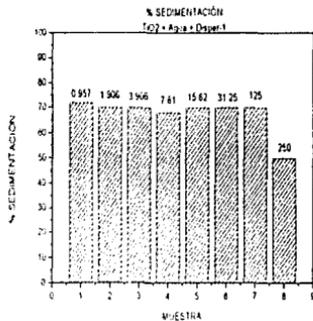
Graf. 4.1.47



Graf. 4.1.48



Graf. 4.1.49



Graf. 4.1.50

La segunda parte de la presentación de resultados involucra 5 tensoactivos.

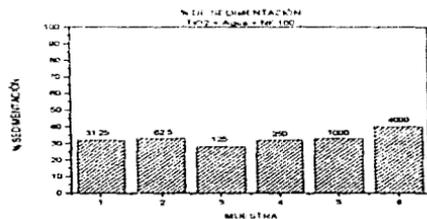
El nonil fenol 10 (NF 10) es un compuesto no iónico etoxilado con HLB de 13.3. La gráfica 4.2.2 muestra una cmc claramente declarada en 30 ppm. La gráfica 4.2.1 muestra que es un tensoactivo con gran actividad superficial ya que disminuye la tensión del agua hasta 30 dinas/cm. Como se observa en la gráfica 4.2.4, existe un desplazamiento de la curva de tensión superficial al poner en contacto la disolución con el sólido y la cmc aparecerá a una concentración mayor al rango de concentraciones en que se trabajó.

En esta segunda parte, al tomar en cuenta el efecto de los electrolitos, se observa en la gráfica 4.2.5, que se obtiene el comportamiento típico e ilustrado al principio de este capítulo donde la curva patron tiene valores mayores de presión que los de la curva con pasta.

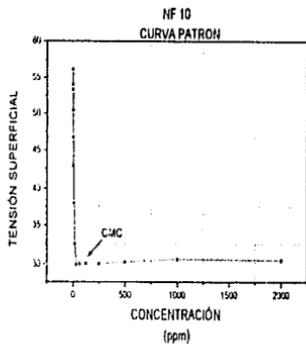
Los valores máximos tanto en eficiencia en concentración como diferencia de presión se obtienen en la cmc, es decir en 30 ppm.

Se presenta un ligero descenso en viscosidad (gráfica 4.2.8) en la cmc y se alcanza un valor mínimo de 90 cp. a 125 ppm. La viscosidad prácticamente se mantiene constante a través del tiempo.

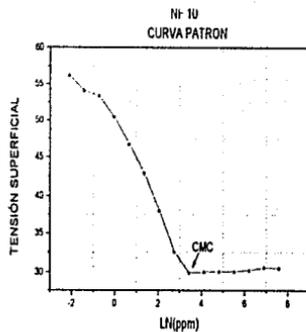
Los valores de % de sedimentación en la gráfica 4.2.9 oscilan entre 60 y 70 % y todas las muestras presenta un líquido en exceso turbio.



Graf. 4.2.17

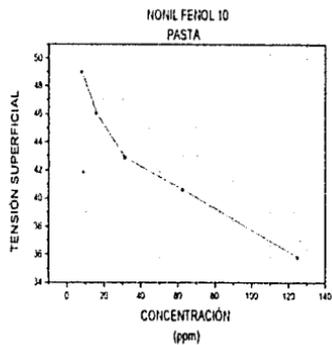


Graf. 4.2.10

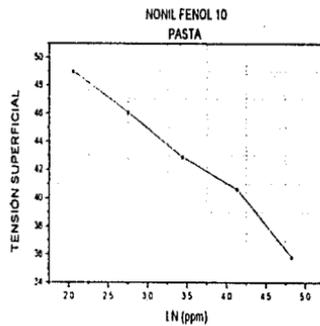


Graf. 4.2.11

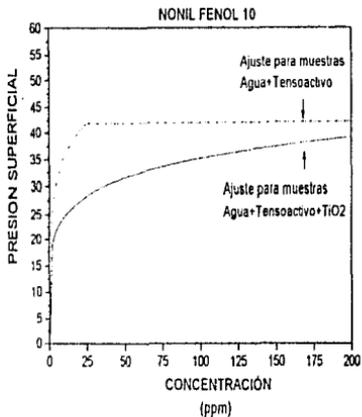
16



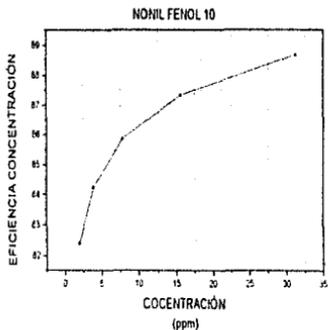
Graf. 4.2.12



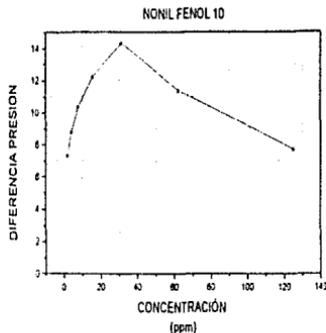
Graf. 4.2.13



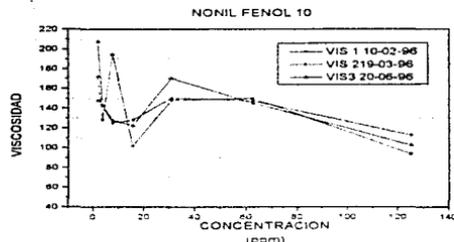
Graf. 4.2.14



Graf. 4.2.15



Graf. 4.2.16



Graf. 4.2.18

El siguiente candidato, el Surfínol-420 (SURF-420) es un compuesto no iónico con 20 % en peso de moles de óxido de etileno, que se emplea principalmente como humectante y nivelador en las pinturas.

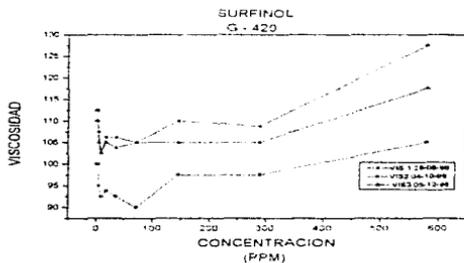
Este tensoactivo muestra un comportamiento clásico en la curva de γ vs x , el valor mínimo de viscosidad es 30 dinas/cm, sin embargo en la gráfica 4.2.20 no es posible identificar la cme (lo mismo sucede para la curva con pasta).

En la gráfica 4.2.23 se observa un cruce entre las curvas patrón y con pasta, aun tomando en cuenta el efecto de los electrolitos. La presencia de electrolitos, como se mencionó anteriormente, provoca que la cme aparezca más rápida, mientras que la adsorción del tensoactivo sobre el bióxido de titanio provoca una aparición tardía de la cme. Ambos fenómenos están en competencia y depende de la fuerza relativa de cada uno de ellos, la posición final que guarden las curvas patrón y con pasta una con respecto a la otra.

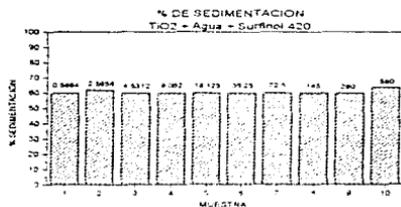
En este caso, hasta 18.12 ppm el factor dominante es la presencia de electrolitos, por lo que hasta este punto, la eficiencia en concentración y la diferencia en presión tienen valores negativos. A partir de 36.25 ppm, la adsorción sólido-líquido se

antepone a los electrolitos, las curvas presentan la relación esperada y los valores de eficiencia en concentración y diferencia de presión son positivos. En 1000 ppm, la presencia de electrolitos vuelve a ser el factor dominante.

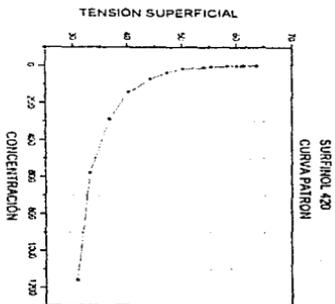
Los valores de sedimentación en la gráfica 4.2.27 no presentan diferencias para el intervalo de concentraciones en que se trabajó, se tiene un 60 % de sólido en promedio y todos los líquidos en exceso son turbios.



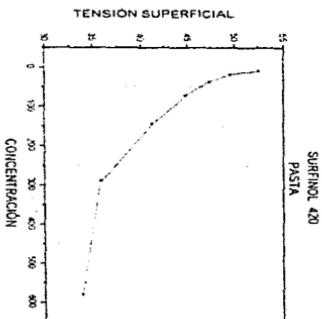
Graf. 4.2.26



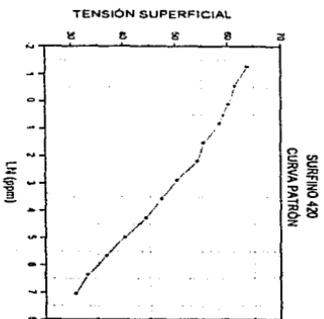
Graf. 4.2.27



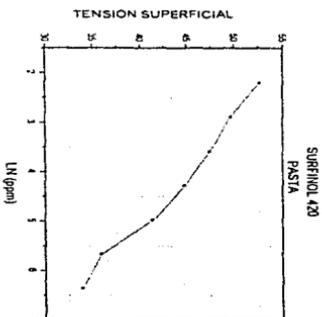
Gráf. 4.2.19



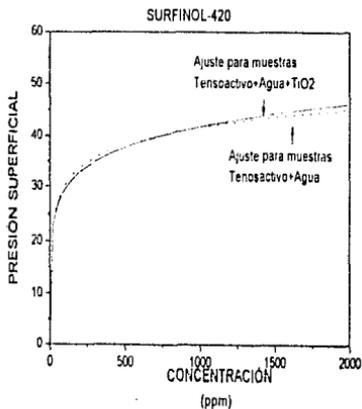
Gráf. 4.2.21



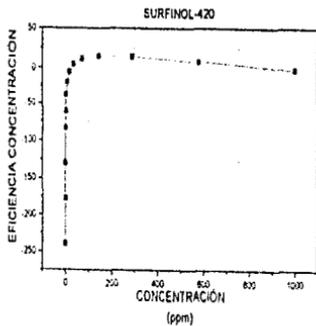
Gráf. 4.2.20



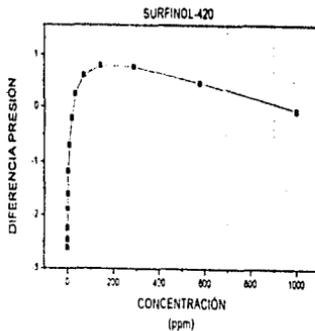
Gráf. 4.2.22



Graf. 4.2.23



Graf. 4.2.24

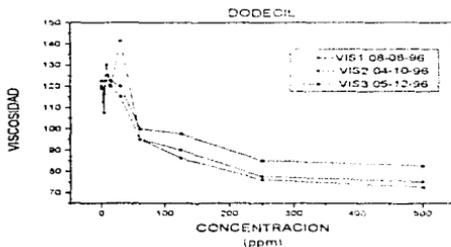


Graf. 4.2.25

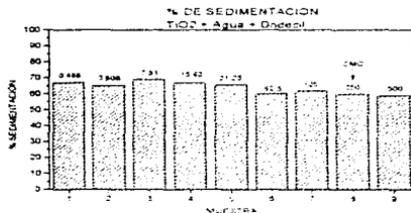
El Dodecil bencen sulfonato de isopropilamina (DBSI) es un agente aniónico con HLB de 11.4. La curva patrón de η vs x presenta un comportamiento típico. En este caso, si es posible identificar la cmc (gráfica 4.2.29) en 300 ppm. La curva con pasta (gráfica 4.2.30) presenta un desplazamiento de los valores de tensión superficial, tal que el intervalo de concentraciones ya no contiene a la cmc.

La gráfica 4.2.32 presenta el comportamiento esperado al comparar las curvas patrón y con pasta. La eficiencia en concentración alcanza el máximo valor en la cmc, al igual que la diferencia en presión.

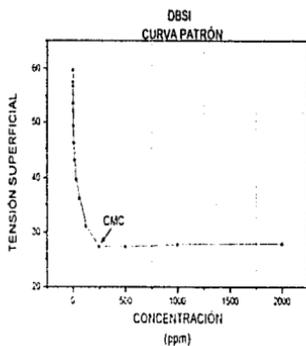
El descenso en viscosidad (gráfica 4.2.35) comienza cerca de la cmc, aunque en este caso, el porcentaje de sólido en la gráfica (4.2.36) para la cmc no corresponde al mayor, sino que es uno de los menores (60%).



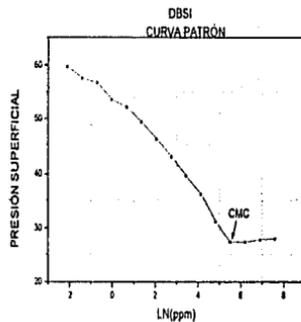
Gráf. 4.2.26



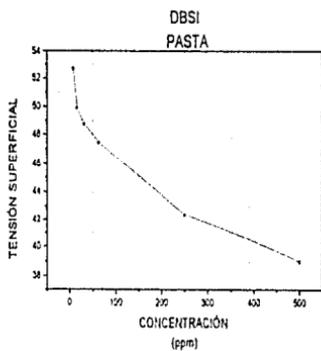
Gráf. 4.2.27



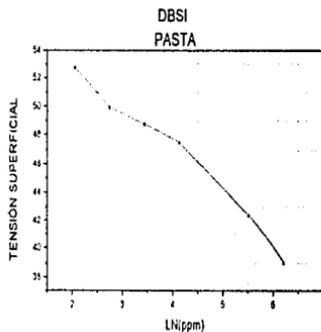
Graf. 4.2.28



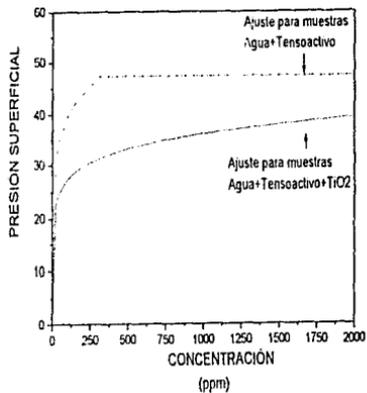
Graf. 4.2.29



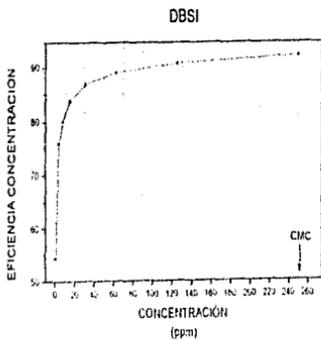
Graf. 4.2.30



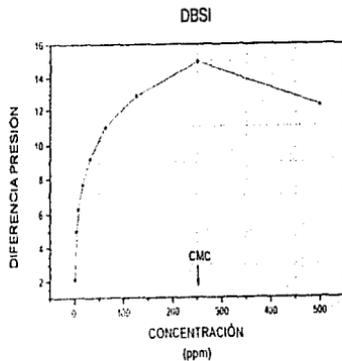
Graf. 4.2.31



Gráf. 4.2.32



Gráf. 4.2.33



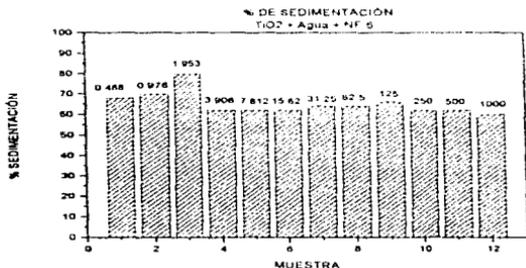
Gráf. 4.2.34

El candidato 10, nonil fenol 6 (NF 6) es un tensoactivo no iónico etoxilado con HLB de 10.9.

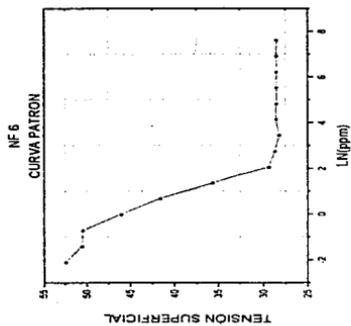
La gráfica 4.2.35 muestra la gran actividad superficial de este tensoactivo, alcanzando un valor de 26 dinas/cm a solo 10 ppm (cmc). Como se puede observar en las gráficas 4.2.37 Y 38, el tensoactivo en la pasta no muestra un comportamiento sistemático, por lo que tampoco es posible identificar la cmc, o aplicar el modelo de ajuste.

En la gráfica 4.2.39 las curvas patrón y con pasta guardan la relación esperada. Al considerar el efecto de los electrolitos, efectivamente la curva patrón presenta valores mayores de presión superficial a los de la pasta. Y se alcanzan valores de diferencia de presión de hasta 27.5 dinas/cm.

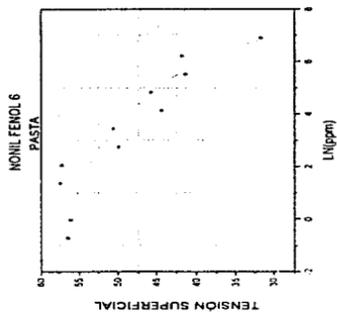
La gráfica 4.2.41 muestra el desplazamiento ascendente de las curvas de viscosidad conforme transcurre el tiempo después de su preparación. Los valores de viscosidad se mantienen prácticamente constantes después de 125 ppm, mientras que los porcentajes de sedimentación se mantienen constantes en 60% a partir de 3.91 ppm.



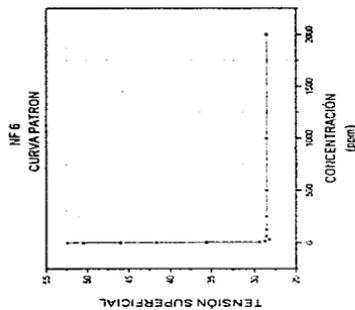
Graf. 4.2.42



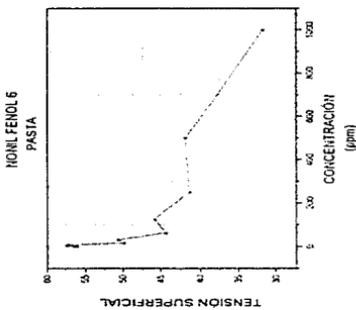
Graf. 4.2.36



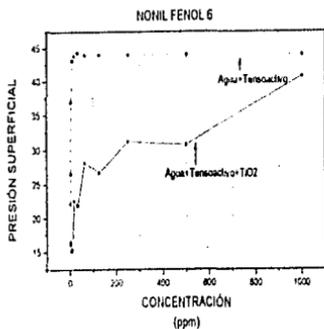
Graf. 4.2.38



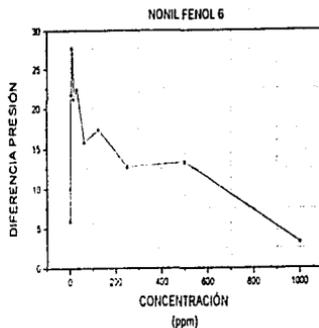
Graf. 4.2.35



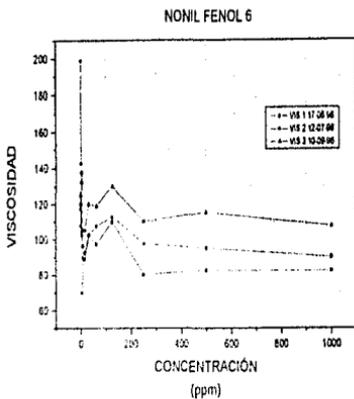
Graf. 4.2.37



Graf. 4.2.39



Graf. 4.2.40



Graf. 4.2.41

El último compuesto es un tensoactivo etoxilado con HLB de 8, Dynol 604.

La gráfica 4.2.43 muestra una curva típica de γ vs x . La cme se puede identificar fácilmente en la gráfica 4.2.44 con un valor de 450 ppm.

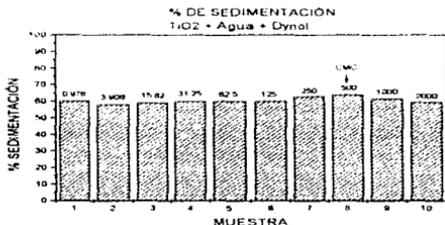
La curva 4.2.45 observa el mismo comportamiento que la curva patrón, sólo que existe un desplazamiento de la cme a 830 ppm.

Al comparar ambas curvas ajustadas (gráfica 4.2.47), se obtienen los valores de diferencia de presión que presenta un máximo en la cme de 5 dinas/cm.

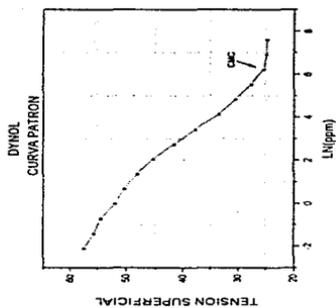
En este caso la eficiencia en concentración presenta los máximos valores a concentraciones muy pequeñas, posteriormente presenta un mínimo para aumentar nuevamente cerca de la cme.

La gráfica 4.2.50 presenta el descenso en viscosidad a partir de la cme y alcanza un valor mínimo de 90 cp a 2000 ppm.

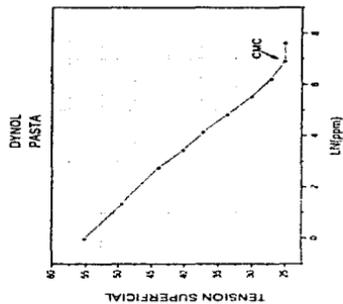
En la gráfica de % de sedimentación los valores se presentan básicamente constantes, con un ligero máximo de 65 % cerca de la cme.



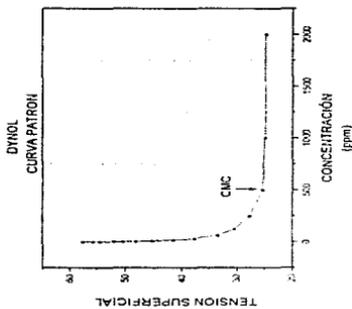
Graf. 4.2.51



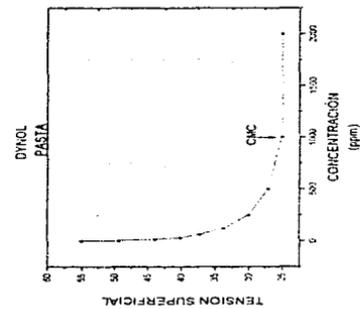
Gráf. 4.2.44



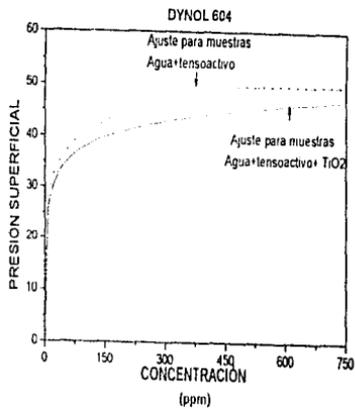
Gráf. 4.2.46



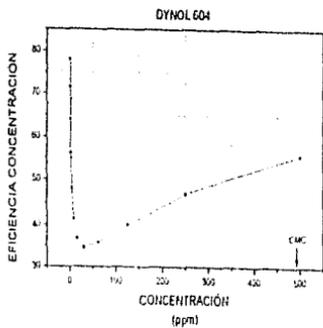
Gráf. 4.2.43



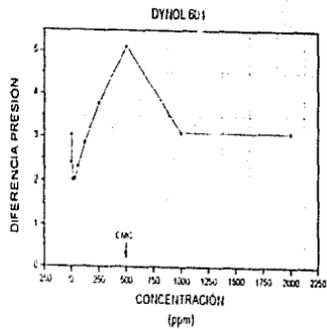
Gráf. 4.2.45



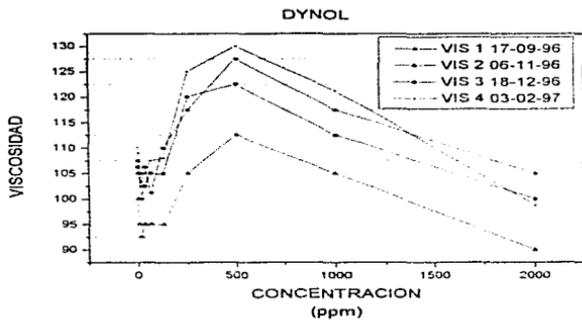
Gráf. 4.2.47



Gráf. 4.2.48



Gráf. 4.2.49



Graf. 4.2.50

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al contacto de la disolución con el TiO_2 , se espera la adsorción del tensoactivo en la superficie del sólido. Esto se traduce en la disminución de la concentración de bullo y de superficie de la disolución, debido a que el tensoactivo permanece adsorbido a la superficie del TiO_2 .

Para los tensoactivos: SURF-324, NF 100, Orotán 731, Naftalen y Disperse-1, el efecto de los electrolitos se convierte en un factor externo que afecta notablemente los valores de tensión superficial, razón por la que se obtienen valores negativos al calcular la diferencia de presión superficial y la eficiencia en concentración.

Al considerar los electrolitos liberados por el TiO_2 en la preparación de las disoluciones patrón para los tensoactivos NF 10, NF 6, DBSL, SURF-420 y Dynol, las gráficas de eficiencia en concentración y diferencia de presión, son parámetros que permiten cuantificar la adsorción del tensoactivo en el pigmento.

Casos particulares resultaron los tensoactivos SURF-324 y SURF-420 correspondientes a la primera y segunda partes respectivamente. Para estos casos, las gráficas comparativas entre la curva patrón y con pasta muestran dos puntos de intersección. Esto se puede deberse a una posible competencia entre el aumento de tensión superficial causado por el fenómeno de adsorción sólido-líquido, y la disminución de la misma causada por la presencia de electrolitos. En ambos casos, a bajas concentraciones de tensoactivo el fenómeno dominante es la presencia de electrolitos, para las concentraciones intermedias el fenómeno dominante es la adsorción, y para las concentraciones finales domina nuevamente la presencia de electrolitos. Sin embargo para el SURF-420, en el que si se consideró la presencia de electrolitos, el intervalo de concentraciones en el que domina el fenómeno de adsorción es mayor al del SURF-324.

Se esperan obtener los máximos valores de diferencia de presión y eficiencia en concentración. Ambos parámetros están estrechamente relacionados. Al momento de poner en contacto la disolución con el TiO_2 , el tensoactivo no solo se encuentra distribuido en el bulto de la solución y en la interfase aire-disolución, sino que ahora parte del tensoactivo también se encuentra adsorbido en el sólido. Al disminuir la concentración de tensoactivo en la interfase, disminuye su actividad superficial, y por lo tanto, la presión superficial. Es por esto, que los mayores valores de estos parámetros, indicaran la máxima cantidad de tensoactivo que se logra incorporar al pigmento.

El tensoactivo adsorbido proporcionará una barrera mecánica o energética que mantiene dispersas las partículas de pigmento. En la medida que disminuya el tamaño de partícula y la interacción entre las mismas, también disminuirá la viscosidad del sistema. Es por esto, que en la industria de las pinturas para determinar la demanda de dispersante, se establece la relación entre viscosidad y concentración de tensoactivo, y se selecciona la concentración correspondiente al mínimo en viscosidad.

Al preparar la dispersión, se persigue dar lugar a un sistema estable que no sedimente ni se compacte. Por lo tanto, al colocar las mezclas en las probetas y dejarlas en reposo, se espera que el sólido disperso represente el mayor porcentaje de la probeta.

El dioctil presenta la máxima diferencia de presión (9.57 dina/cm), máxima eficiencia en concentración (81.6 %), inicio del descenso en viscosidad (112.5 cp) y máximo porcentaje de sólido disperso (68%) a 500 ppm, que es una concentración cercana a la cmc del tensoactivo.

El SURF-324 presenta la máxima diferencia de presión (0.5 dina/cm), máxima eficiencia en concentración (25 %) y máximo porcentaje de sólido disperso (85%) en

62.5 ppm sin embargo, el mínimo en viscosidad corresponde a 500 ppm, que es el valor de la cmc para este tensoactivo.

El Orotán y Disperse-1 al no ser tensoactivos propiamente, no presentan el comportamiento esperado en las curvas de tensión en función de la composición de tensoactivo. Para el Orotán el mínimo en viscosidad (7.5 cp) se localiza a 500 ppm, para el Disperse-1 la menor viscosidad que pudo medirse fue de 9 cp correspondiente a 250 ppm. A 500,1000 y 2000 ppm del Disperse-1, los sistemas presentaron viscosidades pequeñas, imposibles de determinar con el husillo y la velocidad a la que se determinaron las viscosidades de todas las muestras. Es importante recalcar que para ambos sistemas, a concentraciones de 500, 1000 y 2000 ppm fue imposible retener en el filtro de 0.22μ las partículas suspendidas en el líquido en exceso.

Para el caso NF 10, la concentración a la que se presentan: máxima diferencia en presión (14.32 dina/cm), máxima eficiencia en concentración (88.65 %), inicio en el descenso de viscosidad (150 cp), y máximo porcentaje de sólido suspendido (66%), es 31.25 ppm, que en este caso, también corresponde a la cmc del tensoactivo.

El DBSI presenta una cmc en 250 ppm, y es en esta concentración donde se corresponden: máxima diferencia de presión (15 dina/cm), máxima eficiencia en concentración (92 %) y mínimo valor en viscosidad (75 cp).

El dynol presenta a 500 ppm el máximo valor en diferencia de presión (5.11 dina/cm), máxima eficiencia en concentración (47.5 %) y el máximo porcentaje de sólido disperso (64%), y el inicio en el descenso de viscosidad (127.5 cp). Esta concentración también corresponde a la cmc del tensoactivo.

A continuación se presenta una tabla comparativa de los tensoactivos empleados en este trabajo.

Tensoactivo	γ min (dinas/cm)	cmc (ppm)	Diferencia en presión sup (dinas/cm)	Eficiencia en concentración (%)	Viscosidad (cp)	Viscosidad mínima (cp)	Sólido disperso (%)	
DOSS	25	500	9.57 (500)	81.6 (500)	112.5 (500)	96 (2000)	68 (500)	60 (125)
SURF-324	35	500	0.5 (62.5)	25 (62.5)	125 (62.5)	81.25 (500)	85 (62.5)	55 (500)
NF 100						105 (500)	40 (4000)	30 (125)
Orotin 731	50 (2000)				15 (1000)	7.5 (500)	82 (1000)	51 (125)
Disperse-1	47 (2000)				50 (125)	9 (250)	70 (125)	50 (250)
NF 10	28	31.25	14.32 (31.25)	88.65 (31.25)	150 (31.25)	112.5 (125)	66 (31.25)	57 (62.5)
SURF-420	31 (1160)		0.81 (145)	15.11 (145)	120 (145)	105 (72.5)	64 (580)	60 (290)
DBSI	27.3	250	15 (250)	92 (250)	115 (31.25)	75 (250)	67 (31.25)	60 (250)
NF 6	28.5	10	27.5 (3.906)		115 (125)	80 (250)	65 (125)	60 (1000)
Dynol 604	28	500	5.11 (500)	47.5 (500)	127.5 (500)	105 (2000)	64 (500)	60 (2000)

Nota: Los números entre paréntesis indican las conversaciones correspondientes a los valores de las propiedades

De acuerdo a la tabla comparativa, para el DOSS, NF 10 y Dynol, que son los tensoactivos que presentan la mayor actividad superficial, la cmc es la concentración a la que se obtienen los mejores valores para cada uno de los parámetros que se consideraron para caracterizar a la dispersión.

Sin embargo, para el caso de los tensoactivos SUR-324 y DBSI, la cmc corresponde efectivamente a un mínimo en viscosidad, pero también corresponde a la concentración a la que se presenta la mayor compactación del sólido en cada uno de los casos. Lo mismo ocurre para el Orotán, que aunque no se pudo determinar la cmc, la concentración correspondiente al mínimo en viscosidad, también corresponde a la máxima compactación. El Dynol presenta el mismo comportamiento.

Dentro de los tensoactivos que se caracterizan principalmente a nivel industrial por brindar humectación al pigmento, encontramos al NF 10, SURF-420 y NF 6, que presentaron de entre todos los tensoactivos los menores porcentajes de sólido disperso. Caso extremo resultó el NF 100, que posee el mayor HLB de todos los tensoactivos empleados, y cuyo máximo porcentaje de sólido disperso es de 40 %.

Las mayores diferencias de presión se obtuvieron para:

NF 10	14.32 dina/cm	(31.25 ppm)
DBSI	15.0 dina/cm	(250 ppm)
NF 6	27.5 dina/cm	(3.906 ppm)

Las mayores eficiencias en concentración fueron para:

DOSS	81.6 %	(500 ppm)
NF 10	88.65 %	(31.25 ppm)
DBSI	92.0 %	(250 ppm)

Menores valores en viscosidad:

OROTAN	7.5 %	(500 ppm)
DISPER-1	9.0 %	(250 ppm)
DBSI	75 %	(250 ppm)

Mayor porcentaje de sólido disperso:

SURFINOL-324	85 %	(62.5 ppm)
OROTAN	82 %	(1000 ppm)
DISPER-1	70 %	(125 ppm)

A continuación se presenta una tabla comparativa con los mejores casos para una concentración dada de tensoactivo:

Tensoactivo	Concentración (ppm)	Eficiencia en concentración (%)	Viscosidad (cp)	Sólido disperso (%)
DOSS	500	81.6	112.5	68
SURF CT-324	62.5	25	125	85
NF 10	31.25	88.65	150	66
DBSI	250	92.0	75	60
Dynol	500	47.5	127.5	64

De acuerdo con la tabla el orden de preferencia en la utilización de tensoactivos para dispersar el TiO_2 es la siguiente.

- 1° Dodecil benzen sulfonato de isopropil amina (DBSI)
- 2° Surfímol-324
- 3° Dicoetil sulfosuccinato de sodio (DOSS)
- 4° Nonil fenol 10 (NF 10)
- 5° Dynol 604

Para los tensoactivos Orotán y Disperse-I no fue posible calcular la eficiencia en concentración y la diferencia en presión, pero son los tensoactivos que presentaron los menores valores en viscosidad, y de los máximos porcentajes de sólido disperso.

Además, el hecho de no haber podido filtrar el líquido en exceso a ciertas concentraciones, es un testimonio de la habilidad de estos candidatos para lograr uno de los objetivos de la dispersión, que es la reducción de las partículas de pigmento a su tamaño original.

Se utilizaron tanto agentes humectantes como dispersantes, los agentes humectantes presentaron los menores valores de tensión superficial, mientras que los agentes dispersantes mostraron una actividad superficial menor. La prueba de sedimentación muestra que la función de los humectantes consiste en sustituir la interfase sólido-aire, por la interfase sólido-disolución, pero el mecanismo que permite esta acción, no es suficiente para mantener al sólido disperso.

Los casos en los que el máximo porcentaje de sólido en las probetas, no corresponde a un mínimo en viscosidad como se esperaba, se debe a que el proceso de dispersión no fue precedido por una buena humectación. En este caso, no se lograron separar los aglomerados de partículas, y el aire que contienen en su interior impidió la sedimentación. Esto, aunque evita la compactación del pigmento, no corresponde a un resultado deseado, ya que una de las principales características del bióxido de titanio es su poder cubriente, que está directamente relacionado con el tamaño de partícula, por lo que la existencia de aglomerados implica la disminución de esta propiedad.

Finalmente, como resultado de este trabajo, se considera que el agente dispersante ideal para el caso del bióxido de titanio, debe provocar abatimientos de tensión superficial considerables (ca. 40 dinas/cm) además de presentar carga eléctrica negativa.

CONCLUSIONES

La medición de tensión superficial constituye un método efectivo para obtener de manera indirecta la adsorción de tensoactivo sobre el sólido. El cambio en la concentración de tensoactivo en el bulbo de la disolución antes y después del contacto con el sólido, permite conocer la distribución que tendrá el tensoactivo entre la interfase líquido-vapor y la interfase líquido-sólido.

El bióxido de titanio es un pigmento sujeto generalmente a un tratamiento superficial, con el fin de proporcionarle un recubrimiento que mejore sus propiedades ópticas. Al dividir este trabajo en dos partes, se muestra la importancia de considerar los electrolitos liberados por el recubrimiento al poner en contacto el TiO_2 con la disolución, ya que en la primera parte de este trabajo, se exhibe la modificación que produce la presencia de electrolitos en el proceso de adsorción.

Determinaciones cualitativas de potencial zeta, mostraron que el bióxido de titanio presenta carga eléctrica positiva, lo que explica una de las contribuciones por la que los tensoactivos aniónicos fueron los que presentaron la mayor afinidad y el mejor efecto en la dispersión para el pigmento.

El comportamiento de la tensión superficial y la viscosidad en función de la concentración de tensoactivo, presentan fluctuaciones aleatorias a concentraciones menores a la cmc. Al parecer en estos casos, los sistemas se encuentran fuera de equilibrio a estas condiciones. Los mejores valores para cada uno de los parámetros que se consideran en este trabajo para analizar la dispersión, corresponden a concentraciones alrededor de la cmc, por lo que se recomienda la preparación de dispersiones de bióxido de titanio en este intervalo de concentraciones.

Se utilizaron tanto agentes humectantes como dispersantes, los agentes humectantes presentaron los menores valores de tensión superficial, mientras que los agentes dispersantes mostraron una actividad superficial menor. La prueba de sedimentación muestra que la función de los humectantes consiste en sustituir la interfase sólido-aire, por la interfase sólido-disolución, pero el mecanismo que permite esta acción, no es suficiente para mantener al sólido disperso.

Los casos en los que el máximo porcentaje de sólido en las probetas, no corresponde a un mínimo en viscosidad como se esperaba, se debe a que el proceso de dispersión no fue precedido por una buena humectación. En este caso, no se lograron separar los aglomerados de partículas, y el aire que contienen en su interior impidió la sedimentación. Esto, aunque evita la compactación del pigmento, no corresponde a un resultado deseado, ya que una de las principales características del bióxido de titanio es su poder cubriente, que está directamente relacionado con el tamaño de partícula, por lo que la existencia de aglomerados implica la disminución de esta propiedad.

Finalmente, como resultado de este trabajo, se considera que el agente dispersante ideal para el caso del bióxido de titanio, debe provocar abatimientos de tensión superficial considerables (ca. 40 dinas/cm) además de presentar carga eléctrica negativa.

ANEXO I

DIOCTIL SULFOSUCCINATO DE SODIO

Concentración inicial (ppm)	Tensión sup patrón (Dina/cm)	Tensión sup. para (Dina/cm)	Concentración final (ppm)	Diferencia de presión sup. (Dinas/cm)	Eficiencia en concentración (%)	Viscosidad (cp)	Sedimentación (%)
0.122	56						
0.244	58.8						
0.488	55.2						
0.976	54.9						
1.953	53.1	52.4	0.748	2.60	61.66	101	62
3.906	50.3	54.9	1.442	2.99	63.08	117.5	64
7.812	49.8	51.0	2.741	3.46	64.90	115	60
15.625	47.5	48.4	5.136	4.04	67.11	113.5	60
31.25	41.6	48.1	9.479	4.75	69.66	126	63
62.5	40.8	46.2	17.20	5.64	72.47	113	61
125	37.6	43.7	30.675	6.70	75.46	110	60
250	33.3	40.2	53.67	8.0	78.53		
500	27.3	37.7	92.08	9.57	81.58	112.5	68
1000	25.6	35.8	154.74	11.46	84.52	97.5	66
2000	25.1	35.2	254.46	13.68	87.27	96	

Valores de los parámetros de la ecuación (4.1) para el ajuste de la curva patrón.

$$\text{Chi}^2 = 1.2413$$

$$\alpha_0 = 541.4$$

$$\beta = 2.669 \text{ e}9$$

$$p = 0.1569$$

SURFINOL CT 324

Concentración inicial (ppm)	Tensión sup. patrón (Dina/cm)	Tensión sup. pasta (Dina/cm)	Concentración final (ppm)	Diferencia de presión sup. (Dina/cm)	Eficiencia en concentración (%)	Viscosidad (cp)	Sedimentación (%)
0.122	54.8						
0.244	54.6						
0.488	53.1						
0.976	57.2						
1.953	53.3	54.0	4.583	-5.384	-134.34	165.0	70
3.906	48.9	50.5	6.704	-2.981	-71.65	137.5	67
7.812	44.0	55.9	10.06	-1.12	-28.77	163.0	67
15.62	40.6	54.8	15.65	-0.01	-0.19	132.5	80
31.25	40.9	54.3	25.78	0.45	17.50	136.25	85
62.5	39.4	53.1	46.82	0.45	25.08	125.0	85
125	38.5	48.4	103.67	0.17	17.06	110.0	65
250	36.3	47.0	419.49	-0.23	-67.79	97.5	65
500	36.8	43.5				81.25	56
1000	35.8	42.1				50.25	64
2000	34.5						

Valores de los parámetros de la ecuación (4.1) para el ajuste de la curva patrón.

$$\chi^2 = 0.9447$$

$$\alpha_0 = 35.80$$

$$\beta = 1.50$$

$$p = 0.763$$

NONIL FENOL 100

Concentración inicial (ppm)	Tensión patrón (Dina/cm)	Tensión pasta (Dina/cm)	Concentración final (ppm)	Diferencia de presión sup. (Dina/cm)	Eficiencia en concentración (%)	Viscosidad (cp)	Sedimentación (%)
0.9814	59.5						
1.962	60.9						
3.925	60.1						
7.851	59.2						
15.703	58.5						
31.406	57.4	57.4	60.138	-1.445	-91.48	142.5	32
62.812	55.8	55.8	161.92	-2.346	-157.78	96.0	33
125.62	53.9	53.9	389.28	-3.096	-209.88	67.5	28
251.25	52.8	52.8	835.54	-3.603	-232.55	106.0	32
502.5	50.1	50.1	1607	-3.78	-219.80	80.0	
1005	47.4	47.4	2789.32	-3.59	-177.54	97.5	
2010	44.3	44.3	4410.94	-0.37	-119.44	105.0	33
4020	43.2	43.2	6424.63	-0.29	-59.81	107.5	40
6000	44.5						

Valores de los parámetros de la ecuación (4.1) para el ajuste de la curva patrón.

$$\text{Chi}^2 = 1.017$$

$$\pi_0 = 38.13$$

$$\beta = 30.17$$

$$p = 0.2796$$

OROTAN 731

Concentración inicial (ppm)	Tensión sup. patrón (Dina/cm)	Tensión sup. pasta (Dina/cm)	Diferencia en presión sup. (Dina/cm)	Viscosidad (cp)	Sedimentación (%)
0.122	75.95				
0.244	70.0				
0.488	75.7				
0.976	73.0				
1.953	70.2	56.9	-7.75	122.5	68
3.906	75.7	40.6	-30.5	141.0	66
7.81	74.2	36.1	-17.0	110.0	62
15.62	75.5	57.6	-12.55	112.5	64
31.25	75.0	65.1	-5.34	102.5	62
62.5	73.25	47.1	-21.47	82.5	62
125	71.4	59.6	-6.67	47.5	52
250	68.0	58.0	-6.36	45.0	60
500	64.8			7.5	80
1000	59.15			14.0	82
2000	54.8				
16075	37.5				
18062	38.0				
21250	38.0				

123

En este caso, no fue posible ajustar la curva patrón.

NAFTALEN SULFONATO DE SODIO

Concentración inicial (ppm)	Tensión superficial patrón (Dina/cm)	Tensión superficial pasta (Dina/cm)	Diferencia de presión sup. (Dina/cm)	Viscosidad (cp)
0.122	67.15			
0.244	65.4			
0.488	65.1			
0.976	61.8			
1.953	69.6	45.5	-24.1	117
3.096	68.15	42.76	-25.39	95
7.812	66.1	57.62	-8.48	92.5
15.625	62.0	53.05	-8.95	101.5
31.25	66.0	54.54	-11.46	54.5
62.5	66.0	55.83	-10.17	49
125	69.7	55.53	-14.17	62.5
250	68.7	57.81	-10.89	81.5
500	68.6	60.1	-8.5	34
1000	66.9			
2000	69.2			

12

En este caso, no fue posible ajustar la curva patrón.

DISPERSE - I

Concentración inicial (ppm)	Tensión sup. patrón (Dina/cm)	Tensión sup. pasta (Dina/cm)	Diferencia de presión sup. (Dina/cm)	Viscosidad (cp)	Sedimentación (%)
0.976	63.8	53.09	-6.01	132.5	72
1.953	67.75	52.39	-4.61	125	70
3.906	65.4	52.02	-4.58	117.5	70
7.812	66.3	51.6	-4.6	105	68
15.625	58.7	53.68	-4.62	100.25	70
31.25	63.4	54.18	-4.62	114.5	70
62.5	61.9	54.47	-4.33	107.5	
125	63.2	56.06	-3.04	50.25	70
250	60.5	54.38	-6.32	9.0	50
500	56.7	59.53	0.53		
1000	55.0	52.69	-4.61		
2000	49.5	42.85	-4.45		

En este caso no fue posible aplicar el modelo de ajuste a la curva patrón.

NONIL FENOL 10

Concentración inicial (ppm)	Tensión sup. patrón (Dina/cm)	Tensión sup. pasta (Dina/cm)	Concentración final (ppm)	Diferencia de presión sup. (Dina/cm)	Eficiencia en concentración (%)	Viscosidad (cp)	Sedimentación (%)
0.488	53.4						
0.967	50.4						
1.953	46.7	46.5	0.3438	7.33	82.39	147.5	71.0
3.906	42.8	48.1	0.6162	8.73	84.22	142.5	62.0
7.81	38.0	49.0	1.1042	10.35	85.86	125	58.0
15.62	32.5	46.0	1.9783	12.21	87.33	128	63.0
31.25	29.9	42.8	3.5444	14.32	88.65	150	66.0
62.5	30.0	40.6	6.3464	16.72	89.84	147	57.0
125	30.1	35.8	11.359	19.44	90.91	112.5	57.4
250	30.1						
500	30.2						
1000	30.6						
2000	30.5						

Valores de los parámetros de la ecuación (4.1) para el ajuste de la curva patrón.

$$\text{Chi}^2 = 0.4210$$

$$\pi_0 = 424.30$$

$$\beta = 1.69 \text{e}8$$

$$p = 0.1676$$

SURFINOL 420

Concentración inicial (ppm)	Tensión sup. Patrón (Dina/cm)	Tensión sup. Pasta (Dina/cm)	Concentración final (ppm)	Diferencia de presión sup (Dina/cm)	Eficiencia concentración (%)	Viscosidad (cp)	Sedimentación (%)
0.1416	61.12						
0.2832	63.83						
0.5664	61.52						
1.1328	60.11						
2.2656	58.3	56.62	3.63	-1.60	-61.23	112.5	40
4.5313	55.35						
9.0625	54.1	52.56	10.79	-0.69	-19.07	102.5	37
18.125	50.26	49.6	19.05	-0.21	-5.13	106.25	37.5
36.25	47.2	47.43	34.42	0.24	5.04	106.25	37
72.5	44.22	44.8	63.96	0.61	11.78	105	36
145	40.23	41.29	123.09	0.81	15.11	110	39
290	36.6	35.88	247.79	0.76	14.55	108.75	39
580	33.06	33.97	529.11	0.45	8.77	127.5	42
1160	30.71						

Valores de los parámetros de la ecuación (4.1) para el ajuste de la curva patrón.

$$\text{Chi}^2 = 0.2418$$

$$n_0 = 71.81$$

$$\beta = 316.25$$

$$p = 0.2805$$

DODECIL BENCEN SULFONATO DE SODIO

Concentración inicial (ppm)	Tensión sup. Patrón (Dina/cm)	Tensión sup. Pasta (Dina/cm)	Concentración final (ppm)	Diferencia presión sup (Dina/cm)	Eficiencia concentración (%)	Viscosidad (cp)	Sedimentación (%)
0.122	59.7						
0.244	57.5						
0.488	56.7	49.5	0.223	2.10	54.24	120	67.0
0.976	53.5						
1.953	52.1						
3.906	49.3	41.4	0.950	5.01	75.67	107.5	65.0
7.81	46.0	52.7	1.549	6.26	80.16	130	69.0
15.62	42.9	49.9	2.539	7.67	83.75	120	66.0
31.25	39.7	48.7	4.178	9.25	86.63	115	60.1
62.5	36.1	47.4	6.909	10.99	88.94	95	62.0
125	31.1	37.2	11.49	12.88	90.80	86.25	67.0
250	27.3	42.4	19.22	14.94	92.31	76	60.0
500	27.3	39.0	32.39	17.14	93.52	72.5	59.0
1000	27.8						
2000	28.0						

128

Valores de los parámetros de la ecuación (4.1) para el ajuste de la curva patrón.

$$\text{Chi}^2 = 0.1764$$

$$\alpha_0 = 217.5$$

$$\beta = 2.987 \text{ e}5$$

$$p = 0.1881$$

100000

NONIL FENOL 6

Concentración inicial (ppm)	Tensión sup. patrón (Dina/cm)	Tensión sup. pasta (Dina/cm)	Diferencia en presión sup. (Dina/cm)	Viscosidad (cp)	Sedimentación (%)
0.122	52.4				
0.244	50.5				
0.488	50.4	56.3	5.90	142.5	68
0.976	46.0	56.0	10.00	198.7	70
1.953	41.6				
3.906	35.6	57.3	21.70	70.0	62
7.812	29.4	57.1	27.72	90.0	62
15.62	28.7	49.9	21.20	89.0	62
31.25	28.2	50.6	22.40	102.5	64
62.5	28.5	44.3	15.77	97.5	64
125	28.5	45.8	17.30	110.0	66
250	28.5	41.3	12.75	80.0	62
500	28.5	41.8	13.30	82.5	62
1000	28.5	31.7	3.20	82.5	60
2000	28.5				

129

Valores de los parámetros de la ecuación (4.1) para el ajuste de la curva patrón.

$$\text{Chi}^2 = 0.064$$

$$\tau_0 = 252.2$$

$$\beta = 2437.4$$

$$p = 0.2748$$

DYNOL 604

Concentración inicial (ppm)	Tensión sup. patrón (Dina/cm)	Tensión sup. pasta (Dina/cm)	Concentración final (ppm)	Diferencia de presión sup (Dina/cm)	Eficiencia en concentración (%)	Viscosidad (cp)	Sedimentación (%)
0.122	57.4						
0.244	55.6						
0.488	54.3						
0.976	51.9	55.1	0.349	3.04	64.16	107.5	60.0
1.953	50.3						
3.91	48.1	49.4	2.018	2.42	48.31	105.0	58.0
7.81	45.3						
15.62	41.5	43.9	9.885	2.03	36.71	105.0	59.0
31.25	37.6	40.1	20.427	2.04	34.63	106.25	60.0
62.5	33.4	37.15	40.124	2.31	35.60	101.25	60.0
125	30.4	33.7	74.786	2.86	40.17	110.0	60.0
250	27.6	30.0	132.11	3.78	47.15	117.5	63.0
500	25.3	27.1		5.11		127.5	64.0
1000	24.8	25.0		3.10		117.5	61.4
2000	24.7	25.0		3.10		105.0	59.4

Valores de los parámetros de la ecuación (4.1) para el ajuste de la curva patrón.

$$\text{Chi}^2 = 0.5505$$

$$\pi_0 = 196.3$$

$$\beta = 2.32 \times 10^5$$

$$p = 0.1740$$

DYNOL 604

X_f	Γ_{KT}	X_f	Γ_f	$1 - \frac{\Gamma_f}{\Gamma} \cdot 100$
0.122	2.0191	0.0200	1.8924	35.17
0.244	3.7070	0.0534	2.3360	36.98
0.488	5.0258	0.1386	3.0376	39.56
0.976	7.3567	0.3498	4.3029	41.51
1.953	11.6316	0.8555	6.8011	41.53
3.906	19.6283	2.0189	11.9104	39.32
7.81	34.7538	4.5633	22.2346	36.02
15.62	63.5154	9.8850	42.5414	33.02
31.25	118.2548	20.4270	80.6550	31.80
62.5	222.1354	40.1240	148.3380	33.22
125	418.6547	74.7860	261.7096	37.49
250	788.7616	132.1100	440.3854	44.17
451.83	1351.9449	221.1320	705.1956	47.84

NONIL FENOL 10

X_f	Γ_{KT}	X_f	Γ_f	$1 - \frac{\Gamma_f}{\Gamma} \cdot 100$
1.953	9.4754	0.3438	4.4263	54.29
3.906	14.5219	0.6162	5.4712	62.32
7.81	23.8879	1.1042	7.0506	70.45
15.62	41.4885	1.9783	9.5444	77.88
31.25	75.1486	3.5444	13.6182	81.88

SURFINOL CT-324

X_f	Γ_{KT}	X_f	Γ_f	$1 - \frac{\Gamma_f}{\Gamma} \cdot 100$
31.25	11.9363	25.78	12.9516	-8.51
62.5	8.6823	46.82	9.9526	-14.63
125	6.1550	103.67	6.7664	-9.93

DODECIL BENECN SULFONATO DE SODIO

X_i	Γ_i, RT	X_j	Γ_j	$1 - \frac{\Gamma_i}{\Gamma_j} * 100$
0.488	4.4327	0.2233	3.2528	26.62
3.906	15.7017	0.95002	6.1831	60.62
7.812	27.1978	1.5498	8.2554	69.65
15.625	48.3936	2.5390	11.4678	76.59
31.25	90.4222	4.1780	16.5261	81.72
62.5	169.1137	6.9093	24.5937	85.46
125	318.1413	11.4901	37.5966	88.18
250	599.1262	19.226	58.7370	90.20
500	1126.0341	32.39	93.3733	91.71

DIOCTIL SULFOSUCCINATO DE SODIO

X_i	Γ_i, RT	X_j	Γ_j	$1 - \frac{\Gamma_i}{\Gamma_j} * 100$
1.953	5.0034	0.7486	3.3902	32.24
3.906	7.2327	1.4420	4.3605	39.71
7.812	11.2351	2.7414	5.9354	47.17
15.62	18.4728	5.1360	8.5383	53.78
31.25	31.4927	9.4796	12.8459	59.21
62.5	54.4957	17.204	19.8649	63.55
125	94.1965	30.675	31.0372	67.05
250	163.8588	53.67	48.2904	69.98
500	269.4953	92.08	74.0708	72.51

SURFINOL 420

X_i	Γ_i, RT	X_j	Γ_j	$1 - \frac{\Gamma_i}{\Gamma_j} * 100$
36.25	85.8455	34.42	82.5031	3.89
72.5	145.5769	63.96	132.3935	9.06
145	244.5353	123.09	216.5580	11.44
290	405.3961	247.79	361.9245	10.72
580	661.8252	529.11	620.7939	6.20

Nomenclatura

G = Energía de Gibbs

U = Energía interna

S = Entropía

Q = Calor

W = Trabajo

P = Presión

A = Área

 A_0 = Área molecular específica

D = Diámetro

R = Constante universal de gas ideal

T = Temperatura

 x_i = Concentración de bulto del componente i n_i = Número de moles

r = Radio

f = Coeficiente de actividad

Símbolos: γ = Tensión superficial π = Presión superficial η = Viscosidad ε = Eficiencia θ = Fracción de espacios ocupados Γ_1 = Concentración de superficie μ = Potencial químico**Subíndices**

A = Adhesión

C = Cohesión

S = Sólido

L = Líquido

 ρ = Densidad

V = Vapor

BIBLIOGRAFÍA

1. Raymond Kirk, Donald Othmer. "Enciclopedia de tecnología química". Volumen 18 4ª edición. E.U.A., 1996.
2. Rosen J. Milton. "Surfactants and Interfacial Phenomena". 2ª. Edición. John Wiley and Sons.
3. Patton T. " Pigment handbook ". Properties and economics. Vol. 1. Wiley-Interscience Publication. E.U.A. 1973.
4. Philips C.S.G. and Williams P.J. "Inorganic Chemistry". 1ª. Edición. Oxford University Press. U.S.A. 1995.
5. DUPONT. Depto. de pigmentos y productos químicos. "El bioxido de titanio al servicio de la industria de pinturas. Marzo, 1988.
6. Boletín técnico. "Teoría y medición del poder cubriente de los pigmentos blancos" Pigmentos y productos químicos, S.A. de C.V.
7. Castellan, G.W., "Físicoquímica" 2da. Edición. Addison-Wesley Iberoamericana. Mexico, 1987.
8. Dean H. Parker. Enciclopedia de la química industrial. "Tecnología de los recubrimientos de superficies" Tomo 7. Ediciones URMO. España. 1965.
9. Tadros, Th. F. "Surfactants". Academic press. London, 1984.
10. TITNFO SYSTEM "Dispersion of titanium dioxide pigments." General principles.ioxide Group. 1990.
11. BYK Chemie Additive + Instrumente. "Aditivos humectantes y dispersantes en la industria de la pintura".
12. Tadros, T.H.F. "Solid/Liquid Dispersion". Academic Press. London, 1987.
13. Myers D. "Surfaces, interfaces and colloids". Principles and applications. 1ª Edición. VCH Publishers, Inc. 1991.
14. ICI American Inc. "El sistema HLB. Una guía que ahorra tiempo en la selección de emulsificantes.

15. Hiemenz P. and Dekker M. "Principles of colloid and surface chemistry". 2ª edición. U.S.A. 1986.
16. Jaycock M. J. and Farfitt G.D. "Chemistry of interfaces". 1ª edición. Ellis Horwood Limited. England. 1981.
17. TiINFO SYSTEM. "Dispersion of titanium dioxide pigments". Equipment. Tioxide Group. 1990.
18. Patton, Temple C. "Paint flow and pigments dispersion". A rheological approach to coating and ink technology. De. N. Y. Wiley. 1979.
19. Aviña, G. "Ecuaciones de estado no empíricas en superficies fluidas". Tesis de Licenciatura (Ingeniería química). UNAM., Facultad de Química. 1995.
20. Schwartz A. M. "Surface Active Agentes" Their chemistry and technology. 1ª edición. Robert E. Krieger Publishing Company. New York, 1978.
21. Jirgensens Bruno. "Organic colloids". 1ª edición. Elsevier Publishing Company. Holanda, 1958.
22. Harkins, W. D. and Jordan, H.F. "A method for determination of surface and interfacial tension from de maximum pull on a ring". Journal of the American Chemical Society. Vol. 52. Pag. 1751-1930.
23. Kessick A.M., McEwan H. and Zacharewicz W.H. " Surfactant Adsorption by Pigments from Aqueous Solution." Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 10 No. 3, 1971. Pag. 303-308.