

# **CUADERNO FIRP S160A**

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

*en español*

# **ADSORCION — MOJABILIDAD**

*Jean Louis SALAGER*

**LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES  
REOLOGIA Y PROCESOS**

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES**

**FACULTAD DE INGENIERIA  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA**



Mérida-Venezuela  
Versión # 2 (1998)

# ADSORCION Y MOJABILIDAD

---

## *Contenido*

<b>1. EQUILIBRIO DE ADSORCION-DESORCION .....</b>	<b>2</b>
<b>2. ISOTERMAS DE ADSORCION SOLIDO/LIQUIDO .....</b>	<b>3</b>
<b>3. ISOTERMAS DE ADSORCION LIQUIDO/FLUIDO .....</b>	<b>5</b>
<b>4. APLICACIONES DE LA ADSORCION DE SURFACTANTES .....</b>	<b>5</b>
<b>5. DOBLE CAPA ELECTRICA .....</b>	<b>7</b>
<b>6. APLICACIONES PRACTICAS .....</b>	<b>9</b>
<b>7. CONTACTO TRIFASICO INVOLUCRANDO UN SOLIDO .....</b>	<b>10</b>
7.1. EQUILIBRIO Y ANGULO DE CONTACTO .....	10
7.2. CONSIDERACIONES ENERGETICAS .....	10
7.3. EXPANSION Y MOJABILIDAD .....	10
7.4. INFLUENCIA DE LOS SURFACTANTES .....	12
<b>8. CONTACTO TRIFASICO LIQUIDO-LIQUIDO-GAS .....</b>	<b>12</b>

# 1. EQUILIBRIO DE ADSORCION-DESORCION

La adsorción es el proceso por el cual un átomo o una molécula de sustancia se adhiere en la superficie de un sólido o en la interfase entre dos fluidos. La adsorción es un fenómeno esencialmente bidimensional, en oposición con la absorción que es tridimensional.

La adsorción es un medio para neutralizar o satisfacer las fuerzas de atracción que existen en una superficie o una interfase, y que se deben a la discontinuidad en la naturaleza de la estructura. En consecuencia la adsorción produce una disminución de la energía libre interfacial (o tensión si se trata de una interfase fluido/fluido).

En los casos que nos interesan, a saber la adsorción de surfactante a partir de una solución en una interfase sólido/líquido o líquido/líquido existen varios tipos de mecanismos, susceptibles de producir la adsorción.

- 1) Intercambio iónico, es decir el reemplazo de iones adsorbidos en el sustrato por otros iones. Es el caso por ejemplo de adsorción de amonios cuaternarios en sustitución de iones hidrógeno en el proceso de protección contra la corrosión.
- 2) Emparejamiento iónico, es decir la adsorción de iones (surfactantes) en sitios cargados no ocupados. Es el caso de la adsorción de surfactantes catiónicos o anfóteros sobre sustratos cargados negativamente, en el proceso de suavización de ropa o en la eliminación de electricidad estática del cabello.
- 3) Puente hidrógeno, es decir el proceso clásico de enlace polar entre el hidrógeno de una molécula y un átomo cargado negativamente (O, S) en la superficie, o vice-versa.
- 4) Adsorción por polarización de electrones  $\pi$ , lo cual ocurre cuando se produce una atracción entre un núcleo aromático y un sitio positivo en la superficie del sustrato.
- 5) Adsorción por fuerzas de London-Van der Waals, las cuales se producen entre sustratos y moléculas no polares, y que son las fuerzas de cohesión de los líquidos orgánicos, a menudo llamadas fuerzas de dispersión porque la frecuencia de oscilación de los electrones que es responsable de estas fuerzas está ligada con el índice de refracción del medio.
- 6) Adsorción por rechazo hidrofóbico, cuando el empaquetamiento de moléculas de surfactante a la interfase asegura un enlace lateral entre la cola lipofílica de una molécula y las moléculas vecinas, y permite a la molécula escapar al ambiente acuoso.

Se notará que la adsorción en una interfase agua/gas o agua/aceite se debe a la combinación de varios efectos. Por eso esta es en general mucho más intensa que la adsorción en un sustrato sólido (aunque no siempre).

El proceso de adsorción procede hasta tanto la energía haya alcanzado un mínimo. Cuando todos los sitios del sustrato están ocupados, o cuando el empaquetamiento de las moléculas adsorbidas produce fuerzas contrarias, la adsorción alcanza el equilibrio. En realidad es un equilibrio dinámico entre el proceso de adsorción y el proceso opuesto llamado desorción, en el cual una molécula adsorbida regresa al seno del líquido. Este equilibrio existe cuando las fuerzas involucradas tienen un carácter físico (algunas Kcal/mol o menos) es decir para la llamada fisisorción.

En ciertos casos se produce un enlace químico (decenas de Kcal/mol) entre la molécula adsorbida y el sustrato; el proceso correspondiente, llamado quimisorción, es esencialmente irreversible. En este capítulo se tratará sólo de procesos de fisisorción, es decir de procesos de adsorción más o menos intensos pero reversibles.

## 2. ISOTERMAS DE ADSORCION SOLIDO/LIQUIDO

Se llama isoterma de adsorción la relación entre la concentración de sustancia adsorbida y aquella en el seno de la fase fluida a temperatura constante .

El isoterma más simple fue propuesto por Langmuir, y se fundamenta sobre ciertas suposiciones:

1. La superficie es homogénea
2. Ambos soluto y solvente ocupan la misma área por molécula adsorbida, es decir por sitio interfacial.
3. No existen interacciones laterales, es decir que la energía de desorción es constante.
4. La adsorción máxima corresponde a una capa monomolecular.

El isoterma de Langmuir se obtiene al escribir que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción.

$$r_a = k_1 C (1-\theta) \quad r_d = k_2 \theta$$

donde  $\theta$  es la fracción de la superficie cubierta por el adsorbente y  $C$  la concentración del mismo en la fase líquida al equilibrio. Los  $k_s$  son las constantes de velocidad. La velocidad de adsorción es proporcional a la concentración en fase líquida y a la fracción de superficie no cubierta por el adsorbente ( $1-\theta$ ). La velocidad de desorción es proporcional a la fracción de superficie cubierta por el adsorbente.

Al igualar las velocidades de adsorción y desorción se obtiene:

$$\theta = \hat{C}_m / \hat{C}_m = \frac{C}{C+K}$$

donde  $\hat{C}_m$  indica la concentración superficial en mol adsorbido por unidad de área, y  $\hat{C}_m$  el valor máximo de esta concentración (monocapa).  $K$  es un factor de Arrhenius  $k_2/ k_1$  que tiene la forma

$$K = K_o e^{\Delta G/RT}$$

donde  $\Delta G$  es la energía libre neta de adsorción por molécula.

A muy baja concentración  $C$  en fase líquida, se obtiene la aproximación lineal de tipo ley de Henry.

$$\hat{C} = \hat{C}_m K_o^{-1} e^{-\Delta G/RT} C \quad \text{ó} \quad \theta = \frac{C}{K}$$

Cuando  $C$  es mucho mayor que  $K$ , se obtiene la saturación, es decir:

$$\hat{C} \rightarrow \hat{C}_m \quad \text{y} \quad \theta \rightarrow 1$$

La isoterma de Langmuir puede escribirse también bajo la forma:

$$1/\hat{C} = 1/\hat{C}_m + K/C\hat{C}_m \quad \text{ó} \quad C/\hat{C} = C/\hat{C}_m + K/\hat{C}_m$$

Al graficar  $C/\hat{C}$  en función de  $C$  se obtiene una línea recta de pendiente  $1/\hat{C}_m$  y de ordenada en la origen  $K/\hat{C}_m$  lo que permite calcular tanto  $\hat{C}_m$  como  $K$  y la energía libre de adsorción.

Muchos datos de adsorción de surfactantes sobre sustratos sólidos poseen una isoterma de tipo Langmuir. Sin embargo esto no significa que se cumplen las hipótesis del modelo de Langmuir. Los surfactantes son moléculas particulares para las cuales los efectos siguientes deben tenerse en cuenta.

- > Al llegar a la concentración micelar crítica, la concentración del surfactante en forma de moléculas no agregadas permanece prácticamente constante. En consecuencia se llegará a una saturación aparente a la CMC, si esta no ha ocurrido a concentración inferior. La isoterma toma entonces una forma de S o de escalón .
- > Una carga superficial puede también aumentar o disminuir la adsorción según que es de signo diferente o igual al signo de la carga del surfactante iónico. La adsorción de cationicos sobre superficies negativas procede como un escalón.
- > Es posible que en ciertos casos se produzca una adsorción multicapa.

La figura 1 muestra varios tipos de isotermas, representando la concentración adsorbida en función de la concentración en fase líquida al equilibrio.

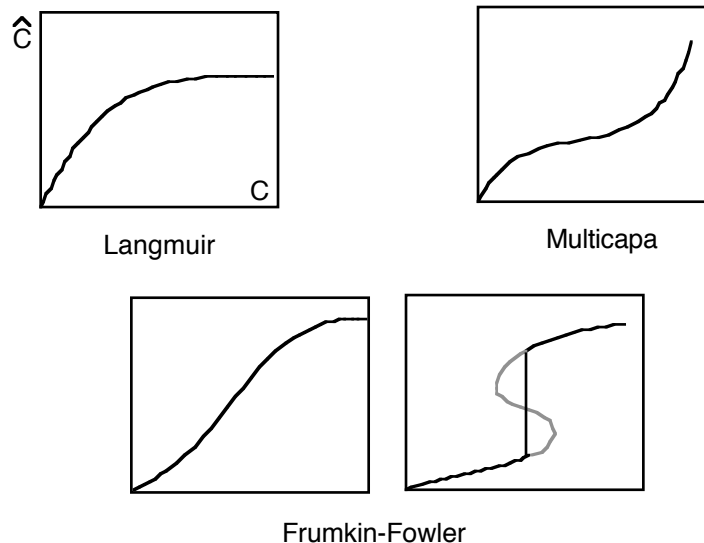


Figura 1. Diferentes tipos de isoterma  $\hat{C}$  (adsorbida) vs  $C$  (fase líquida)

### 3. ISOTERMAS DE ADSORCION LIQUIDO/FLUIDO

En las superficies líquido/gas o las interfaces líquido/líquido, no se puede decir que existen sitios de adsorción, ya que en ausencia de sustancia susceptible de adsorberse, no hay una estructura.

Los surfactantes se adsorben en la interfase porque eso produce una considerable rebaja de su energía libre al satisfacer su doble afinidad polar-apolar. La interfase puede considerarse como saturada cuando las moléculas adsorbidas están tan empaquetadas que se toquen. Esta noción de "tocarse" es sin embargo muy relativa, ya que deben tenerse en cuenta las interacciones laterales de carácter atractivo o repulsivo, y la posible "compresibilidad" del empaquetamiento.

Al colocarse en la interfase, cada molécula adsorbida de surfactante elimina la discontinuidad entre agua y aceite, o líquido y gas que ocurría en su ausencia. Como consecuencia, no sólo reduce su propia energía libre, pero también la energía libre de la interfase, es decir la tensión interfacial o superficial.

Para tal tipo de adsorción, el isoterma fundamental es el de Gibbs.

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i$$

donde  $\gamma$  es la tensión interfacial,  $\Gamma_i$  la adsorción y  $\mu_i$  el potencial químico de la especie  $i$ . La adsorción corresponde al exceso de moles por unidad de área respecto a un estado de referencia llamado superficie de Gibbs.

Para soluciones binarias que contienen solamente un solvente (1) y un soluto (2) suficientemente diluido para que se pueda considerar que la actividad del solvente y el coeficiente de actividad del soluto sean constantes, se obtiene :

$$d\gamma = - \Gamma_2 RT d \ln C_2$$

donde  $\Gamma_2$  es la adsorción de 2 (relativo a 1) y  $C_2$  la concentración de 2 en el líquido. Tal ecuación se aplica para surfactantes no iónicos en solución acuosa diluida. En presencia del electrólito se deben realizar correcciones mediante la teoría de Debye-Huckel.

Al utilizar otras hipótesis para expresar la variación del potencial químico o de la actividad del soluto, se obtienen otros isotermas:

isoterma de Szyszkowski  $\pi = \gamma_0 - \gamma = RT \Gamma_m \ln \left( 1 + \frac{C_2}{K} \right)$

isoterma de Frumkin  $\pi = \gamma_0 - \gamma = RT \Gamma_m \ln \left( 1 - \frac{\Gamma_2}{\Gamma_m} \right)$

donde  $\Gamma$  se refiere a la adsorción máxima,  $\pi$  es la presión superficial, y  $\gamma_0$  es la tensión interfacial para el soluto puro.

Estos isotermas de adsorción permiten medir ciertas propiedades. Conociendo la tensión interfacial (medible por un método independiente) y la adsorción, semejantes deducciones pueden realizarse con los demás isotermas.

## 4. APLICACIONES DE LA ADSORCION DE SURFACTANTES

Los equilibrios de adsorción sólido/líquido se estudian de la manera siguiente. Se pone en contacto una masa conocida de sólido con una solución de concentración conocida. Se cierra el recipiente y se deja equilibrar a temperatura constante. Luego se mide la concentración residual de soluto en el líquido, y por diferencia se deduce la cantidad adsorbida.

Si se conoce el área del sólido se puede deducir la concentración superficial. Si se conoce el área ocupado por un cierto tipo de molécula adsorbida, la concentración adsorbida a la saturación permite deducir el área del sólido (por unidad de masa), y como consecuencia su capacidad de adsorción. Algunos valores típicos de área por moléculas adsorbidas son:

Dodecil sulfato a la superficie aire/agua	47	Å <sup>2</sup>
Dodecil sulfato a la interfase hexano/agua	55	Å <sup>2</sup>
Jabón sobre superficie sólida	20-25	Å <sup>2</sup>
Jabón a una interfase líquido/fluido	40°	Å <sup>2</sup>
Octil fenol etoxilado (5) a la superficie aire/agua	50°	Å <sup>2</sup>
Octil fenol etoxilado (10) a la superficie aire/agua	80	Å <sup>2</sup>

La adsorción de surfactantes en superficies sólidas tiene numerosas aplicaciones. Al adsorberse surfactantes de tipo aminas o xantatos sobre superficies minerales se produce un considerable cambio de mojabilidad de la superficie, lo cual es utilizado en los procesos de flotación. Estos surfactantes, llamados colectores, cubren la superficie de los minerales, tornándola hidrófoba. Al hacer burbujear aire en el medio líquido/sólido suspendido, las partículas hidrofobadas se adhieren a las burbujas y están arrastradas en la espuma.

Otra aplicación es la hidrofobación de los suelos por adsorción de aminas grasas u otros catiónicos. Una aplicación relacionada es la preparación de emulsiones asfálticas. Al entrar en contacto la emulsión asfáltica con el material rocoso, el surfactante que estabiliza la emulsión (aniónico o catiónico) se adsorbe sobre la roca y la torna hidrófoba. Por otra parte al desorberse el surfactante de la interfase de las gotas, la emulsión se desestabiliza, y el asfalto coalesce y se adhiere a la roca hidrófoba.

Otra aplicación importante de la adsorción es la inhibición de la corrosión. En muchos procesos de corrosión metálica en medio ácido, una de las etapas intermediarias es la adsorción de protones sobre la superficie metálica. Al poner unos ppm de surfactante catiónico en la fase líquida, este compite con los protones para la adsorción en sitios negativos y en los casos favorables alcanza bloquear 99 % de estos sitios. Como consecuencia se bloquea una de las etapas del proceso de corrosión, y por ende el proceso completo.

Al adsorberse a la superficie de un sólido, las moléculas de surfactantes forman una monocapa que es capaz de producir una acción lubricante, cuando dos superficies sólidas se desplazan una respecto a la otra. La conservación de la monocapa durante el proceso de fricción requiere que el grupo polar este muy bien adherido al sustrato y que exista una alta cohesión lateral entre las moléculas que forman la monocapa. Finalmente es ventajoso que los últimos grupos de la cadena lipofílica tengan la menor energía libre posible, es decir que sean metilo, cloro metilo o fluoro metilo. La adsorción de ciertos surfactantes con carga positiva sobre el cabello o sobre fibras textiles naturales produce a la vez un efecto antiestático por neutralización de las cargas presentes y un efecto lubricante. La combinación produce el llamado efecto suavizante.

## 5. DOBLE CAPA ELECTRICA

Cuando un sólido o un líquido inmisible con agua se pone en contacto con una solución acuosa de electrólitos, un exceso de iones de un tipo (positivo o negativo) se adsorbe en la interfase, mientras que un exceso equivalente de iones de carga opuesta se distribuye en la fase acuosa cerca de la interfase en lo que se llama la capa difusa de la doble capa eléctrica (véase cuaderno FIRP 610).

La figura 2 indica el modelo de Stern para dos tipos de adsorción. En un caso la adsorción de iones negativos sobre una superficie positiva es insuficiente para compensar la carga de la superficie y la doble capa difusa tiene una carga negativa. En el otro caso la adsorción de iones negativos excede la carga positiva de la superficie y por lo tanto la superficie posee una carga neta negativa y la doble capa difusa una carga neta positiva. El inverso puede ocurrir para ambos casos si la superficie posee una carga intrínseca negativa. También se debe notar que la adsorción de iones puede producirse sin que la superficie o interfase tenga una carga neta intrínseca.

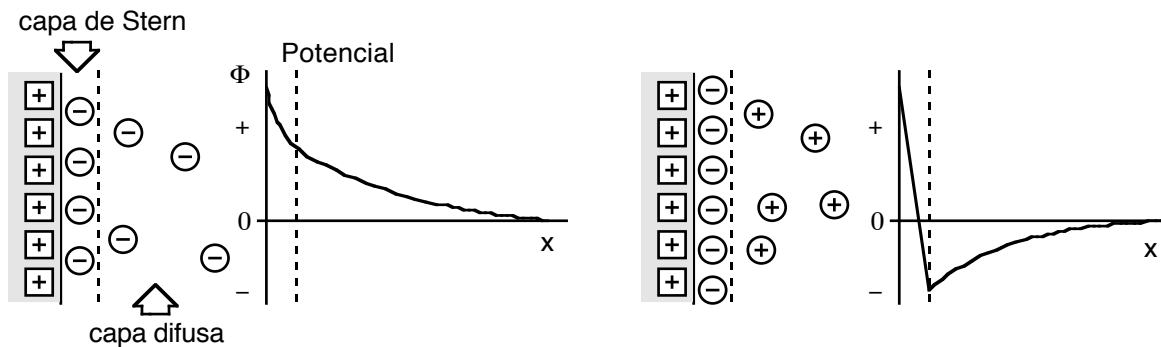


Figura 2. Doble capa eléctrica.

El modelo aceptado hoy en día incluye la capa Stern de iones adsorbidos y la capa difusa en la cual la distribución de carga sigue una ley de Boltzman:

$$C = C_{\infty} \exp(-z\Phi e/kt)$$

donde  $C$  representa la concentración del ión,  $Z$  la valencia,  $\Phi$  el potencial,  $e$  la carga del electrón,  $k$  la constante de Planck y  $T$  la temperatura.  $C_{\infty}$  es la concentración de ión cuando el potencial tiende a cero, es decir en el medio electricamente neutro fuera de la capa difusa. Para todos los fines prácticos el "infinito" para la capa difusa se sitúa siempre a distancia muy corta de la superficie, del orden de alguna fracción de micrómetro.

La expresión  $e/k$  puede reemplazarse por su equivalente molar multiplicando ambos términos por el número de Avogadro, y obteniendo  $F/R$ , donde  $F$  es la constante Faraday y  $R$  la constante de los gases.



Las interacciones entre cargas se expresan por la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2\Phi = - 4\pi d / D$$

donde  $d$  es la densidad de carga y  $D$  la constante dieléctrica del medio o permitividad.

La densidad de carga se obtiene sumando las cargas netas que se deben a los diferentes iones.

$$d = \sum F Z_i C_i$$

Reemplazando los  $C_i$  en función de su expresión exponencial decreciente de Boltzman, se obtiene una ecuación diferencial de segundo orden, que para un solo par de iones monovalentes y una sola dimensión ( $x$  distancia desde la superficie) es:

$$d^2\Phi / dx^2 = (4\pi FC_\infty / D) \text{Sinh} (F\Phi/RT)$$

El método de resolución más simple de esta ecuación es el llamado de la aproximación de Debye-Huckel en la cual se usa una expansión en serie limitada al primer orden de la función seno hiperbólico, obteniéndose:

$$d^2\Phi / dx^2 = (4\pi F^2 C_\infty / RTD) \Phi = \kappa^2 \Phi$$

donde  $1/\kappa$  tiene la dimensión de una longitud y se llama la longitud de Debye. La solución de esta ecuación lineal es:

$$\Phi = \Phi_0 \exp (-\kappa x)$$

Por lo tanto la longitud de Debye es la distancia (desde la superficie) a la cual el potencial ha disminuido por un factor  $e = 2,7$ . En consecuencia es una medida del espesor de la doble capa difusa.

$$1/\kappa = ( RTD / 4\pi F^2 C_\infty)^{1/2}$$

El espesor de la doble capa aumenta con la constante dieléctrica el medio, y disminuye con la concentración del electrólito, y su valencia (no considerada en este ejemplo).

## 6. APLICACIONES PRACTICAS

### INVOLUCRANDO LA DOBLE CAPA ELECTRICA

Cuando dos superficies se acercan, sus capas difusas tienden a solaparse. Si las superficies son de misma naturaleza, por ejemplo aquellas de dos gotas en una emulsión, la interacción entre las capas difusas con potencial de mismo signo es repulsiva. Un cálculo simple de la fuerza de repulsión entre dos superficies planas muestra que es:

- proporcional a  $1/x^2$  si el potencial es alto
- proporcional a  $\exp(-2\kappa x)$  si el potencial es débil

En todos casos la fuerza aumenta rápidamente cuando la distancia  $x$  entre las superficies disminuye. Este fenómeno repulsivo está incluido en la llamada teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) sobre la estabilidad de dispersiones liofóbicas frente a los fenómenos de floculación y coagulación (véase cuaderno FIRP 614).

La repulsión de las dobles capas eléctricas juega un doble papel determinante en la estabilización de ciertas emulsiones por surfactantes iónicos.

Cuando se produce un movimiento relativo del fluido y de la superficie paralelamente uno a otro, los iones de la capa difusa están arrastrados "lejos" de los iones adsorbidos cuya carga neta compensan. Si no hay un medio muy conductor para retornar el exceso de carga electrostática, se produce el llamado potencial de flujo. El fenómeno inverso se llama electroósmosis y es el movimiento de un líquido respecto a una superficie sólida, cuando se aplica una diferencia de potencial entre dos puntos de la superficie.

Cuando el fluido está en reposo y que lo que se desplaza es el sólido en forma de pequeñas partículas o agregados coloidales, existen otros dos fenómenos electrocinéticos (véase cuaderno FIRP 611).

La electrofóresis es el movimiento de pequeñas partículas coloidales en un campo eléctrico; es una técnica analítica para medir la movilidad de los coloides y se usa extensivamente para separar proteínas.

El potencial de sedimentación es el fenómeno inverso. Cuando se sedimentan partículas en un campo gravitacional intenso (centrifugación) se produce una diferencia de potencial.

En los fenómenos electrocinéticos, la velocidad de movimiento relativo del seno del líquido con la superficie del sólido, llamado velocidad de deslizamiento  $v$ , está dado por:

$$v = \frac{D\Phi_0 E}{4\pi\eta}$$

donde  $D$  y  $\eta$  son respectivamente la constante dieléctrica y la viscosidad del líquido, y  $E$  es el campo eléctrico producido por la diferencia de potencial.  $\Phi_0$  se llama el potencial zeta y corresponde aproximadamente al valor del potencial en la doble capa en el punto de separación de la capa adsorbida con la capa difusa.

## 7. CONTACTO TRIFASICO INVOLUCRANDO UN SOLIDO

Esta sección trata del caso en el cual un sólido está en contacto con dos fluidos, bien sea un líquido y un gas, o bien sea dos líquidos inmiscibles. En todos casos se puede definir tal caso como un contacto S + L + F donde S representa el sólido, L el líquido y F la tercera fase que es un fluido condensado (líquido) o no (gas).

### 7.1. EQUILIBRIO Y ANGULO DE CONTACTO

Cuando se coloca una gota del líquido L sobre la superficie del sólido S, siendo el sistema sumergido en el fluido F, la gota se extiende hasta tanto el contacto trifásico presenta un equilibrio.

El símbolo  $\gamma$  representa la energía libre interfacial por unidad de área y está seguido por los dos índices de las fases correspondiente. En presencia de tres fases inmiscibles existe una línea de contacto trifásico; a lo largo de esta línea de contacto las tensiones ejercen fuerzas perpendicularmente a la línea de contacto y tangentes a las interfaces correspondientes. El equilibrio se expresa por lo tanto como un balance vectorial en un plano perpendicular a la línea de contacto trifásico (véase figura 3).

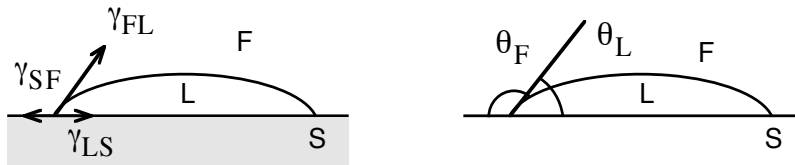


Figura 3. Contacto trifásico sólido-líquido-fluido

Para evitar complicaciones inútiles, se supone que la superficie sólida es plana. Esto puede siempre suponerse en la cercanía del punto de contacto trifásico, con excepción del caso de un medio poroso. Con esta suposición el ángulo  $\theta_S$  es de  $180^\circ$  y las tensiones  $\gamma_{SF}$  y  $\gamma_{LS}$  son vectores que apuntan en direcciones opuestas.

Proyectando los tres vectores sobre la superficie plana del sólido, se obtiene una fuerza neta horizontal nula cuando se cumple la ecuación de Neuman:

$$\gamma_{SF} = \gamma_{LS} + \gamma_{FL} \cos \theta_L \quad \text{o bien} \quad \gamma_{SF} + \gamma_{FL} \cos \theta_F = \gamma_{LS}$$

$\theta_L$  es el ángulo de contacto entre el líquido L y el sólido S, el cual se denomina a veces  $\theta_{LS}$ . En cuanto a  $\theta_F$  ó  $\theta_{FS}$  es el ángulo de contacto entre el fluido F y el sólido S.

### 7.2. CONSIDERACIONES ENERGETICAS

En la relación anterior, la energía libre interfacial por unidad de área entre las fases L y F corresponde a la tensión superficial o interfacial, y se puede medir por varios métodos. Las dos otras superficies involucran un sólido y por lo tanto no se pueden medir sus tensiones interfaciales, pero se pueden relacionar con el trabajo de adhesión.

El trabajo de adhesión se define como el trabajo para separar una unidad de área de dos fases. En el caso real, al separar una unidad de área entre por ejemplo S y L, se formarán dos nuevas superficies S/F y L/F, y el trabajo de adhesión en el cambio estará dado por la ecuación de Dupré:

$$W_{SL} = \gamma_{SF} + \gamma_{LF} - \gamma_{LS}$$

Al sustituir el término  $\gamma_{SF} - \gamma_{LS}$  de la ecuación de Neuman se obtiene la ecuación de Young:

$$W_{SL} = \gamma_{FL} (1 + \cos \theta_L)$$

El trabajo de adhesión de una sustancia con si misma se llama el trabajo de cohesión; para el líquido L se notará  $W_{LL}$  y al separarse una unidad de área en el fluido F tendrá el valor:

$$W_{LL} = 2 \gamma_{LF}$$

La diferencia entre el trabajo de adhesión del líquido con el sólido y del trabajo de cohesión del líquido se llama el coeficiente de expansión del líquido sobre el sólido  $S_{L/S}$ :

$$S_{L/S} = W_{SL} - W_{LL} = \gamma_{SF} - \gamma_{LS} - \gamma_{LF}$$

### 7.3. EXPANSION Y MOJABILIDAD

Si la ecuación de Neuman no puede satisfacerse con ningún valor de  $\theta_L$ , es decir si

$$|\gamma_{SF}| > |\gamma_{LS}| + |\gamma_{FL}|$$

el término  $\gamma_{SF}$  domina y el ángulo de contacto  $\theta_L$  se torna cero, y como consecuencia, el líquido L se expande sobre la superficie. Para un área  $dA$  de expansión, es decir un cambio de superficie SF por superficie SL, el cambio energético es:

$$(\gamma_{LF} + \gamma_{SL} - \gamma_{SF}) dA < 0$$

reemplazándose un área de  $dA$  con energía  $\gamma_{SF}$  por dos áreas  $dA$  con energía acumulada menor  $\gamma_{LF} + \gamma_{SL}$ . En este caso el coeficiente de expansión es positivo y se dice que la superficie es perfectamente mojada por el líquido.

Si el coeficiente de expansión es negativo, la ecuación de Neuman tiene una solución, la cual se calcula por:

$$\cos \theta_L = (\gamma_{SF} - \gamma_{LS}) / \gamma_{FL}$$

o bien:

$$1 - \cos \theta_L = - (S_{L/S}) / \gamma_{FL}$$

## 7.4. INFLUENCIA DE LOS SURFACTANTES

En el caso de un contacto sólido (S), líquido (L) y gas (F) con un surfactante susceptible de adsorberse solamente en la interfase FL, la presencia de surfactante reduce  $\gamma_{FL}$  y por lo tanto aumenta el coeficiente de expansión.

Si este coeficiente es negativo, el ángulo de contacto  $\theta_L$  disminuye y para un cierto valor crítico  $\gamma_c$  de la tensión  $\gamma_{FL}$ , se torna cero, y el sólido se vuelve mojable por el líquido.

$$\gamma_{FL} \leq \gamma_c \quad \text{tal que} \quad \gamma_c = \gamma_{SF} - \gamma_{LS}$$

Se obtiene este valor crítico graficando  $\cos \theta_L$  en función de  $\gamma_{FL}$  (el gráfico es a menudo lineal) y extrapolando a  $\cos \theta_L = 1$ . Para superficie de baja energía  $\gamma_c$  es el orden de 30 dina/cm (polietileno) ó 18 dina/cm (teflón).

Cuando el surfactante decrece significativamente la tensión  $\gamma_{FL}$  sin afectar la energía  $\gamma_{LS}$ , se produce una reducción de  $\theta_L$ , es decir un aumento de mojabilidad.

Si el surfactante afecta a la vez  $\gamma_{FL}$  y  $\gamma_{LS}$  el efecto depende del caso. Por ejemplo, cuando un surfactante catiónico en solución acuosa se adsorbe sobre una superficie cargada negativamente por efecto de intercambio iónico, el surfactante tiene su cola hacia L lo que produce un aumento de  $\gamma_{LS}$  y una disminución del coeficiente de expansión. Tales casos corresponden a las aplicaciones de hidrofobación de rocas o de flotación de minerales.

## 8. CONTACTO TRIFASICO LIQUIDO-LIQUIDO-GAS

En este caso el equilibrio de las tensiones o triángulo de Neuman puede escribirse:

$$\text{Sen } \theta_i / \gamma_{jk} = \text{cte} \quad (3 \text{ ecuaciones})$$

$$\sum \theta_n = 2\pi \quad n = i, j, k$$

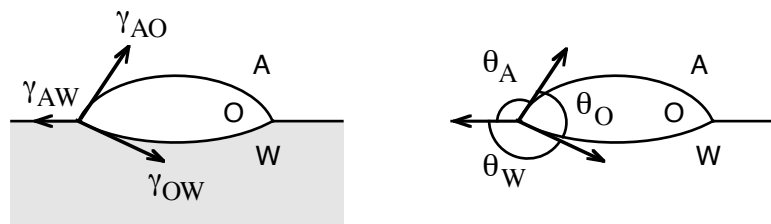


Figura 4. Contacto trifásico sólido-líquido-fluido.

donde  $i, j, k$  representan las tres fases. Los  $\gamma$  son las tensiones superficiales e interfaciales y son valores alcanzables experimentalmente. Por lo tanto, las cuatro relaciones anteriores permiten calcular la constante y los tres ángulos  $\theta$ .

La condición de extensión del lente de fase O es la misma que en el caso anterior.

$$|\gamma_{AW}| > |\gamma_{AO}| + |\gamma_{OW}|$$

El cálculo de la forma geométrica de las interfases del lente de fase O en tal caso es más complicado que anteriormente y se pueden solamente deducir algunas reglas generales.

Cuando mayor la tensión superficial  $\gamma_{AW}$ , mayor la extensión de la gota. Es lo que ocurre por ejemplo cuando el líquido W es mercurio y el líquido O es agua.

En el caso de un sistema aceite (O), agua (W) y aire (A), la presencia de un surfactante tiende a reducir la tensión interfacial  $\gamma_{OW}$  pero también la tensión superficial  $\gamma_{AW}$ , aunque en general en menor grado para la última. El efecto global es en general un aumento de la extensión de la gota de aceite pero sin llegar a satisfacer la condición de extensión.

En ciertos casos particulares la tensión interfacial  $\gamma_{OW}$  puede alcanzar valores extremadamente bajos, esencialmente despreciables frente a las tensiones superficiales. Los vectores  $\gamma_{AW}$  y  $\gamma_{AO}$  se tornan colineales y opuestos, mientras que  $\gamma_{OW}$  tiende a cero pero perpendicularmente a los anteriores. Como la tensión  $\gamma_{OW}$  es muy baja, el efecto dominante es la diferencia  $\gamma_{AW} - \gamma_{AO}$ , que según el signo, produce la extensión o la contracción del lente.

Texto: <b>Adsorción y Mojabilidad</b>
Autor: Prof Jean-Louis Salager
Referencia: Cuaderno FIRP S160A
Versión #2 (1998)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



## Derechos reservados

### Condiciones de Reproducción

*Los cuadenos FIRP está destinados a docentes y estudiantes. Pueden reproducirse libremente solo para uso individual.*

*Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del autor o del editor ([firp@ula.ve](mailto:firp@ula.ve))*

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947  
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,

[e-mail: firp@ula.ve](mailto:firp@ula.ve)

UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

[www.firp.ula.ve](http://www.firp.ula.ve)