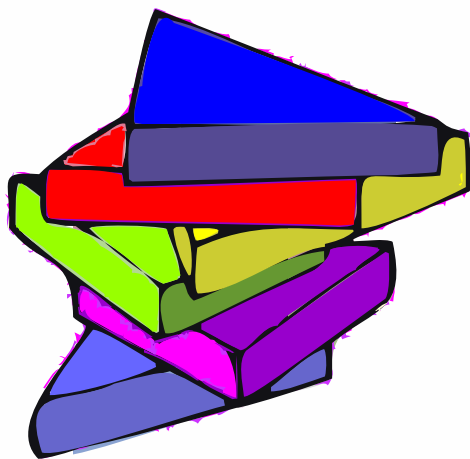


**EFFECTO DEL TAMAÑO DE
PARTÍCULA SOBRE LA
HIDROFOBICIDAD Y
FLOTABILIDAD NATURAL DE LA
MOLIBDENITA**

AGUSTÍN FRANCISCO CORREA

PARTICLE SIZE EFFECT ON THE HYDROFOBICITY
AND THE NATURAL FLOTABILITY OF MOLIBDENITE



Concepción
Septiembre 1986
(Edición 2002)



Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos:

Al Personal Administrativo del Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

A los Profesores del Curso Panamericano.

Al Director de Programa de Graduados, Dr. Igor Wilkomirsky.

A las autoridades del CIIM (INTI) que facilitaron la concurrencia a esta universidad.

Al profesor Sergio Castro guía y maestro a lo largo de la realización de este trabajo.

Y por último, un especial agradecimiento al Dr. Fernando Concha que hizo todo lo posible para que yo pudiese retomar mis estudios.

Índice general

Resumen	XIII
Introducción	XVII
1. Revisión bibliográfica	1
1.1. Caracterización de superficies	1
1.1.1. Tensión superficial	1
1.1.2. Adsorción y energía libre superficial	3
1.1.3. Energía y fuerzas de interacción molecular y su relación con la energía libre superficial	4
1.2. ángulo de contacto	6
1.2.1. Análisis de los términos que componen la ecuación de Young	9
1.3. Trabajo de cohesión de un líquido	10
1.4. Trabajo de adhesión	11
1.5. Coeficiente de esparcimiento sólido-líquido	11
1.6. Caracterización de un sólido a través del ángulo de contacto	12
1.7. Modelos que determinan energías superficiales	12
1.7.1. Modelo de Zisman	12
1.7.2. Modelo de Girifalco-Good	15
1.7.3. Modelo de Fowkes	18
1.7.4. Modelo de Wu	22
1.7.5. Modelo de Dann	23
1.7.6. Diagramas de mojado	24
1.7.7. Relación entre los distintos modelos	26
1.8. Adsorción y ángulo de contacto	28
1.9. Determinación de γ_c por otros métodos	30
1.10. Flotabilidad e hidrofobicidad natural	31
1.11. Hidrofobicidad y estructura	32
1.12. Estructura e hidrofobicidad de la molibdenita	33
1.13. Energía superficial de la molibdenita	38

2. Parte experimental	41
2.1. Materiales	41
2.2. Medidas de ángulo de contacto en pastillas	44
2.3. Medidas de ángulo de contacto en un cristal masivo	46
2.4. Método de Hornsby-Leja	46
2.5. Método de mojamiento cuantificado	46
2.6. Flotación en tubo Hallimond	48
2.7. Flotación en celda convencional con cuarzo	48
2.8. Flotación en celda convencional de un colectivo de fracciones granulométricas	52
3. Resultados	53
3.1. Mediciones de ángulo de contacto	53
3.1.1. Modelo de Zisman	53
3.1.2. Modelo de Girifalco-Good	53
3.1.3. Modelo de mojamiento de Lucassen-Reynders	56
3.1.4. Modelo de Fowkes	56
3.1.5. Modelo de Wu	59
3.1.6. Modelo de Dann	61
3.1.7. Modelo de Neumann-Good	61
3.1.8. Comparación entre los valores que predicen distintos modelos	62
3.2. Técnicas con soluciones metanol-agua	66
3.2.1. Método de Hornsby-Leja	66
3.2.2. Método de hundimiento cuantificado	66
3.2.3. Flotación en tubo Hallimond	70
3.2.4. Flotación en celda convencional	74
4. Discusión	77
4.1. Aplicación del modelo de Zisman	77
4.1.1. Análisis termodinámico de la pendiente de Zisman	78
4.1.2. Análisis de la pendiente basado en el modelo de Girifalco-Good	85
4.1.3. Análisis de la pendiente de Zisman para mediciones con soluciones acualcohólicas	86
4.2. Aplicación del modelo de Good	87
4.3. Aplicación del diagrama de mojamiento	87
4.4. Aplicación del modelo de Fowkes	88
4.5. Aplicación del modelo de Wu	88
4.6. Aplicación del modelo de Dann	89
4.7. Aplicación de la ecuación de estados correspondientes	89

ÍNDICE GENERAL

v

4.8. Método de Hornsby-Leja	91
4.9. Método de hundimiento cuantificado	91
4.10. Flotación en tubo Hallimond	92
4.11. Flotación en celda convencional	93
5. Análisis integral del sistema	97
6. Conclusiones	101
Apéndice	107
A1. Medidas de ángulo de contacto	107
Nomenclatura	117

Índice de tablas

2.1. Análisis químico del contenido de Mo y de impurezas de Cu, Fe y Re en las muestras de molibdenita sometidas a tratamiento de limpieza.	42
2.2. Características de los líquidos usados (20°C, después de Fowkes).	42
2.3. Medidas realizadas por el método de Kossen y Heertes.	45
2.4. Medidas de ángulo de contacto sobre un cristal de molibdenita.	47
2.5. Medidas realizadas por el método de hundimiento cuantificado.	49
2.6. Ensayos de flotación en tubo de Hallimond. Porcentaje de recuperación obtenida de cada especie vs. concentración de metanol C_{Met} y su tensión superficial γ_L	51
2.7. Ensayos de flotación en celda convencional de cada una de las fracciones en presencia de cuarzo.	51
2.8. Flotación en celda convencional de un colectivo de fracciones granulométricas.	52
3.1. Resultados de modelar la relación $\cos \theta$ vs. γ_{LV} para cada especie según el modelo de Zisman [$\cos \theta = 1 + \alpha(\gamma - \gamma_c)$].	56
3.2. Resultados de modelar la relación $\cos \theta$ vs. γ_{LV} para cada especie según el modelo semiempírico de Girifalco-Good [$\cos \theta = p/\sqrt{\gamma} + Cte$].	57
3.3. Resultados de modelar la relación $\cos \theta$ vs. γ_{LV} para cada especie según el modelo semiempírico de Lucassen-Reynders [$F_{adh} = m\gamma_{LV} + Cte$].	57
3.4. Resultados de modelar las condiciones de mojado para cada especie según el modelo de Fowkes [$\cos \theta = -1 + 2\frac{\sqrt{\gamma_s^d}}{\gamma_L}$].	59
3.5. Resultados del tratamiento de mojabilidad de acuerdo a la ecuación de Wu.	61
3.6. Resultados del tratamiento de mojabilidad de acuerdo a la ecuación de Dann.	62
3.7. Resultados de la aplicación de la ecuación de estado (Neumann-Good).	63

3.8. Valores de γ_{sv} , γ_{sw} , ϕ_{sw} determinadas por aplicación de la ecuación de estados (Neumann-Good) para cada fracción.	66
3.9. Comparación de los datos obtenidos vs. los predichos en cada especie por los distintos modelos.	67
3.10. Concentraciones críticas de metanol en solución acuosa determinadas por el método de Hornsby-Leja para distintas especies.	70
3.11. Tensiones superficiales asociadas a puntos característicos de la curva % de float vs. γ_{LV} de la solución metanol-agua, según el modelo de hundimiento cuantificado.	71
3.12. Concentraciones de metanol en solución acuosa asociadas a puntos característicos de las curvas % float vs. concentración de metanol según el modelo de hundimiento cuantificado.	71
3.13. Flotación Hallimond. Valores obtenidos de las curvas recuperación vs. tensión superficial (concentración de metanol) de la solución acuosa.	74
3.14. Flotación en celda convencional en presencia de cuarzo. Parámetros cinéticos de cada especie para la expresión $R = R_{\infty}(1 - e^{-Kt})$.	75
5.1. Antecedentes bibliográficos sobre determinaciones de mojabilidad realizados con distintas variedades de molibdenita.	99

Índice de figuras

1.1. Representación esquemática del ángulo de contacto.	7
1.2. Representación esquemática del trabajo de cohesión.	10
1.3. Representación esquemática del trabajo de adhesión.	11
1.4. Gráfico de tipo Zisman.	15
1.5. Diagrama típico tipo Fowkes.	21
1.6. Diagrama de mojamiento.	25
1.7. Estructura cristalina de MoS ₂	34
1.8. Fragmento de una capa de MoS ₂ . Los átomos de S se representan por los círculos blancos. Los átomos dibujados con doble círculo yacen sobre el plano (110).	35
1.9. Proyecciones de tipos de cristales de MoS ₂ : (a) Estructuras de politipos simples en el plano 'ab'. (b) Estructuras de politipos simples a lo largo del eje 'c'. Las Fig. (a) y (b) pueden ser consideradas como vistas de planta y de perfil de varios politipos simples de MoS ₂ , si las plaquetas estuviesen con sus planos de base sobre un plano horizontal. Los círculos negros representan los átomos de Molibdeno y los círculos en blanco representan los átomos de azufre. En (a) el círculo sólido dentro de un círculo blanco representa los átomos de Mo y S situados uno por encima del otro.	36
1.10. Modelo de cristalización de Mo _{1-x} S ₂ , los triángulos muestran fragmentos de capas de Mo _{1-x} S ₂ . (a) Orientación completamente al azar de una capa de cristales de MoS ₂ . (b) Ordenamiento en pila de las capas con orientación al azar alrededor del eje 'c' y plano 001. (c) MoS ₂ hexagonal con ordenamiento en pilas imperfectas. (d) MoS ₂ hexagonal en orientaciones antiparalelas. (e) MoS ₂ romboédricas, todas las capas en orientaciones paralelas.	37
2.1. Tubo de Hallimond modificado para partículas finas.	50

3.1. Mojabilidad de distintos tipos de molibdenita, según el modelo de Zisman (A: agua, G: glicerina, F: formamida, I: di I metano y B: tetra Br etano).	54
3.2. Mojabilidad de distintos tipos de molibdenita, según el modelo de Good (A: agua, G: glicerina, F: formamida, I: di I metano y B: tetra Br etano).	55
3.3. Mojabilidad de distintos tipos de molibdenita, según el modelo de Lucassen-Reynders (A: agua, G: glicerina, F: formamida, I: di I metano y B: tetra Br etano).	58
3.4. Mojabilidad de distintos tipos de molibdenita, según el modelo de Fowkes (A: agua, G: glicerina, F: formamida, I: di I metano y B: tetra Br etano).	60
3.5. γ_{sw} (tensión interfacial sólido-agua) en función del tamaño de partícula. Según el modelo Neumann-Good.	64
3.6. ϕ_{sw} (parámetro de interacción sólido-agua) en función del tamaño de partícula. Según el modelo Neumann-Good.	65
3.7. % Float vs. γ_{LV} , modelo de hundimiento cuantificado para las distintas fracciones.	68
3.8. % Float vs. % de metanol v/v, modelo de hundimiento cuantificado para las distintas fracciones.	69
3.9. % recuperación vs. γ_{LV} , flotación Hallimond para las distintas fracciones.	72
3.10. % recuperación vs. % metanol v/v, flotación Hallimond para las distintas fracciones.	73
4.1. Componente de dispersión γ_L^d y polar γ_L^p de los líquidos vs. tensión superficial del líquido γ_L (A: agua, G: glicerina, F: formamida, I: di I metano y B: tetra Br etano).	80
4.2. Efecto de la tensión superficial del líquido γ_{LV} sobre la componente polar de la pendiente α , i.e. α_S^p	83
4.3. Efecto de la tensión superficial del líquido γ_{LV} sobre la componente de dispersión dipolar de la pendiente α , i.e. α_S^d	84
4.4. Obtención de γ_S^p y γ_S^d mediante un método gráfico numérico, modelo de Wu, para las distintas fracciones.	90
4.5. Flotación de Hallimond. Curvas de % de recuperación vs. tensión superficial de la solución γ_{LV}	94
4.6. Flotación de Hallimond. Curvas de % de recuperación vs. % de metanol v/v de la solución acuosa.	95

6.1. Pendientes de los distintos modelos como función del tamaño de partícula. (a) Pendiente de Zisman vs. tamaño de partícula. (b) Pendiente del modelo de Good vs. tamaño de partícula. (c) Pendiente del diagrama de mojado vs. tamaño de partícula. (d) $\cos \theta$ en agua vs. tamaño de partícula. (e) γ_s^p/γ_s (modelo de Wu) vs. tamaño de partícula. 103

Resumen

Se investiga la hidrofobicidad natural de molibdenita en función del tamaño de partícula. A través de medidas de ángulo de contacto sobre pastillas, usando el método de Kossen y Heertjes [1] se caracteriza el mojamamiento en los líquidos, glicerina, formamida, di-iodometano, tetrabromo etano y agua. Se efectúan también experiencias de microflotación en soluciones metanol-agua, tests de mojamamiento por el método de Hornsby-Leja, un método mejorado con cuantificación de hundimiento, y medidas de ángulo de contacto sobre un cristal masivo de molibdenita pulido por los planos cristalográficos conocidos como ‘caras’ (001) y ‘bordes’ (100).

Sobre la base de su comportamiento de mojamamiento, se efectúa una interpretación termodinámica de la energía libre superficial y de sus componentes aplicando modelos bien conocidos en la literatura como los de Zisman, Fowkes, Girifalco-Good, Dann, Wu, y los diagramas de mojamamiento.

Se encuentra que la MoS_2 presenta una tensión crítica de mojamamiento (t.c.m.) de 50 mNm^{-1} .

Aún en la fracción menos hidrofóbica, que corresponde al tamaño más fino, la componente polar sobrepasa las 6 mJ/m^2 , siendo en consecuencia la componente de dispersión la que determina las condiciones de mojamamiento.

Se discute la aplicabilidad de los modelos de mojamamiento a minerales naturales y se desarrolla una interpretación termodinámica de la pendiente de Zisman para explicar la pérdida de hidrofobicidad al reducir el tamaño de partícula. Se reinterpreta la conducta de flotabilidad natural de molibdenita en base a sus propiedades hidrofóbicas y a su energía libre superficial.

Se extienden estos conceptos a una definición más precisa de la flotación diferencial por control de la tensión superficial del líquido.

Resumé

Natural hidrofobicity of molibdenite is investigated as a function of particle size. We characterize its wettability in liquids (Glycerin, Formamide, Di-iodum-metane, Tetrabromun-etane and water) by means of contact angle measurements upon tablets, by using the Kossen-Heertjes method [1]. We also make microflotation experiences in methanol-water solutions, wettability tests by means of Horbsby-Leja method, an improved method with quantification of sink and measurements of contact angles over a polished Molibdenite massive crystal in the ‘faces’ -plane (001)- and ‘edges’ -plane (100)-.

We made a thermodynamic interpretation of surface free energy and its components, applying well known models such as Zisman’s, Fowkes’, Girifalco-Good’s, Dann’s, Wu’s and of the wetting diagrams.

We found that MoS_2 has a wetting critical tension (t.c.m.) of 50 mNm^{-1} .

Even in the less hydrophilic fraction that corresponds to the most fine size, the polar component goes through 6 mJ/m^2 , being in consequence the dispersion component, the one that determines the wetting condition.

We discuss the applicability of the wetting models to natural minerals and we develop a thermodynamic interpretation of the Zisman slope to explain the loss of hidrofobicity by reducing the particle size. We revisit the natural floatability behaviour of Molibdenite in base of its hydrophobic properties and its surface free energy.

We extend these concepts to a more precise definition of differential flotation by controlling surface tension of liquids.

Introducción

Origen del problema

La especie mineral molibdenita, por sus interesantes propiedades, ha sido estudiada por varios autores [2][3][4].

Esta especie junto con otras como el grafito, el talco de estibnita, etcétera. son conocidas como sólidos de alta hidrofobicidad y por extensión exhiben flotabilidad natural [5].

Ha sorprendido en estos casos y específicamente el la molibdenita, las altas pérdidas que se observan en los procesos de flotación, a pesar de su hidrofobicidad. Esta tendencia es más marcada en los tamaños menores.

Para explicar estos hechos en general se han utilizado los siguientes argumentos:

1. Diferencias energéticas en la superficie de las distintas granulometrías que implicarían un deterioro en la propiedad hidrofóbica de los tamaños menores [6].
2. Las partículas finas tienen condiciones hidrodinámicas desfavorables en los reactores de flotación convencionales.

Varios autores han dedicado sus esfuerzos a relacionar la flotabilidad con las propiedades de hidrofóbicas de la molibdenita [7][8][9][10]. Se ha puesto especial atención en los métodos de caracterización de esta propiedad [11][12][13].

Se han aplicado conceptos de físico-química de las superficies desarrollados para sólidos de baja energía superficial [14][15][16][17].

A pesar de los avances logrados en la caracterización físico-química de la propiedad de hidrofobicidad natural de la MoS_2 , no hay evidencias claras en la literatura de la influencia real del tamaño de partícula. Más aún, se infiere un aumento de la razón bordes/caras como resultado de la molienda, y se desconocen largamente otros factores que afectan la flotabilidad de finos,

tales como, la cinética de flotación y la dependencia entre la razón tamaño de partícula/radio de burbuja, en la estabilidad de adhesión partícula-burbuja.

De lo anterior se concluye la necesidad de completar el enfoque termodinámico evaluando cuantitativamente el efecto del tamaño de partícula sobre la energía libre superficial de la MoS_2 y de sus componentes de fuerzas de interacción con el medio. Este enfoque permitirá reorientar el problema y poder posteriormente evaluar los efectos cinéticos sobre bases más rigurosas.

Objetivos del trabajo

El propósito del presente trabajo es investigar la influencia del tamaño de partícula sobre la hidrofobicidad natural de la molibdenita. Usando la técnica de medición de ángulos de contacto en líquidos de energía libre superficial conocida, se aplican diversos modelos de mojamiento y se pretende obtener información sobre la energía libre superficial de la molibdenita en función del tamaño de partícula. Se determina su tensión crítica de mojamiento en soluciones metanol-agua y se reinterpreta la conducta de flotación de las partículas más finas, a la luz del conocimiento de la variación de la componente polar de la energía libre superficial de la MoS_2 ; propiedad responsable de la pérdida de hidrofobicidad y flotabilidad en las partículas finas.

Capítulo 1

Revisión bibliográfica

1.1. Caracterización de superficies

1.1.1. Tensión superficial

Una de las propiedades más adecuadas para caracterizar una superficie es su energía o tensión superficial. ésta reside en las capas externas de los límites de los cuerpos o región superficial o interfacial. Las moléculas de esa región superficial, con límites no muy precisos están sujetas a fuerzas atractivas de sus similares adyacentes. Dichas fuerzas tienen como resultante una fuerza o tensión de atracción hacia el seno de la fase en una dirección normal a la superficie. Como resultado de este desbalance de fuerzas, las moléculas de la superficie tienen una energía adicional disponible para interactuar con el medio.

La tensión superficial γ puede ser interpretada como una fuerza distribuida por unidad de longitud o como una energía por unidad de área. Conviene de todas maneras dar su definición energética asociándola al trabajo W que se realiza al incrementar el área A de la superficie. Para un cambio infinitesimal será:

$$\delta W = -\gamma dA \quad (1.1)$$

Introduciendo la primera ley de la termodinámica:

$$dE = \delta q - \delta W \quad (1.2)$$

En donde δq es el calor absorbido por el sistema, δW es el trabajo hecho por el sistema y E es la energía interna del mismo.

A su vez, δW puede ser dividido en:

$$\delta W = \delta W_{PV} + \delta W_{\text{no-PV}} = PdV + \delta W_{\text{no-PV}} \quad (1.3)$$

donde δW_{PV} es el trabajo de expansión y $\delta W_{\text{no-PV}}$ son los trabajos no asociados a presión-volumen. (P =presión, V =volumen).

Utilizando la segunda ley de la termodinámica:

$$\delta q_{\text{rev}} = TdS \quad (1.4)$$

donde δq_{rev} es el calor absorbido por el sistema en forma reversible, T es la temperatura absoluta y S , la entropía.

Para un proceso reversible, según (1.2):

$$dE_{\text{rev}} = TdS - PdV - \delta W_{\text{no-PV}} \quad (1.5)$$

Introduciendo en la definición de la energía libre G :

$$G = E + PV - TS \quad (1.6)$$

y en su forma diferencial:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1.7)$$

y para una evolución reversible introduciendo (1.5) en (1.7):

$$dG_{\text{rev}} = TdS - PdV - \delta W_{\text{no-PV}} + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1.8)$$

para una evolución a T y P constantes se tiene:

$$dG_{\text{rev}} = -\delta W_{\text{no-PV}} = \gamma dA \quad (1.9)$$

Se puede definir entonces:

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (1.10)$$

Esta ecuación define termodinámicamente a γ como una medida de energía libre por unidad de área y conduce a la posibilidad de definir una energía interna por unidad de área E^S , una entropía por unidad de área S^S y una entalpía por unidad de área H^S :

$$\gamma = H^S - TS^S \quad (1.11)$$

En donde aplicando otra relación de Gibbs,

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_P = -S^S \quad (1.12)$$

queda:

$$\gamma = H^S + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_P \quad (1.13)$$

En estos casos se puede considerar $H^S \simeq E^S$.

La ecuación (1.13) también nos demuestra que la determinación de la variación de γ con la temperatura es una medida de los efectos entrópicos asociados a la superficie e indica que no pueden despreciarse para inferir que $E^S \simeq \gamma$ [18].

Con estas definiciones cualquier posibilidad de cambio en sistemas que involucren energías superficiales serán evaluadas como variación de energía libre o bien por el trabajo reversible W_{rev} hecho por el sistema en condiciones de P y T constantes y en ausencia de trabajos eléctricos, de manera que:

$$\Delta G|_{\text{evolución}} = - W_{\text{rev}}|_{\text{evolución}} \quad (1.14)$$

1.1.2. Adsorción y energía libre superficial

Para un sistema bifásico (fases α y β) en equilibrio, limitados por una superficie $\alpha|\beta$ para dos componentes en cada una de ellas tendremos:

$$\sum_i n_i^\alpha d\mu_i^\alpha + \sum_i n_i^\beta d\mu_i^\beta + \sum_i n_i^{\alpha|\beta} d\mu_i^{\alpha|\beta} + Ad\gamma = 0 \quad (1.15)$$

donde n_i^α es el número de moles de la sustancia i en la fase α y μ_i^α es el potencial químico del componente i en la fase α .

Cuando consideramos una fase líquida ' ℓ ' en equilibrio con su vapor ' v ' por ejemplo una solución con componentes 1 y 2, tendremos:

$$\sum_i n_i^\ell d\mu_i^\ell + \sum_i n_i^{\ell|v} d\mu_i^{\ell|v} + Ad\gamma = 0 \quad (1.16)$$

para las fases en cuestión se cumple la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1.17)$$

Se tiene entonces en (1.16):

$$n_1^{\ell|v} d\mu_1^{\ell|v} + n_2^{\ell|v} d\mu_2^{\ell|v} + Ad\gamma = 0 \quad (1.18)$$

despejando queda:

$$d\gamma = -\frac{n_1^{\ell|v}}{A} d\mu_1^{\ell|v} - \frac{n_2^{\ell|v}}{A} d\mu_2^{\ell|v} \quad (1.19)$$

En donde los coeficientes de los diferenciales del equilibrio químico son definidos como el *exceso superficial* del componente i , Γ_i :

$$\Gamma_i \equiv \frac{n_i^{\alpha|\beta}}{A} \quad (1.20)$$

queda entonces:

$$d\gamma = -\Gamma_1^{\ell|v} d\mu_1^{\ell|v} - \Gamma_2^{\ell|v} d\mu_2^{\ell|v} \quad (1.21)$$

Eligiendo convenientemente el límite entre las dos fases de manera que cada una de las Γ sea nula (generalmente se aplica a las moléculas del solvente) [19] se tendrá:

$$d\gamma = -\Gamma_2^{\ell|v} d\mu_2^{\ell|v} \quad (1.22)$$

Este desarrollo da una importante relación entre la variación de la tensión superficial de soluciones constituidas por un soluto y su adsorción a nivel de la interfaz solución/vapor [19].

1.1.3. Energía y fuerzas de interacción molecular y su relación con la energía libre superficial

El origen de la tensión superficial o su energía libre superficial puede ser establecido al estudiar las fuerzas intermoleculares.

Estas pueden clasificarse [20] en:

1. Fuerzas de atracción
 - a) Uniones primarias (química)
 - 1) Atómicas (homopolares)
 - 2) Iónicas (heteropolares)
 - 3) Fuertemente polares (uniones hidrógeno)
 - b) Uniones metálicas
 - c) Uniones secundarias
 - 1) Fuerzas de dispersión de London (no-polar no-polar)
 - 2) Fuerzas de Debye (polar inducida-polar)
 - 3) Fuerzas de Kessom (polar-polar)
2. Fuerzas de repulsión de Born

Las uniones tipo químico y metálicas son muy fuertes con una gran energía libre de formación y están asociadas a la formación de un sólido, y en casos especiales en la constitución de un líquido como el agua (uniones hidrógeno), o en el mercurio (con uniones metálicas).

Las fuerzas de atracción secundarias entre moléculas o átomos son conocidas en su conjunto como fuerzas de Van der Waals.

Se ha tratado de evaluar la energía libre superficial asociándola a la energía de un tipo de unión en partículas y multiplicándola por el número de uniones por unidad de área, pero la concordancia con los datos experimentales ha sido satisfactoria sólo en algunos casos.

En cambio ha sido más apropiado el tratamiento de Lennard-Jones cuya expresión define un potencial energético E tal que:

$$E = \frac{B'}{(r_{1 \rightarrow 2})^{12}} - \frac{C}{(r_{1 \rightarrow 2})^6} \quad (1.23)$$

que tiene un campo de fuerzas F en la dirección radial:

$$F = -12 \frac{B'}{(r_{1 \rightarrow 2})^{13}} + 6 \frac{C}{(r_{1 \rightarrow 2})^7} \quad (1.24)$$

En donde $r_{1 \rightarrow 2}$ es la distancia entre dos centros que interactúan, B' es una constante asociada a las fuerzas de repulsión Born y C una constante asociada a las fuerzas de Van der Waals. El primer término del campo de fuerzas representa las fuerzas de repulsión de Born. Mientras que el segundo término lo hace con las fuerzas de Van der Waals.

Estas fuerzas que determinan la tensión superficial de un sistema pueden tratarse en forma separada como indica la clasificación anterior.

Las fuerzas de Keesom son atribuidas a la interacción entre los momentos dipolares de las moléculas. Estas fuerzas tienden a que las moléculas se orienten en direcciones preferenciales. Su expresión energética es:

$$E_{\text{Keesom}} = -2\mu_1'^2 \mu_2'^2 / 3(r_{1 \rightarrow 2})^6 kT \quad (1.25)$$

donde μ' son los momentos dipolares, k es la constante de Boltzmann y $r_{1 \rightarrow 2}$ es la distancia entre los centro de fuerzas de dos moléculas de igual naturaleza.

Las fuerzas de Debye se hacen presentes cuando una o las dos moléculas que interactúan tienen un dipolo permanente $\vec{\mu}$ que produce un campo eléctrico en su entorno que a su vez induce otros dipolos. Su expresión para dos moléculas disímiles interactuando es:

$$E_{\text{Debye}} = -\frac{1}{(r_{1 \rightarrow 2})^6} (\alpha_1' \mu_2'^2 + \alpha_2' \mu_1'^2) \quad (1.26)$$

donde α' es la polarizabilidad de la molécula.

Las fuerzas de ‘dispersión’ de London están presentes en todo tipo de sustancias y son aditivas. Son consecuencia de la fluctuación de la distribución de electrones en los átomos lo que da origen a dipolos fluctuantes que inducen dipolos en los átomos vecinos. En el caso de interacción de dos átomos, la energía de las fuerzas de dispersión se calcula como:

$$E_{\text{London}} = \left[-\frac{3\alpha'_1\alpha'_2h'\nu_1^0\nu_2^0}{2(\nu_1^0 + \nu_2^0)} \right] / (r_{1\rightarrow 2})^6 \quad (1.27)$$

donde ν^0 son las frecuencias principales de las fluctuaciones electrónicas y h' es la constante de Planck.

La importancia relativa de las fuerzas ‘dispersivas’ de London respecto a las de Keesom y Debye, especialmente en materiales de baja energía superficial, llevó a Fowkes [16] a definir el término de interacción de su modelo de energía interfacial sólo en función de estas fuerzas dispersivas, ya sea para sistemas de sólido-líquido, como líquido-líquido.

1.2. ángulo de contacto

Cuando un líquido se pone en contacto con una superficie puede ocurrir que aquél se esparza totalmente (mojamiento total) o que lo haga parcialmente.

El fenómeno de mojamiento parcial se caracteriza por la presencia de una gota, en forma de casquete esférico sobre la superficie del sólido, cuando en el sistema las fuerza gravitacionales no tienen significancia [20].

La medida que mejor indica esta situación es el ángulo de contacto. Este se mide en un límite trifásico debido a que representa un contacto entre una superficie sólida, un líquido y una fase vapor.

El primero en explicar físicamente el ángulo de contacto fue Young, que dio al problema un tratamiento de tipo mecánico desestimando la acción de las fuerza gravitacionales (Fig. 1.1).

Tratando las tensiones como fuerzas por unidad de longitud planteó un simple equilibrio proyectándolas sobre el plano de la superficie sólido-líquido aplicado a la frontera de contacto trifásico:

$$\sum \text{fuerzas}_{\parallel \text{plano S}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LV}} \cos \theta - \gamma_{\text{SV}} \quad (1.28)$$

Como la condición de equilibrio en un punto es que las fuerzas concurrentes tengan resultante nula quedará que:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}}{\gamma_{\text{LV}}} \quad (1.29)$$

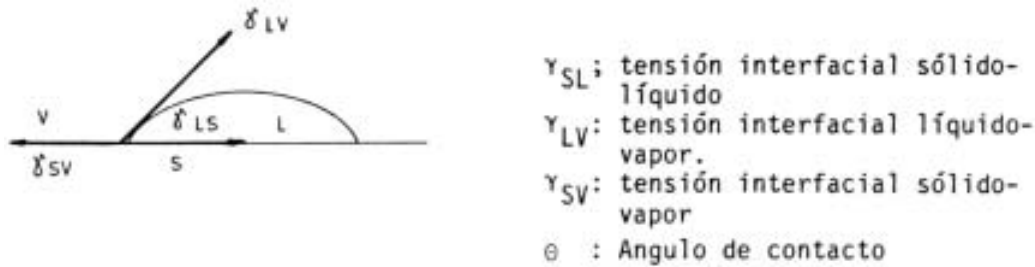


Figura 1.1: Representación esquemática del ángulo de contacto.

Esta ecuación es conocida como la primera ecuación de Young y es válida cuando $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} \leq \gamma_{LV}$.

La crítica de la no-presentación de equilibrio de fuerzas sobre el eje perpendicular se salva al establecer que (1.29) será válida cuando la superficie sólida absorba sin deformación la componente de γ_{LV} en la dirección nombrada.

Otras ecuaciones modificadas de la relación de Young han sido propuestas considerando otras fuerzas de tensión trifásicas, pero no han tenido mayor aceptación en los trabajos de química de superficies [21].

La ecuación de Young adquiere mayor importancia cuando las tensiones superficiales son definidas como energías libres superficiales.

Se han realizado esfuerzos por demostrar la relación de Young usando conceptos termodinámicos en vez de un equilibrio mecánico de fuerzas. Estas condiciones fueron satisfechas por la demostración de Good (1952) y por la de Goodrich (1969) en la que aplicó principios de desplazamientos virtuales. Termodinámicamente, el $\cos \theta$ que tendrá validez, es el medido en condiciones de equilibrio, ya que está asociado a energías libres y suele escribirse como $\cos \theta_e$.

La aplicación del concepto de equilibrio exige un cuidado especial en las mediciones de $\cos \theta$ y en la consideración de fenómenos tales como histéresis, rugosidad y heterogeneidad [22].

La histéresis es en esencia la diferencia de valores en un ciclo reversible de medidas de ángulo de contacto de retroceso y de avance.

Se denominan así por ser los que se observan cuando se obliga a una gota de líquido a avanzar o retroceder sobre una superficie sólida. Generalmente, el ángulo de retroceso se asocia con el ángulo de equilibrio.

Respecto a la rugosidad, el tratamiento más simple corresponde a la ecuación de Wenzel [21][22]:

$$\cos \theta_{\text{observado}} = r' \cos \theta_{\text{Young}} \quad (1.30)$$

donde r' es un parámetro de rugosidad definido como un cociente entre el área 'real' (considerando la rugosidad) y el área aparente (correspondiente a una superficie idealmente lisa).

Respecto de la heterogeneidad, se acepta en general que el ángulo de contacto es una resultante ponderada de los $\cos \theta$ de los tipos de sitios superficiales considerados, tal como la planteó Cassie [22]:

$$\cos \theta = \sum_i f_i \cos \theta_i \quad (1.31)$$

donde i representa cada tipo de sitio superficial y f_i la fracción de superficie tipo i .

Estos tres aspectos: rugosidad, heterogeneidad e histéresis que alejan a las superficies de las condiciones ideales, se han tratado de manera independiente. Sin embargo, están muy relacionados [22].

Desde el punto de vista termodinámico es interesante el método experimental que incorpora vibraciones mecánicas en las mediciones, de manera que el ángulo de contacto tomará un valor único de equilibrio por corresponder éstos al estado de mínima energía [23].

1.2.1. Análisis de los términos que componen la ecuación de Young

Como el ángulo θ es una manifestación energética de las fases que toman contacto, es necesario analizar el origen de los términos de la ecuación y deducir qué información se puede extraer de ello.

γ_{LV} : Es la energía superficial de la fase líquida en presencia de su vapor saturado.

γ_{SV} : Es la energía superficial de la fase sólida en presencia del vapor saturado. Es en realidad consecuencia de la adsorción de la fase vapor sobre la superficie del sólido.

La relación que une a la energía superficial del sólido en el vacío γ_S es:

$$\gamma_{SV} = \gamma_S - \Pi_e \quad (1.32)$$

donde Π_e es la presión de equilibrio que puede describirse según la ecuación de adsorción de isoterma de Gibbs [14]:

$$\Pi_e = RT \int_{P^*}^P \Gamma d \ln P \quad (1.33)$$

donde R es la constante universal de los gases; T , la temperatura absoluta; Γ es la adsorción en exceso de Gibbs por unidad de superficie; P es la presión de vapor y P^* es una presión muy baja tendiendo a cero.

En general, para los sistemas de baja energía Π_e tiene un valor pequeño.

γ_{SL} : Es la energía interfacial sólido-líquido. Es difícil la evaluación directa al igual que γ_S e incluso γ_{SV} .

La información que puede suministrar la ecuación de Young tiene ciertos límites si queremos caracterizar energéticamente la superficie del sólido.

Si se expresa la ecuación de Young como:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1.34)$$

y definimos:

$$F_{adh} \equiv \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1.35)$$

donde F_{adh} es la fuerza o tensión de adhesión. Veremos que esta es calculable según (1.34) pero la dificultad se centra en poder despejar de ella los términos γ_{SV} y γ_{SL} e inferir γ_S .

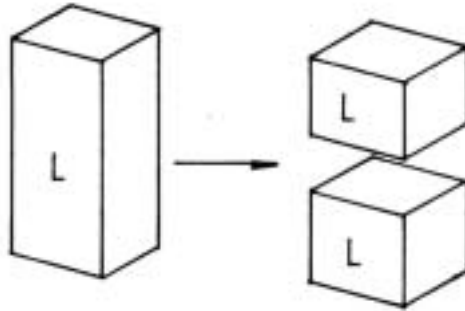


Figura 1.2: Representación esquemática del trabajo de cohesión.

Esta tarea fue la que han encarado tanto los modelos deductivos que veremos más adelante [24][25], como así también el modelo empírico de Zisman determinando F_{adh} en condiciones especiales.

Debemos aclarar también que para los estudios de ciertos tipos de superficie la determinación del ángulo de contacto se efectúa en presencia de un sistema formado por un sólido y dos líquidos inmiscibles. Esto se utilizó, por ejemplo, en estudios sobre mica en presencia de agua y de distintos líquidos orgánicos [26].

La ecuación de Young que describe entonces como:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SO} - \gamma_{SW}}{\gamma_{WO}} \quad \text{para } \theta \geq 0 \quad (1.36)$$

En donde W y O son subíndices que se refieren a las fases agua y a las fases orgánicas respectivamente.

Se introducirán ahora definiciones basadas en conceptos desarrollados antes sobre energía libre superficial.

1.3. Trabajo de cohesión de un líquido W_c

Es la energía libre asociada a la ruptura de una columna de líquido con la creación de superficies donde estarán en contacto las fases líquidas y su vapor (Fig. 1.2):

$$W_c = G_{final} - G_{inicial} = 2\gamma_{LV} \quad (1.37)$$



Figura 1.3: Representación esquemática del trabajo de adhesión.

1.4. Trabajo de adhesión W_{adh}

Es la energía libre asociada a la separación de una interfaz A/B para crear las interfaces A y B. Para un sistema A sólido y B líquido se tendrá (Fig. 1.3):

$$W_{adh} = G_{final} - G_{inicial} = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (1.38)$$

Introduciendo la presión de equilibrio se tendrá:

$$W_{adh} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} + \Pi_e \quad (1.39)$$

para los casos de mojado parcial será útil introducir la ecuación de Young en la expresión anterior quedando:

$$W_{adh} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) + \Pi_e \quad (1.40)$$

que es la ecuación de Young-Dupré.

1.5. Coeficiente de esparcimiento sólido-líquido K

Es la diferencia entre el trabajo de adhesión y el de cohesión del líquido:

$$K = W_{adh} - W_c \quad (1.41)$$

Si $W_{adh} > W_c$ la interacción sólido-líquido será suficientemente fuerte para producir el mojado total del líquido sobre el sólido. Inversamente, si $W_c > W_{adh}$, el trabajo requerido para vencer la atracción de moléculas del líquido no se compensa por la atracción entre las moléculas del sólido y del líquido. Por supuesto que el mojado total sucede cuando $K > 0$.

Reemplazando en (1.41) las expresiones de W_{adh} y W_c queda:

$$K = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} + \Pi_e \quad (1.42)$$

1.6. Caracterización de un sólido y su interrelación con el líquido a través de medidas de ángulo de contacto

La ecuación de Young, calificada como ‘decepcionantemente simple’ por Zisman [14], presenta el inconveniente de no poder discernir entre las energías superficiales del sólido y las energías interfaciales sólido-líquido y aún de las condiciones de adsorción ya que éstas quedan englobadas en el término ya definido como *tensión de adhesión*.

Cuando se vean los modelos que se han aplicado al estudio de las superficies por medio del ángulo de contacto se observarán diferentes estrategias. La de los modelos empíricos (Zisman), es la de referir el término $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ (tensión de adhesión) a una condición especial tal que se puedan hacer suposiciones bien fundamentadas. Por ejemplo, que γ_{SL} se encuentra en un mínimo, que se pueda considerar nula, que γ_{SV} sea cercano a γ_S , que la adsorción Π_e sea mínima, etcétera.

Los modelos deductivos de [24][25][27] enfrentan el problema planteando una ecuación de γ_{SL} en función de γ_S y γ_L , de manera tal de eliminar esa variable y tener una aproximación al valor de γ_S al combinarla con la ecuación de Young.

1.7. Estudios teóricos de los modelos que vinculan $\cos \theta$, γ_{LV} con la determinación de las energías superficiales

1.7.1. Modelo de Zisman

Este modelo está respaldado por toda una escuela de investigación. Los trabajos de la década 1940-1950 fueron realizados sobre una base teórica en la que se relacionaba el ángulo de contacto con una actividad del soluto de una solución y con la *tensión de adhesión*. Un ejemplo de este tipo de trabajo es aquel en que se vincula la actividad del alcohol butílico y la butilamina en presencia de sólidos hidrófobos como grafito y estibnita, a través de medidas de ángulo de contacto [28]. Este tipo de estudio permitía inferir conclusiones sobre la adsorción en el sistema.

Se observa un gran interés por determinar en distintas situaciones la tensión de adhesión calculada como:

$$F_{adh} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.43)$$

Zisman, al estudiar superficies de baja energía, como polímeros tipo poliestireno, relacionó el ángulo de contacto medido con la tensión superficial del líquido en contacto con la superficie, mediante la simple ecuación lineal:

$$\cos \theta = 1 + \alpha(\gamma_{LV} - \gamma_C) \quad (1.44)$$

donde γ_C es el valor de γ_{LV} que hace que $\cos \theta = 1$ y α es la pendiente de la recta que se obtiene. Como veremos, esta ecuación es válida en el intervalo donde también lo es la ecuación de Young, es decir $\theta \geq 0$.

De esta manera, Zisman introdujo un parámetro concentrado γ_C que sirvió para establecer una escala relativa de energías de superficie. Este γ_C indica la situación donde se manifiesta el mojamiento total del sólido cuando la tensión del líquido es menor que el parámetro citado.

La elección de este punto se basa ciertamente en los conceptos de esparcimiento entre dos líquidos similares.

Bajo estas condiciones se puede suponer que la tensión interfacial se anula o llega a un mínimo. La expresión que se deriva de la ecuación de Young en esas condiciones es:

$$\gamma_C = \gamma_{SV}^{(c)} - \gamma_{SL}^{(c)} \quad (1.45)$$

donde los supraíndices (c) indican condiciones críticas. En un caso extremo, cuando $\gamma_{SL} \simeq 0$ para un sólido de baja energía ($\Pi_e \simeq 0$), se podría cumplir que $\gamma_C \simeq \gamma_{SV}$.

Algunos autores [29][30] son partidarios de los conceptos antes expuestos. Sin embargo, en muchos casos en donde la energía superficial de los sólidos pudo establecerse por medidas de calor de fusión, se observaron serias discrepancias (Gordon, 1963).

Por lo tanto, persistió el interrogante si γ_C era o no una constante de la superficie del sólido y si era una medida de la energía superficial del sólido, independiente del tipo de líquidos que se utilizaban.

Experimentalmente en el caso del poliestireno Zisman utilizó una serie de líquidos con enlace tipo puente hidrógeno y obtuvo por extrapolación, ya que había problemas de disolución de la superficie, un $\gamma_C \simeq 33 \text{ mJ/m}^2$, mientras que con una serie de líquidos sin esas características obtuvo un $\gamma_C \simeq 43 \text{ mJ/m}^2$.

Posteriormente, Good [23] demostró, a través de un modelo más elaborado, que tal discrepancia fue el resultado de una limitación del modelo usado por Zisman.

Otro tema de discusión vigente hasta la fecha es el de las condiciones de mojamiento crítico obtenido por mezclas de líquidos o soluciones acuosas.

ASTM ha emitido normas para realizar este tipo de mediciones con mezclas de formamida y 2-ethoxi-etanol o soluciones etanol-agua [27].

La ventaja que tiene este método es que permite una mayor flexibilidad controlando la tensión superficial por cambios en la concentración de las mezclas o las soluciones acuosas, obteniéndose así una amplia gama de γ_{LV} no siempre disponible en líquidos puros.

Esta técnica fue utilizada en el estudio de polietileno, politetrafluoroetileno [31] y en el de sulfuros [13][32].

A este método se le cuestiona que si el fenómeno de adsorción preferencial ocurre, alterará las condiciones de la superficie tornándolas más o menos energéticas. Zisman se inclina por sugerir que la adsorción es posterior al contacto, es decir, una consecuencia y no una causa de las condiciones de mojado [14].

Otros autores [23], descalifican este método y utilizan para ello el argumento de adsorción preferencial que describe la ecuación de Gibbs. Este fenómeno influirá sobre el valor de γ_{SL} y también sobre el valor de γ_{SV} que será muy diferente al de γ_S .

Por otra parte se han realizado investigaciones sobre sistemas acuoalcohólicos-superficies sólidas de baja energía, donde se comprueba adsorción sobre los sitios polares. Queda entonces una superficie parcialmente cubierta por cadenas hidrocarbonadas, aún en presencia de alcoholes de bajo número de carbonos como el etanol y metanol [33][34].

Experimentalmente, en el campo de especies minerales se observa que el valor del γ_C determinado en soluciones alcohólicas es de inferior valor al obtenido con líquidos puros.

Ejemplo de ello son las determinaciones efectuadas en grafito. Con líquidos puros se obtuvo un valor de $\gamma_C \simeq 47 \text{ mJ/m}^2$ [35].

En cambio, en una serie de medidas de ángulo de contacto se infiere un valor de $\gamma_C \simeq 25 \text{ mJ/m}^2$ con soluciones acuosas de alcohol butílico y $\gamma_C \simeq 34 \text{ mJ/m}^2$ con soluciones acuosas de butilamina [28].

Por otra parte se reportó que la componente dispersiva de la energía superficial del grafito es de 96 mJ/m^2 [36]. Es decir que utilizando soluciones o mezclas de líquidos el γ_C dejaría de ser una medida directa de la energía superficial del sólido.

El parámetro α que inicialmente sirvió para definir la pendiente de (1.29), actualmente se la denomina pendiente de Zisman y ha cobrado importancia, tanto de carácter teórico [23] como en la caracterización de ciertas situaciones [35][11] (Fig. 1.4).

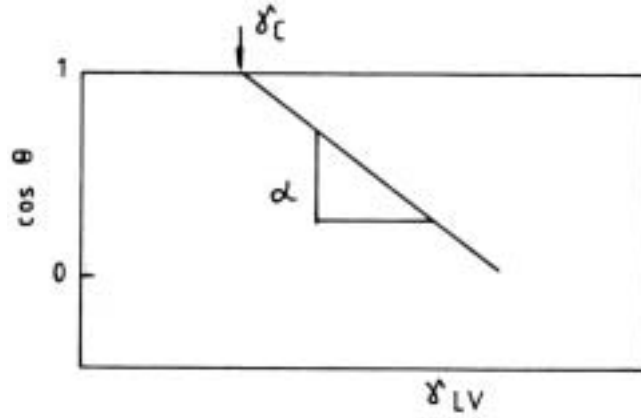


Figura 1.4: Gráfico de tipo Zisman.

1.7.2. Modelo de Girifalco-Good

Este modelo [25] fue el primero que se basó en aspectos relacionados con la estructura molecular de las superficies en contacto.

Ya se explicó las limitaciones de la ecuación de Young para la determinación de la energía superficial del sólido y también de γ_{SV} (tensión sólido-vapor) y que esto se salvaría en caso de presentar una ecuación que define satisfactoriamente γ_{SL} en función de γ_S y γ_{LV} .

La construcción del modelo comienza refiriéndose a un sistema donde se presentan moléculas 'a' y moléculas 'b'. Las constantes de atracción entre moléculas similares será M_{aa} y M_{bb} y entre las disímiles M_{ab} . De acuerdo a Hildebrand, en soluciones regulares se cumplirá [25]:

$$\frac{M_{ab}}{\sqrt{M_{aa} \times M_{bb}}} = 1 \quad (1.46)$$

Por analogía, los autores Girifalco y Good [25] emplean esta misma relación entre las energías libres de adhesión y cohesión entre dos fases, sistemas estrictamente binarios, de la siguiente manera:

$$-\frac{\Delta G_{ab}}{\sqrt{\Delta G_a^c \times \Delta G_b^c}} = \phi_{ab} \quad (1.47)$$

donde $\Delta G_{ab} = \gamma_{ab} - \gamma_a - \gamma_b$ es la energía libre de adhesión entre las fases 'a' y 'b'; $\Delta G_a^c = -2\gamma_a$ y $\Delta G_b^c = -2\gamma_b$ son las energías libres de cohesión de las fases 'a' ó 'b' respectivamente y ϕ_{ab} es una constante del sistema 'ab'.

Reemplazando se llega a la expresión:

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\phi_{ab}\sqrt{\gamma_a\gamma_b} \quad (1.48)$$

Si la aplicamos a la interfaz sólido-líquido se tiene:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\phi_{SL}\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad (1.49)$$

Si se la combina con la ecuación de Young admitiendo que $\gamma_L \simeq \gamma_{LV}$

$$\cos \theta = -1 + 2\phi_{SL}\sqrt{\gamma_S} - \Pi_e/\gamma_L \quad (1.50)$$

despejando queda:

$$\gamma_S = \frac{[\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) + \Pi_e]^2}{4\phi_{SL}^2\gamma_L} \quad (1.51)$$

Para los casos en que Π_e pueda despreciarse se tendrá:

$$\cos \theta = -1 + 2\phi_{SL}\sqrt{\gamma_S/\gamma_L} \quad (1.52)$$

y despejando,

$$\gamma_S = \frac{[\gamma_{LV}(1 + \cos \theta)]^2}{4\phi_{SL}^2\gamma_L} \quad (1.53)$$

La importancia de este modelo se basa en que conociendo el ángulo de contacto entre un sólido y un líquido, la tensión superficial del líquido y el parámetro ϕ_{SL} , que es una constante del sistema, podremos evaluar la energía superficial del sólido.

El problema fundamental será cómo calcular ϕ_{SL} . Según los autores ϕ_{SL} se puede calcular a partir de la relación:

$$\phi_{SL} = \frac{r_S r_L}{r_{SL}^2} = \frac{4r_S r_L}{(r_S + r_L)^2} \simeq \frac{4(V_S V_L)^{1/3}}{(V_S^{1/3} + V_L^{1/3})^2} \quad (1.54)$$

donde, r_S y r_L son los radios moleculares correspondientes a las distancias entre los centros de fuerzas de las moléculas y V_S y V_L , los volúmenes molares.

Esta deducción hecha para las fases en las cuales los tipos de fuerzas son similares, el parámetro ϕ_{SL} se puede considerar aproximadamente uno.

En caso de que esto no se cumpla se debe aplicar la ecuación [37]:

$$\phi_{SL} = \frac{4r_S r_L}{(r_S + r_L)^2} \times \frac{\Sigma C_{SL}}{\sqrt{\Sigma C_{SS} \Sigma C_{LL}}} \quad (1.55)$$

donde C son las constante del término r^{-6} del potencial del Lennard-Jones, definido en (1.24), y las sumatorias corresponden a:

$$\Sigma C = C_{\text{dispersión}} + C_{\text{inducción}} + C_{\text{orientación-dipolo}} \quad (1.56)$$

1.7. MODELOS QUE DETERMINAN ENERGÍAS SUPERFICIALES 17

La expresión más general para calcular ϕ_{SL} es:

$$\phi_{SL} = \frac{4(V_S V_L)^{1/3}}{(V_S^{1/3} + V_L^{1/3})^2} \times \frac{\frac{3}{4}\alpha'_S \alpha'_L \times \frac{2I_S I_L}{I_S + I_L} + \alpha'_S \mu'^2_L + \alpha'_L \mu'^2_S + \frac{2}{3} \frac{(\mu'_S \mu'_L)^2}{kT}}{\sqrt{\left(\frac{3}{4}\alpha'^2_S I_S + 2\alpha'_S \mu'^2_S + \frac{2}{3} \frac{\mu'^4_S}{kT}\right) \times \left(\frac{3}{4}\alpha'^2_L I_L + 2\alpha'_L \mu'^2_L + \frac{2}{3} \frac{\mu'^4_L}{kT}\right)}} \quad (1.57)$$

donde α' son las constantes de polarizabilidad, μ' los momentos dipolares, I las energía de ionización, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Si una de las dos fases es del tipo no polar, por ejemplo, si el sólido exhibe un $\mu_S = 0$, queda entonces:

$$\phi_{SL} = \frac{4(V_S V_L)^{1/3}}{(V_S^{1/3} + V_L^{1/3})^2} \times \frac{\frac{3}{4}\alpha'_L \times \frac{2I_S I_L}{I_S + I_L} + \mu'^2_L}{\sqrt{\frac{3}{4}I_S \times \left(\frac{3}{4}\alpha'^2_L I_L + 2\alpha'_L \mu'^2_L + \frac{2}{3} \frac{\mu'^4_L}{kT}\right)}} \quad (1.58)$$

De acuerdo con esta ecuación ϕ_{SL} depende suavemente de las propiedades del sólido no polar.

Si ambos μ'_S y μ'_L son nulos, se llega a un sistema donde sólo actúan las fuerzas de dispersión de London, quedando finalmente:

$$\phi_{SL} = \frac{4(V_S V_L)^{1/3}}{(V_S^{1/3} + V_L^{1/3})^2} \times \frac{2\sqrt{I_S I_L}}{I_S + I_L} \quad (1.59)$$

Aplicación del modelo

Es evidente que este modelo tropieza con serias dificultades cuando no se conoce bien el sistema en estudio. No obstante esto, ciertas correlaciones basadas en este modelo han servido muy bien como herramientas de trabajo.

En primer lugar se recuerda la resolución de la ambigüedad de los γ_C para ciertos polímeros estudiados por Zisman al usarse una correlación del tipo:

$$\cos \theta = Cte + \frac{p}{\sqrt{\gamma_{LV}}} \quad (1.60)$$

Esto lo propuso Good al reemplazar ϕ_{SL} por una combinación lineal del tipo:

$$\phi_{SL} = a + \frac{b}{\sqrt{\gamma_{LV}}} \quad (1.61)$$

que combinada con (1.52) da la ecuación semiempírica (1.60).

Por otra parte, en condiciones críticas, para sólidos de baja energía donde $\Pi_e \simeq 0$, se puede usar la relación (1.29) y se llega a:

$$\gamma_S = \gamma_C / \phi_{SL}^{(c)2} \quad (1.62)$$

De manera tal que si se logra evaluar ϕ_{SL} en las condiciones críticas, conociendo por supuesto γ_C , tendríamos una evaluación directa de γ_S .

1.7.3. Modelo de Fowkes

Fowkes desarrolló un modelo construido en base a la naturaleza de las fuerzas intermoleculares causadas por los distintos tipos de uniones moleculares. Las de tipo metálicas o uniones hidrógeno son de un carácter específico. En cambio, las fuerzas de dispersión de London existen siempre entre átomos o moléculas vecinas, aun de diferente naturaleza química.

Las fuerzas de London son causadas por la interacción de dipolos electrónicos fluctuantes con dipolos inducidos en átomos o moléculas adyacentes. Dependen de las propiedades eléctricas de los elementos de volumen, de las distancias entre ellos, son independientes de la temperatura y son siempre de carácter atractivo.

De esta manera, la tensión superficial de una fase condensada puede quedar expresada como [24]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^h + \gamma^m + \gamma^{\Pi} + \gamma^i \quad (1.63)$$

donde los supraíndices indican ‘d’ fuerzas de dispersión de London; ‘h’ enlace hidrógeno; ‘m’ enlace metálico; ‘ Π ’ interacción electrónica; ‘i’ interacción iónica.

Por ejemplo, para el Mercurio (Hg) será:

$$\gamma_{Hg} = \gamma_{Hg}^d + \gamma_{Hg}^m \quad (1.64)$$

Para el agua (W):

$$\gamma_W = \gamma_W^d + \gamma_W^h \quad (1.65)$$

y para los hidrocarburos alifáticos normales y saturados (HC):

$$\gamma_{HC} \simeq \gamma_{HC}^d \quad (1.66)$$

Cuando dos fases se ponen en contacto, el trabajo que se requiere para llevar una molécula a la interfaz sólido-líquido E_{SL} , desde el interior de cada fase, disminuye en una cantidad ΔW respecto a la que se necesita esa misma

molécula para llegar a la interfaz sólido-vapor S/V o líquido-vapor L/V. Será así que para una molécula de la fase sólida es:

$$E_{SL}^{(S)} = \gamma_S - \Delta W^{(S)} \quad (1.67)$$

para una molécula en la fase líquida será:

$$E_{SL}^{(L)} = \gamma_L - \Delta W^{(L)} \quad (1.68)$$

La suma de estos dos trabajos $E_{SL}^{(L)}$ y $E_{SL}^{(S)}$ dará la energía γ_{LS} para formar la interfaz:

$$\gamma_{SL} = E_{SL}^{(S)} + E_{SL}^{(L)} = \gamma_S + \gamma_L - \Delta W^{(S)} - \Delta W^{(L)} \quad (1.69)$$

Fowkes asume que los trabajos ΔW son iguales y que estos son sólo función de las componentes de dispersión ya que considera que son las únicas capaces de interactuar a través de los límites de las fases.

Así:

$$\Delta W^{(S)} = \Delta W^{(L)} = \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (1.70)$$

quedando:

$$\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (1.71)$$

La justificación de la utilización de la media geométrica fue realizada por Fowkes en diversos artículos, basándose en conceptos de London y de Hildebrand [24], en que la interacción de dos fases E_{12} esté definida por la ecuación:

$$E_{12} = -\frac{\Pi N_1 N_2 \alpha'_1 \alpha'_2}{8r_{11} r_{22}} \times \sqrt{I_1 I_2} \quad (1.72)$$

donde N es constante de cada fase; α' es la constante de polarizabilidad; I , las constantes de ionización y r , las distancias intermoleculares.

Como Fowkes deduce que:

$$\gamma_i^d = -\frac{\Pi N_i \alpha_i'^2 I_i}{8r_{ii}^2} \quad (1.73)$$

queda:

$$E_{12} = -\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (1.74)$$

Al igual que en el modelo de Girifalco-Good, tendremos una ecuación que permitirá evaluar γ_{SL} en función de las propiedades de las fases sólida y líquida.

Si en la ecuación que define el trabajo de adhesión reemplazamos γ_{SL} por la expresión de Fowkes, se tiene:

$$W_{\text{adh}} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (1.75)$$

Y si además, combinamos (1.71) con la ecuación de Young (1.29), se tiene:

$$\cos \theta = -1 + 2\frac{\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}}{\gamma_L} - \frac{\Pi_e}{\gamma_L} \quad (1.76)$$

o de otra forma:

$$\gamma_S^d = \frac{\gamma_L^2}{\gamma_L^d} \times \frac{[(1 + \cos \theta) + \Pi_e/\gamma_L]^2}{4} \quad (1.77)$$

para el caso en que Π_e pueda despreciarse, se tiene,

$$\cos \theta = -1 + 2\frac{\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}}{\gamma_L} \quad (1.78)$$

y,

$$\gamma_S^d = \frac{\gamma_L^2(1 + \cos \theta)^2}{2\gamma_L^d} \quad (1.79)$$

De este modo, realizando una sola medida de un ángulo de contacto, en un líquido de tensión superficial cuyas componentes de fuerzas son conocidas, se podrá evaluar su γ_S^d .

Por otro lado también puede utilizarse una correlación $\cos \theta$ vs. $\sqrt{\gamma_L^d}/\gamma_L$, modelada de acuerdo a (1.78), de las medidas de ángulos de contacto con distintos líquidos de propiedades conocidas y así evaluar γ_S^d como un parámetro de la ecuación correspondiente.

La condición de mojamiento total en el modelo de Fowkes, para los casos que no se considera Π_e , está dado por:

$$\sqrt{\gamma_S^d} \geq \gamma_L \quad (1.80)$$

o sea para las condiciones críticas (c) se cumplirá:

$$\gamma_S^d = \frac{\gamma_L^{(c)2}}{\gamma_S^{d(c)}} \quad (1.81)$$

o

$$\gamma_S^d = \gamma_c \times \frac{\gamma_c}{\gamma_L^{d(c)}} \quad (1.82)$$

donde γ_c es la tensión crítica de mojamiento.

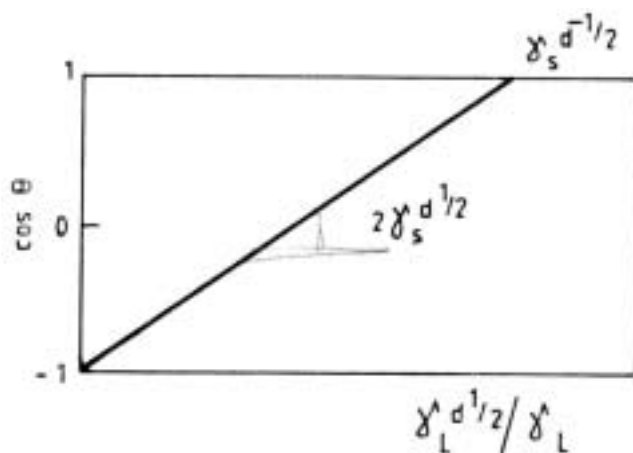


Figura 1.5: Diagrama típico tipo Fowkes.

Es así que sólo en condiciones muy especiales el γ_c puede definirse como la energía superficial del sólido.

Por otro lado se observa que para que un líquido moje un sólido, no sólo es suficiente que tenga una tensión superficial menor que la energía superficial del sólido, sino que tiene que cumplir las condiciones expuestas más arriba.

En el caso que el líquido tenga sólo componentes de dispersión se tendrá, en ausencia de adsorción ($\Pi_e \simeq 0$),

$$\gamma_s^d = \gamma_c \quad (1.83)$$

y si también el sólido actúa solo por fuerzas de dispersión

$$\gamma_s = \gamma_c \quad (1.84)$$

Estos conceptos, por extensión, se podrían utilizar para las mezclas acualcohólicas en el estudio de mojamiento de sólidos que sólo actúan por fuerzas de dispersión. En estos casos se puede suponer, en primera aproximación, que las fuerzas de dispersión son similares a las del agua, es decir $\gamma_L^d \simeq \gamma_L^d \simeq 22 \text{ mNm}^{-1}$. De esta manera, el γ_c para un sólido con una $\gamma_s^d \simeq 50 \text{ mJ/m}^2$, de acuerdo a (1.80), sería:

$$\gamma_c = \sqrt{50 \times 22} \simeq 33 \text{ mJ/m}^2 \quad (1.85)$$

Sólo válido si se supone que no existe el fenómeno de adsorción preferencial.

1.7.4. Modelo de Wu

Este modelo pretende ser más general que el de Fowkes. Partiendo del mismo criterio de Fowkes:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (1.86)$$

donde γ^p es la sumatoria de las componentes específicas, es decir, las que no son dispersivas. Wu las engloba y las llama componentes polares de la tensión superficial.

Respecto al análisis de la interacción de dos fases en contacto, considera sólo las componentes polares y a las componentes dispersivas.

Haciendo el mismo análisis que el utilizado por Fowkes:

$$\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - \Delta W_{SL}^{(s)} - \Delta W_{SL}^{(L)} \quad (1.87)$$

donde $\Delta W_{SL}^{(s)} = \Delta W_{SL}^{(L)}$ y definida como:

$$\Delta W_{SL}^{(s)} = \frac{2\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{2\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (1.88)$$

quedando

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (1.89)$$

Donde el criterio de la medida geométrica se ha reemplazado por la media armónica.

Combinando, como hemos hecho siempre, con la ecuación de Young, y en los casos en que $\Pi_e \simeq 0$, la expresión queda:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = -\gamma_{LV} + \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (1.90)$$

Si le imponemos la condición de mojado, se simplifica a:

$$\gamma_c \cos \theta = 2 \left(\frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \right) \quad (1.91)$$

Es interesante observar que si $\gamma_S^d = \gamma_L^d$ y $\gamma_S^p = \gamma_L^p$ implica que $\cos \theta = 1$. Por lo tanto, una de las condiciones de mojado se alcanza cuando el sólido se pone en contacto con un líquido de componentes dispersivas y polares idénticas a las suyas.

La validación del modelo exige conocer $\gamma_S^d = \gamma_L^d$ y $\gamma_S^p = \gamma_L^p$, para lo cual sería necesario hacer dos mediciones de $\cos \theta$ en líquidos diferentes, generando así las dos ecuaciones que permiten resolver el problema.

En la discusión del presente trabajo se presentará un método matemático alternativo para tratar este modelo.

1.7.5. Modelo de Dann

La hipótesis de este modelo [27] es similar a la de Wu. Se puede considerar como una expresión ampliada del modelo de Fowkes, utilizando la interacción de las componentes polares de una manera similar a la interacción de las fuerzas dispersivas consideradas por Fowkes.

La expresión que predice γ_{SL} es:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (1.92)$$

El autor afirma que el tratamiento a partir de las medias geométricas ha tenido mejor resultado que el de la utilización de medias armónicas.

Si introducimos en la ecuación de Young la expresión (1.92), desestimando Π_e , se tiene:

$$\cos \theta = -1 + 2\frac{\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}}{\gamma_L} + 2\frac{\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}}{\gamma_L} \quad (1.93)$$

El método para operar con las medidas realizadas en presencia de distintos líquidos es considerar a γ_S^d y γ_S^p como parámetros a optimizar en una correlación lineal de tipo:

$$(1 + \cos \theta)|_i = x_i \sqrt{\gamma_S^d} + y_i \sqrt{\gamma_L^d} \quad (1.94)$$

donde i se refiere a cada medición; $x_i = \left[\sqrt{\gamma_L^d} / \gamma_L \right]_i$; $y_i = \left[\sqrt{\gamma_S^p} / \gamma_L \right]_i$.

Este método también ha sido utilizado para estudiar superficies de alta energía.

Como es sabido, para estos casos es difícil encontrar líquidos que no mojen totalmente estas superficies (micas, óxidos metálicos, etc.)

Para este estudio se realizan mediciones de ángulo de contacto sobre estas superficies en presencia de un sistema agua-hidrocarburo normal saturado.

La expresión de Young para este nuevo sistema de dos líquidos será:

$$\gamma_{HW} \cos \theta = \gamma_{SH} - \gamma_{SW} \quad (1.95)$$

donde γ_{SH} es la tensión interfacial sólidos-hidrocarburo saturado; γ_{SW} es la tensión interfacial sólido-agua y γ_{WH} es la tensión interfacial agua-hidrocarburo normal saturado.

Se considera que este tipo de hidrocarburos actúa sólo por fuerzas de dispersión de London, de manera que aplicando la ecuación de Fowkes:

$$\gamma_{SH} = \gamma_S + \gamma_H - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_H^d} \quad (1.96)$$

y

$$\gamma_{WH} = \gamma_W + \gamma_H - 2\sqrt{\gamma_W^d \gamma_H} \quad (1.97)$$

Para γ_{SW} se aplica la ecuación de Dann:

$$\gamma_{SW} = \gamma_S + \gamma_W - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_W^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_W^p} \quad (1.98)$$

Cuando estas expresiones se introducen en la ecuación de Young tal como se describe en (1.29):

$$\gamma_H - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_H} = \gamma_W - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_W^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_W^p} + \gamma_{HW} \cos \theta \quad (1.99)$$

En esta ecuación γ_H , γ_W , γ_{HW} y θ son medidas y γ_W^d se han determinado por Fowkes. Sin embargo, los términos γ_S^d y γ_S^p permanecen independientes de la naturaleza del hidrocarburo.

En consecuencia, se pueden hacer mediciones con dos hidrocarburos saturados diferentes y obtener dos ecuaciones independientes en las dos incógnitas, con lo cual el sistema de ecuaciones puede resolverse, y por consiguiente determina γ_S^d y γ_S^p .

El mérito de Dann ha sido proponer una relación de media geométrica para la interacción polar. Otros autores, al término de la interacción polar sólido-agua lo engloban en la expresión I_{SW} y de esta manera no comprometen una relación en función de las componentes polares del sólido y del agua.

Esto puede ser porque, si bien, la componente de dispersión de London está bien definida [16], no ocurre lo mismo con las llamadas componentes *polares* que engloban (uniones metálicas, uniones hidrógeno, etc.), sino que también, uniones tipo Van der Waals (Keesom y Debye).

1.7.6. Diagramas de mojamiento

Otra manera de presentar los datos de medición de $\cos \theta$ es mediante el uso de diagramas de mojamiento [38]. En éste, se representa en la ordenada la tensión de adhesión versus la tensión superficial del líquido utilizado en la determinación de $\cos \theta$ en la abscisa.

La tensión de adhesión F_{adh} fue definida como:

$$F_{adh} \equiv \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

y se la calcula como

$$F_{adh} = \gamma_{LV} \cos \theta$$

La zonas con significado físico son las comprendidas entre las rectas $F_{adh} = \gamma_{LV}$ y $F_{adh} = -\gamma_{LV}$. La última representa la situación en la que $\cos \theta = -1$ y

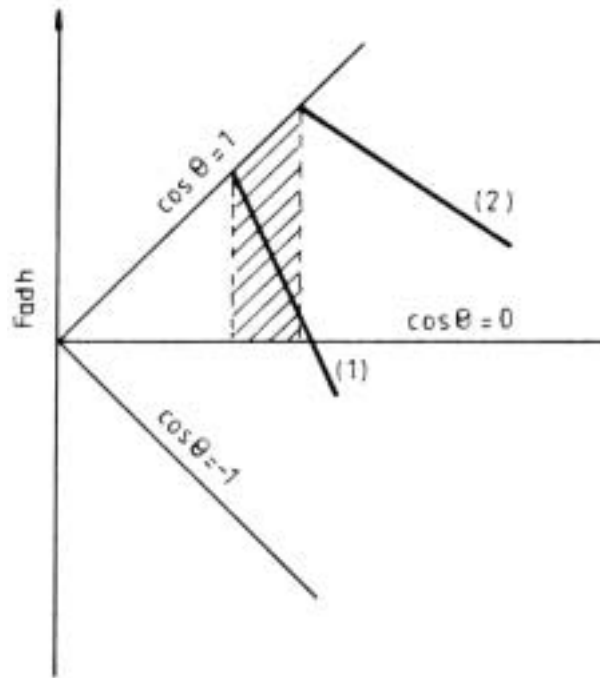


Figura 1.6: Diagrama de mojamiento.

la primera representa la situación en la que $\cos \theta = 1$, es decir, la condición de mojamiento crítico.

El tratamiento de datos en este diagrama se hace en general estableciendo una correlación lineal entre los valores de $\gamma_{LV} \cos \theta$ vs γ_{LV} :

$$F_{adh} = m\gamma_{LV} + Cte \quad (1.100)$$

donde m es la pendiente de la recta y Cte corresponde al punto de intersección de dicha recta con la ordenada.

Esta es la metodología que han seguido investigadores [21][32] en el estudio de la mojabilidad de minerales con soluciones acualcohólicas o con agentes tensoactivos.

Otros autores, en cambio, han utilizado correlaciones de segundo grado entre F_{adh} y γ_{LV} [39].

En general un diagrama de mojamiento nos dará la siguiente información:

1. La intersección de la recta modelada (u otra función) con la función identidad nos dará las condiciones de mojamiento crítico.
2. Establece el mojamiento diferencial entre dos especies de sólidos ya que en general la pendiente m da una recta de buena definición. La zona

achurada de Fig. 1.6, por ejemplo, indicará el mojamiento total del sólido 1 bajo las condiciones en que el sólido 3 es mojado parcialmente (Hornsby-Leja, 1980).

3. Establecer una cuantificación relativa del *exceso superficial* Γ de los agentes tensoactivos, entre interfaces líquido-vapor, sólido-vapor y sólido-líquido.

Si se analiza la derivada de la función estudiada, sea en forma local o global en el caso del modelo lineal [21] tendremos:

$$m = \frac{dF_{\text{adh}}}{d\gamma_{\text{LV}}} = \frac{d(\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}})}{d\gamma_{\text{LV}}} \quad (1.101)$$

Si reemplazamos la diferenciación de acuerdo a la isoterma de Gibbs (1.22) para cada interfaz y tratándose de una situación de equilibrio:

$$m = \frac{\Gamma_{\text{SV}} - \Gamma_{\text{SL}}}{\Gamma_{\text{LV}}} \quad (1.102)$$

o de otro modo:

$$\Gamma_{\text{SV}} = m\Gamma_{\text{LV}} + \Gamma_{\text{SL}} \quad (1.103)$$

Si la pendiente m es negativa, tal como ocurre comúnmente, $\Gamma_{\text{SL}} > \Gamma_{\text{SV}}$, en una cantidad que depende de m . Incluso si el valor absoluto de m es grande, se podrá considerar $\Gamma_{\text{SV}} \simeq 0$, suponiendo en consecuencia que la adsorción es nula en la interfaz sólido-vapor.

Para sólidos de alta energía, Finch y Smith han reportado pendientes positivas, lo que indicaría que $\Gamma_{\text{SV}} > \Gamma_{\text{SL}}$, es decir, que predomina la adsorción del tensoactivo en la interfaz sólido-vapor, sobre la adsorción en la interfaz sólido-líquido.

Esta situación se observó en la determinación de γ_{C} en una variedad de molibdenita con soluciones metanol-agua [32].

1.7.7. Relación entre los distintos modelos

Es evidente que los conceptos desarrollados por los modelos, en base a medidas de ángulos de contacto, deben tener puntos de coincidencias ya que han sido aplicados con éxito en el estudio de superficies de sólidos, generalmente de baja energía superficial y aún de alta energía superficial como las micas y superficies metálicas [40].

El tratamiento empírico de Zisman, como tal, presenta la ventaja de su flexibilidad. Diríamos que su metodología es simple.

Debe hacerse notar que en los casos en que se han aplicado los modelos mencionados, los γ_C obtenidos coinciden con las tensiones superficiales de líquidos de baja energía superficial.

Entre las similitudes de los modelos citaremos la existente entre los de Zisman y de Good. Este último, basó su demostración en el desarrollo de serie Taylor de la expresión de su modelo en el punto $\gamma_L = \gamma_C$. Para el caso en que ϕ_{SL} sea independiente de γ_L , obtuvo la expresión:

$$\cos \theta = 1 - \frac{\gamma_L - \phi_{SL}^2 \gamma_S}{\phi_{SL}^2 \gamma_S} + \frac{3}{4} \left(\frac{\gamma_L - \phi_{SL}^2 \gamma_S}{\phi_{SL}^2 \gamma_S} \right)^2 - \frac{5}{8} \left(\frac{\gamma_L - \phi_{SL}^2 \gamma_S}{\phi_{SL}^2 \gamma_S} \right)^3 + \dots \quad (1.104)$$

que será convergente para $\gamma_L < 2\phi_{SL}^2 \gamma_S$.

Recordando que $\gamma_C = \phi_{SL}^2 \gamma_S$ se llega a:

$$\cos \theta = 1 - \frac{\gamma_L - \gamma_C}{\gamma_C} + \frac{3}{4} \left(\frac{\gamma_L - \gamma_C}{\gamma_C} \right)^2 + \frac{5}{8} \left(\frac{\gamma_L - \gamma_C}{\gamma_C} \right)^3 + \dots \quad (1.105)$$

Si el desarrollo se trunca en el segundo término y se compara con la ecuación de Zisman (1.29) se verá que:

$$\alpha \simeq -\frac{1}{\gamma_C} \quad (1.106)$$

Los modelos de Fowkes y Good son muy similares ya que parten de conceptos comunes. Si comparamos las ecuaciones de ambos modelos, (1.52) y (1.78), y si las igualamos, se cumple que:

$$\phi_{SL} = \sqrt{\frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S \gamma_L}} \quad (1.107)$$

y si estamos en presencia de sólidos y líquidos que sólo actúan por fuerzas de dispersión debería cumplirse que $\phi_{SL} \simeq 1$ [37].

El modelo de Fowkes se ha utilizado con mayor frecuencia ya que obtiene un importante dato como es la componente de dispersión de la energía superficial del sólido. Contrariamente el modelo de Girifalco-Good requiere un tedioso cálculo del parámetro ϕ_{SL} en su versión original.

Sin embargo, el modelo de Fowkes, por tener un solo parámetro, no presenta flexibilidad para interpretar situaciones como las descritas por Parekh-Appan, en el estudio de mojabilidad de carbones [11]. En este caso las especies se diferenciaban por el ángulo de contacto que formaban con los mismos líquidos, pero convergían en una misma condición de mojado crítico.

Cuando se aborda el problema de sólidos de alta energía superficial se hace necesario considerar componentes polares en la interacción interfacial. Un caso típico es el de cuarzo y su mojabilidad en el agua. Esta especie no podría ser totalmente mojada por agua, ya que para que ello ocurra, de acuerdo a la condición de Fowkes $\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} > \gamma_L$. Esto *no* se cumple si reemplazamos los valores experimentales $\gamma_S^d \simeq 78$ y $\gamma_W^d \simeq 22$, la raíz nos da 42 que es menor que el valor experimental $\gamma_W \simeq 72 \text{ mNm}^{-1}$ (de acuerdo a los datos de literatura reportados para sílice y agua [24]).

Es por eso que otros autores [17] definen el trabajo de adhesión, no sólo con componentes de dispersión (d) como Fowkes, sino que incluyen componentes iónicas (i) y metálicas (m) que en primera aproximación las consideran independientes:

$$W_{\text{adh}} = W_{\text{adh}}^{(d)} + W_{\text{adh}}^{(i)} + W_{\text{adh}}^{(m)} \quad (1.108)$$

Se ve de esta manera la condición para que exista mojamamiento total, $W_{\text{adh}} > W_c$, se cumplirá al aumentar sensiblemente el trabajo de adhesión con sus componentes polares.

Estas anomalías que ocurren cuando se aplica el modelo de Fowkes, fueron la base de la construcción de otros modelos [27] en los que intervienen las componentes de dispersión y las restantes englobadas en el término polar (1.90) (1.93).

Se debe indicar que el tratamiento de la energía superficial, basándose en la determinación de componentes de dispersión y polares no es admitido por todos los autores, por ejemplo por Good [23]. Precisamente este último argumenta, entre otras cosas, que la manifestación de las energías de dispersión, e inducción en un sólido no serán independientes del sistema sólido-líquido. Hace además la observación sobre un término de orientación, cuyas características estarían muy relacionadas con la entropía superficial de la interfaz.

1.8. Adsorción y ángulo de contacto

Los modelos deductivos de ángulo de contacto tienen restricciones en su aplicación cuando estamos en presencia de adsorción aún en sistemas sólido/líquido puro.

Para estos casos es de especial interés la proposición de una *ecuación de estado* que vincula las energías libres superficiales que determinan el ángulo de contacto γ_{SV} , γ_{LV} , γ_{SL} [39].

La aplicación de estos conceptos llevó al cálculo de γ_{SV} para sólidos de baja energía superficial [39].

La construcción y justificación de esta ecuación de estados la siguiente: Se comienza planteando la ecuación de Gibbs para cada una de las interfaces existentes al formarse el ángulo de contacto,

$$\gamma_i = E_i - TS_i - \Gamma_i\mu_i \quad (1.109)$$

donde i es el subíndice de cada interfaz, E es la energía interna por unidad de superficie de la interfaz, Γ es la adsorción de vapor en las respectivas interfaces y μ es el potencial químico del adsorbente en cada interfaz.

Diferenciando e introduciendo el primer principio de la termodinámica:

$$d\gamma_i = -S_i dT - \Gamma_i d\mu_i \quad (1.110)$$

que desarrollando para cada fase se tiene:

$$d\gamma_{SV} = -S_{SV} dT - \Gamma_{SV} d\mu \Rightarrow \gamma_{SV} = \gamma_{SV}(T, \mu) \quad (1.111)$$

$$d\gamma_{SL} = -S_{SL} dT - \Gamma_{SL} d\mu \Rightarrow \gamma_{SL} = \gamma_{SL}(T, \mu) \quad (1.112)$$

$$d\gamma_{LV} = -S_{LV} dT - \Gamma_{LV} d\mu \Rightarrow \gamma_{LV} = \gamma_{LV}(T, \mu) \quad (1.113)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales admite una solución de γ_{SL} en función de γ_{SV} y γ_{LV} :

$$d\gamma_{SL} = \frac{S_{LV}\Gamma_{SL} - S_{SL}\Gamma_{LV}}{S_{LV}\Gamma_{SV} - S_{SV}\Gamma_{LV}} d\gamma_{SV} + \frac{S_{SL}\Gamma_{SV} - S_{SV}\Gamma_{SL}}{S_{LV}\Gamma_{SV} - S_{SV}\Gamma_{SL}} d\gamma_{LV} \quad (1.114)$$

lo cual puede expresarse en forma integral como:

$$\gamma_{SL} = f(\gamma_{SV}, \gamma_{LV}) \quad (1.115)$$

Estas últimas expresiones son, en términos de Good, una ecuación de estados correspondiente.

Al reemplazar estas en (1.34) queda,

$$\gamma_{SV} - f(\gamma_{SV}, \gamma_{LV}) = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.116)$$

Esta ecuación permite concluir que en un diagrama de mojamiento la tensión de adhesión, que se calcula como $F_{adh} = \gamma_{LV} \cos \theta$, tendrá una buena correlación en función de γ_{LV} , sólo cuando γ_{SV} sea una constante.

Esto ocurrirá en los sistemas sólido-líquido en los que la adsorción sea nula o constante.

En el caso contrario, si la correlación no es buena se podrá inferir que hay adsorción y que es diferente para cada líquido en contacto con el sólido.

Este enfoque termodinámico autoriza a plantear ecuaciones constitutivas de γ_{SV} en función de γ_{SL} y γ_{LV} , aún en forma empírica.

A los efectos de calcular el γ_{SV} , de acuerdo a esta teoría, se desarrolló una metodología [39] utilizando el modelo de Girifalco-Good que es la que expon-dremos.

Una vez satisfecha la correlación nombrada anteriormente el valor de γ_{SV} se calcula:

1. Introduciendo un γ_{SV}^* arbitrario que puede ser cercano a γ_C .
2. Usando luego esta constante para cada medición (i), se obtiene γ_{SL} en función de γ_{LV} y $\cos \theta$:

$$\gamma_{SL}^{(i)} = \gamma_{SV}^* - \gamma_{LV}^{(i)} \cos \theta_i \quad (1.117)$$

3. Con este valor se calcula el parámetro $\phi_{SL}^{(i)}$ de Good para cada medida:

$$\phi_{SL}^{(i)} = \frac{\gamma_{SV}^* + \gamma_{LV}^{(i)} - \gamma_{SL}^{(i)}}{2\sqrt{\gamma_{SV}^* \gamma_{LV}^{(i)}}} \quad (1.118)$$

4. Se correlaciona ϕ_{SL} vs. γ_{SL} mediante una ecuación lineal:

$$\phi_{SL}^{(i)} = -\omega \gamma_{SL}^{(i)} + \beta_0 \quad \text{con } \omega > 0 \quad (1.119)$$

Se repite los pasos desde 1. para distintas γ_{SV}^* , hasta que se cumpla que:

$$,999 < \beta_0 < 1,000 \quad (1.120)$$

basándose en que $\phi_{SL} = 1$, cuando $\gamma_{SL} = 0$.

Esta metodología no servirá sólo para obtener una estimación γ_{SV} si no también γ_{SL} y ϕ_{SL} en cada medición, los cuales indicarán el grado de interacción del respectivo líquido con la superficie del sólido en estudio.

1.9. Determinación de γ_c por otros métodos

Se han desarrollado otros métodos para determinar condiciones críticas relacionadas con la energía libre superficial aplicables a sólidos hidrófobos de granulometrías finas.

1. Método de Hornsby-Leja [12]

Consiste en poner en contacto la especie en estudio con soluciones metanol-agua de distinta tensión superficial y determinar intervalos de mojamamiento y no mojamamiento y establecer así el γ_C de mojamamiento con la precisión que permitan los errores de la técnica.

Se debe aclarar que este método se presentó como una posible técnica de separación de materiales hidrofóbicos (PTFE y carbones).

2. Método de tiempo de hundimiento [10]

En este método se determina por extrapolación una tensión superficial tal en que el tiempo de hundimiento pueda considerarse *infinito*. El valor obtenido puede ser asociado a la variación de energía libre de inmersión (aire-líquido):

$$\Delta G_{\text{inmersión}} = \gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{Sa}} \quad (1.121)$$

que aplicando la ecuación de Young:

$$\Delta G_{\text{inmersión}} = \gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{Sa}} = -\gamma_{\text{LV}} \cos \theta \quad (1.122)$$

La condición de inmersión está dada por $\Delta G < 0$. Si la aproximación $\gamma_{\text{SV}} \simeq \gamma_{\text{Sa}}$ es válida, se podría inferir que la tensión crítica de hundimiento está asociado al valor $\cos \theta = 0$. Esto debe ser modificado si en la evolución adquieren importancia las fuerzas gravitacionales y la forma de la partícula [10].

3. Flotación gamma [13]

Este método se realiza mediante flotación en tubos Hallimond con soluciones acualcohólicas cuya composición determina la tensión superficial del medio.

En las curvas de recuperación *vs.* tensión superficial de la solución, se observa que la recuperación se mantiene constante en forma aproximada, a medida que se disminuye la tensión superficial respecto al agua. En cierto punto este efecto causará una brusca disminución de la recuperación. Los autores del método asocian el γ_C con el punto que la extrapolación de esta caída intercepta el eje de las abscisas.

1.10. Flotabilidad e hidrofobicidad natural

El proceso de flotación de minerales se basa en reducir la energía libre superficial de las especies a flotar, por la acción de ciertos reactivos químicos.

En consecuencia, ocurre un aumento de hidrofobicidad y las partículas de estas especies adquieren la propiedad de adherirse en forma espontánea a burbujas de aire. De aquí, es claro el interés por estudiar las especies minerales que en forma natural son hidrofóbicas.

La hidrofobicidad y la flotabilidad naturales han sido tratados como sinónimos asociados a sólidos de baja energía libre superficial.

El término sólido hidrófobo indica que tal sólido no tendrá afinidad por interactuar con el agua.

Esta terminología se ha usado ambiguamente para indicar un comportamiento liófobo de una superficie.

Dichas partículas puestas en un sistema agua-gas, se adhieren a la fase gaseosa, formando una interfaz parcial sólido/gas, resultante del balance de tensiones interfaciales. La adhesión partícula-burbuja puede cuantificarse a través de la medida del ángulo de contacto y su valor dependerá del grado de hidrofobicidad de la partícula considerada.

1.11. Hidrofobicidad y estructura

Ha sido una preocupación de los investigadores vincular la hidrofobicidad natural de los sólidos con su estructura cristalográfica y así formular generalizaciones [5].

La hipótesis básica es que el comportamiento de estas especies se vincula con el tipo de fuerzas libre que tienen disponible para interactuar con el medio y éstas a sus vez con las fuerzas interatómicas en la red cristalina.

Se ha encontrado que un cristal o partícula mineral presenta hidrofobicidad cuando su clivaje rompe preferentemente uniones residuales (uniones de Van der Waals). De esta manera, dicha partícula interactuará con el medio principalmente a través de fuerzas de dispersión de London [5].

Sin embargo, en ocasiones una fractura violenta como la que ocurre en molienda de minerales, puede llevar a romper otro tipo de enlaces más fuertes, tales como enlaces covalentes, generando sitios de mayor energía, capaces de interactuar con el medio de una manera más enérgica. Este efecto, junto a reacciones superficiales de oxidación o adsorción, lleva a un aumento de la energía superficial del sólido y consecuentemente a una pérdida o disminución de sus propiedades hidrofóbicas.

El carácter energético de una unión está asociado a la distancia de equilibrio entre los centros atómicos en interacción.

Entonces, un modo apropiado de predecir la hidrofobicidad resultará del análisis de la estructura cristalina de los sólidos en cuestión.

La estructura cristalina en capas o láminas es una propiedad común de los sólidos hidrófobos inorgánicos (grafito, talco, óxido de mercurio, ácido bórico, molibdenita, etc.)

Una red cristalina típica es la del grafito con sus estructura laminar de arreglos hexagonales, una distancia interatómica de $1,42\text{\AA}$ y su vinculación entre hojas con uniones de $3,4\text{\AA}$. Estas uniones son del tipo de Van der Waals y son las que se rompen al producirse el clivaje.

Un caso especial es el del ácido bórico que a pesar de tener un comportamiento iónico es naturalmente hidrofóbico, debido a que forma láminas hexagonales perfectas a través de uniones hidrógeno, pero dichas capas interactúan por uniones de Van der Waals.

La excepción la dan las micas y cloritas que al presentar sustituciones en las capas de SiO_4^- , por átomos de Aluminio, provocan un desbalance de cargas, transformándose en una estructura polifuncional. Así en la superficie del cristal aparecen grupos polares y su conducta de mojamiento es hidrofílica.

1.12. Molibdenita, su estructura y relación con hidrofobicidad

El Sulfuro de Molibdeno tiene dos tipos de cristalización. La más común es la hexagonal con ejes, $a = 3,16\text{\AA}$ y $c = 12,29\text{\AA}$; y la otra es la romboédrica, con ejes $a = 3,17\text{\AA}$ y $c = 18,38\text{\AA}$. Estas estructuras fueron descubiertas y descritas en cristales naturales por Dickinson y Pauling [2].

El tipo hexagonal se caracteriza por capas de MoS_2 , en las cuales los átomos de Molibdeno tiene coordinación prismática, trigonal con 6 átomos de azufre. Cada celda está compuesta por dos moléculas de MoS_2 .

La distancia entre átomos Mo y S más cercana es de $2,41 \pm 0,6\text{\AA}$. Las caras del prisma imaginario de Mo-S_6 , son de un ancho de $3,15 \pm 0,02\text{\AA}$. En cambio la distancia entre capas adyacentes es de $3,49\text{\AA}$.

La estructura romboédrica que ocurre en algunos yacimientos [41] tiene un ordenamiento similar de capas de átomos de Molibdeno y el mismo tipo de coordinación trigonal.

Se han propuesto posibles estructuras que podría tener la molibdenita y ellas son: la romboédrica, con 3 moléculas por unidad de celda (3R); dos hexagonales, con dos moléculas por unidad de celda (2H) y trigonal, con dos moléculas por unidad de celda. Sin embargo, los únicos tipos que se han detectado son el 2H_1 y 3R (Fig. 1.9).

Estos detalles de estructura hacen que la molibdenita presente el fenómeno de anisotropía, que es típico de las especies hidrofóbicas. Si tomamos por

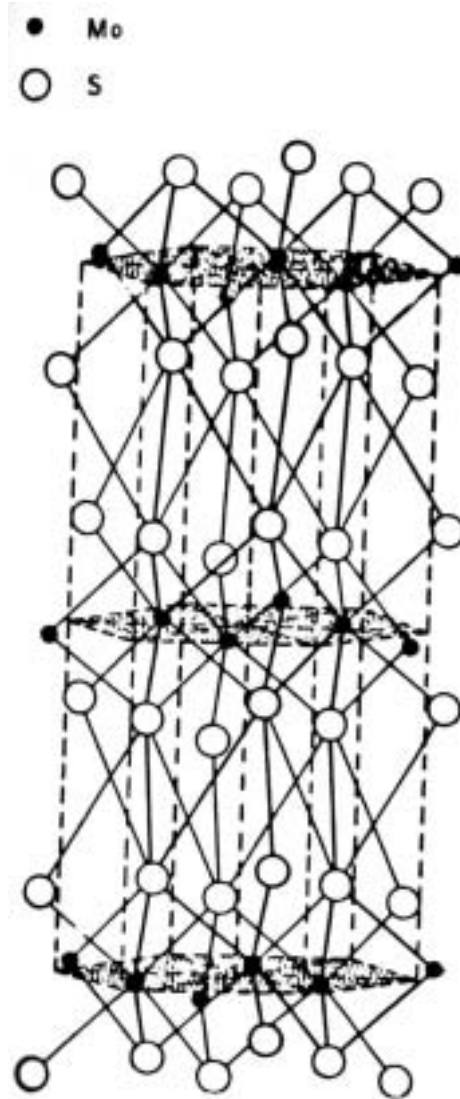


Figura 1.7: Estructura cristalina de MoS₂.

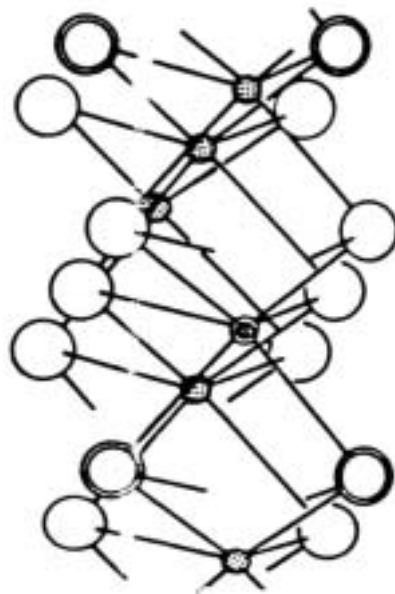


Figura 1.8: Fragmento de una capa de MoS_2 . Los átomos de S se representan por los círculos blancos. Los átomos dibujados con doble círculo yacen sobre el plano (110).

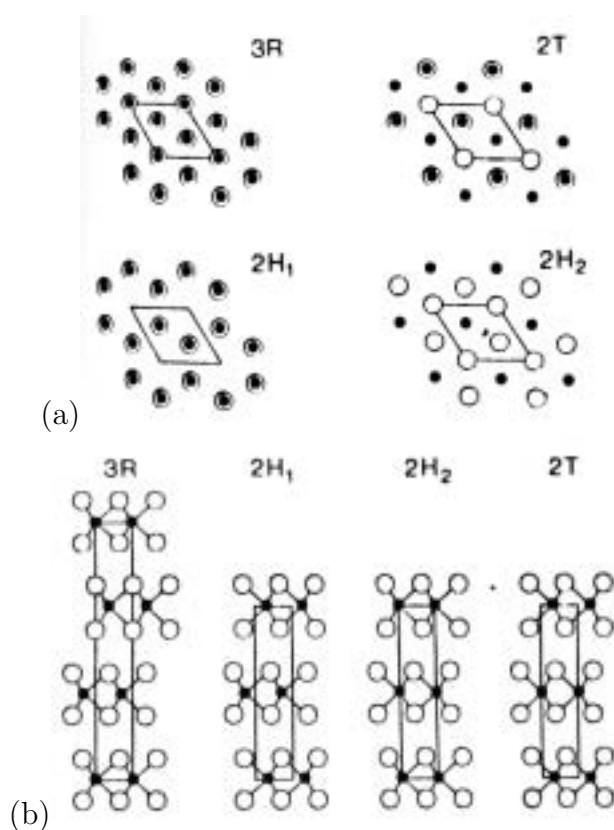


Figura 1.9: Proyecciones de tipos de cristales de MoS₂: (a) Estructuras de politipos simples en el plano 'ab'. (b) Estructuras de politipos simples a lo largo del eje 'c'. Las Fig. (a) y (b) pueden ser consideradas como vistas de planta y de perfil de varios politipos simples de MoS₂, si las plaquetas estuviesen con sus planos de base sobre un plano horizontal. Los círculos negros representan los átomos de Molibdeno y los círculos en blanco representan los átomos de azufre. En (a) el círculo sólido dentro de un círculo blanco representa los átomos de Mo y S situados uno por encima del otro.

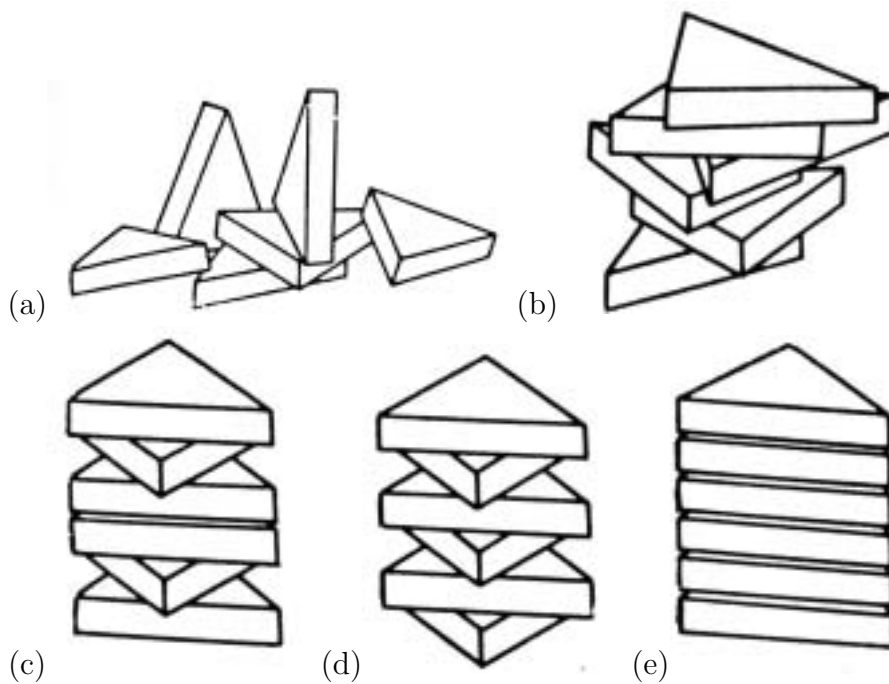


Figura 1.10: Modelo de cristalización de $\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$, los triángulos muestran fragmentos de capas de $\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$. (a) Orientación completamente al azar de una capa de cristales de MoS_2 . (b) Ordenamiento en pila de las capas con orientación al azar alrededor del eje 'c' y plano 001. (c) MoS_2 hexagonal con ordenamiento en pilas imperfectas. (d) MoS_2 hexagonal en orientaciones antiparalelas. (e) MoS_2 romboédricas, todas las capas en orientaciones paralelas.

ejemplo la microdureza del plano (001) será 32Kg/mm^2 y el plano (100) será de 900Kg/mm^2 . El plano determinado por las hojas (001) es el llamado *caras* por Fuerstenau y el plano perpendicular a éste (100) *bordes*.

En un cristal de molibdenita se predice, de acuerdo a la teoría de Gaudin, que los clivajes que producen los planos caras provendrán de rupturas de uniones de Van der Waals, ya que corresponderán a las uniones cuyos centros de interacción están en los átomos de S de distintas capas. Este plano puede ser catalogado como hidrofóbico.

Por otro lado los clivajes que generan los planos bordes, producirán rupturas de uniones químicas que corresponden a las uniones Molibdeno-Azufre, que hacen a este plano uno de mayor energía.

Este razonamiento no sólo sirvió para explicar el comportamiento anisotrópico de la molibdenita, respecto a las propiedades de conducción eléctrica y calórica [42], sino también se pretende explicar el comportamiento hidrofóbico de esa especie en función del tamaño de partículas [6].

Según estos sugieren, en general y para la molibdenita en particular, que a medida que se vaya reduciendo el tamaño de las partículas aumentará la posibilidad de que el clivaje se realice por los planos bordes, produciendo una pérdida de la flotabilidad e hidrofobicidad natural.

Esto sucede al enriquecerse la superficie en uniones fuertes de marcada polaridad y por lo tanto convertirse en más ricas desde el punto de vista energético.

Esto es importante para su concentración por flotación, pues estos fenómenos explicarían de manera simple los bajos rendimientos en recuperación, observados en partículas finas de molibdenita durante el proceso de flotación.

Sin embargo, otros autores, como Trahar y Warren [9], no están de acuerdo con esta explicación. Estos autores Admiten la posibilidad de que las partículas de mayor tamaño pueden enriquecerse energéticamente al ser sometidas a tensiones durante la molienda, sin que su energía sea disipada por medio de fracturas.

1.13. Hidrofobicidad y energía superficial de la molibdenita

Para comprobar la hipótesis más arriba mencionada se han realizado experiencias de flotación de Hallimond, mediciones de 'pzc' y de ángulos de contacto en medio acuoso, en función de pH sobre distintos planos de clivaje [6].

Este enfoque permitió obtener conclusiones interesantes referentes a las reacciones superficiales químicas que influyen sobre el comportamiento hidrofóbico-hidrofílico de la molibdenita [8][6][43].

Sin embargo, hay un vacío en la literatura respecto a la vinculación directa entre la energía libre superficial y el tamaño de partículas. Esto puede conseguirse a través de una adecuada interpretación de medidas de ángulo de contacto, ya que éste es una manifestación energética de las fases que lo determinan.

Un buen uso de los modelos termodinámicos de mojado puede llevar a una adecuada estimación de la energía libre superficial y de sus componentes de dispersión y polares. En el tratamiento de estos modelos es conveniente realizar mediciones directas o indirectas del ángulo de contacto del sólido en contacto con distintos líquidos puros.

La evaluación de los parámetros que provean estos modelos y en especial, la energía superficial de las distintas granulometrías, sería una prueba para la teoría de los sitios bordes y caras, así como de su realización con el tamaño de la partícula.

Los términos de baja energía superficial del sólido, hidrofobicidad y flotabilidad natural, han sido utilizados como sinónimos, salvo excepciones [9].

La energía superficial (γ_S), sus componentes (γ_S^d y γ_S^p) o los parámetros de los distintos modelos de ángulo de contacto, α_1 (Zisman), ϕ_{SL} (Girifalco-Good) permitirán establecer una escala de hidrofobicidad inherente más precisa.

En cuanto a la flotabilidad natural será una consecuencia de la hidrofobicidad, pero no debemos olvidar los aspectos hidrodinámicos que también están presente en aquella.

Se define, la flotabilidad como un evento probabilístico:

$$P_F = P_{CH}P_{adh}P_{eS} \quad (1.123)$$

donde P_F es la probabilidad de flotación, P_{CH} es la probabilidad de choque partícula-burbuja, P_{adh} es la probabilidad de adhesión y P_{eS} es la probabilidad de establecer un sistema burbuja-sólido estable.

Se ve que esta probabilidad está determinada por dos términos, P_{CH} y P_{adh} , variables que la hidrodinámica del sistema define; siendo P_{eS} un término que se asocia a las propiedades termodinámicas, como la energía superficial del sólido o al ángulo de contacto del sistema, que representa una condición de equilibrio.

Con esto queremos justificar la separación del concepto de flotabilidad del de hidrofobicidad, tal como lo explica Trahar [9] al tratar el comportamiento de la flotación de partícula finas.

Si bien no es correcto vincular directa y fuertemente el ángulo de contacto con el comportamiento en la flotación (natural o inducida), no pueden desconocerse situaciones extremas que define la termodinámica de equilibrio, como son las condiciones de mojado total que hacen prácticamente nula la flotación genuina de una especie.

Capítulo 2

Parte experimental

2.1. Materiales

Molibdenita mineral:

Se usó una muestra de concentrado de molibdenita de la División Chuquimata de CODELCO. En el laboratorio se sometió a una separación en fracciones de tamaño mediante un *cyclosizer*.

Se obtuvieron 5 fracciones con tamaño de partícula menor a $44\mu\text{m}$ y sólo una fracción con tamaño mayor. Cada una de estas fracciones fue sometida a un tratamiento de limpieza y eliminación de impurezas. Se lavaron con éter dietílico para eliminar restos de reactivos de flotación, luego lixiviadas con soluciones de H_2SO_4 1:1 y lavado profuso hasta eliminación total de sulfatos en el agua de lavado. En seguida, se trataron durante una noche con soluciones de NaCN en concentración de 40g/l para eliminar impurezas superficiales de Cu, Fe y Re, como posibles sustituciones en la red del cristal o restos de sulfuro de estos metales diseminados en la molibdenita, con exposición parcial al medio. Luego se lavó profusamente con agua destilada hasta eliminación total de exceso de cianuro y se secó posteriormente a temperatura ambiente.

El análisis químico de las muestras se indica en la Tabla 2.1.

Líquidos:

Se usó glicerina, formamida, di-iodo-metano, tetrabromo etano y metanol de pureza analítica (p.a.). El agua fue bidestilada en equipo de cuarzo (Tabla 2.2).

MIBS (metil-isobutil carbinol), reactivo grado técnico de uso corriente en flotación.

Tabla 2.1: Análisis químico del contenido de Mo y de impurezas de Cu, Fe y Re en las muestras de molibdenita sometidas a tratamiento de limpieza.

Fracción <i>cyclosizer</i>	Tamaño [μm]	Re [%]	Fe [%]	Cu [%]	Mo [%]
+C1	> 44	.0047	.622	.594	49.7
C1/C2	44-33	.018	.487	.343	50.57
C2/C3	33-23	.019	.507	.281	52.96
C3/C4	23-16	.017	.0468	.299	54.95
C4/C5	16-12	-	-	-	-
-C5	< 12	.29	.543	.293	54.96

Tabla 2.2: Características de los líquidos usados (20°C, después de Fowkes).

Líquido	δ [Kgm^{-3}]	γ_L [mNm^{-1}]	γ_L^D [mNm^{-1}]	$\sqrt{\gamma_L^d/\gamma} \times 10^2$ [$\text{m}^{\frac{1}{2}}\text{mN}^{-\frac{1}{2}}$]	γ_L^P [mNm^{-1}]
Agua	998	72.1	21,8 \pm ,7	6,5 \pm ,2	50.2
Glicerina	1261	63.4	37 \pm 4	9,6 \pm ,5	26.4
Formamida	1133	58.4	39,5 \pm 7	10,8 \pm ,95	18.9
Di I metano	3325	50.8	48,5 \pm 9	13,7 \pm 1,4	2.3
Tetra Br etano	2960	49.7	49,7	14,2	-

δ : Densidad

γ_L : Tensión superficial del líquido

γ_L^D : Componente dispersiva de la tensión superficial

$\sqrt{\gamma_L^d/\gamma}$: Ordenada de Fowkes

γ_L^P : Componente polar de la tensión superficial

Equipos:

- Clasificador *Cyclosizer*
- Prensa hidráulica Paul Weber-Marsch U Apparatebau Stuttgart
- Catetómetro
- Trípode con plataforma ajustable con indicador de horizontalidad
- Cámara transparente
- Jeringas de dosificación
- Spray
- Microscopio con goniómetro
- Tubo Hallimond con una columna de 40cm de largo y 3cm de diámetro
- Agitador magnético
- Cilindros contenedores de Nitrógeno a presión
- Caudalímetro
- Celda de flotación Agitair L-500
- Tubos de ensayo de 20ml
- Tubos de ensayo modificados con tubo de descarga
- Probetas de 25ml

Molibdenita sintética:

Se usó MoS_2 (p.a) Merck.

Cristal masivo de molibdenita:

Un cristal de molibdenita de alta pureza fue cortado en forma de prisma de manera tal que el plano pulido por caras fue de $1,5\text{cm} \times 1,5\text{cm}$ mientras que el plano pulido por bordes fue de $1,5\text{cm} \times 0,8\text{cm}$. Fue pulido con paño y polvo de alúmina lo cual se repitió después de cada medida de ángulo de contacto, previo lavado con metanol.

Sílice metilada:

Reactivo Aerosil pureza p.a.

Cuarzo de alta pureza:

Una muestra de cuarzo fue molida a un tamaño $< 200\#$, tratado con HCl para eliminar Fe y luego lavada profusamente con agua destilada hasta la eliminación de Cloruros.

2.2. Medidas de ángulo de contacto en pastillas

Se usó el método de Kossen y Heertjes [1]. Consiste básicamente en hacer una medición de altura de equilibrio de una gota yacente sobre una pastilla comprimida. (Tabla 2.3)

Las pastillas de molibdenita, de aproximadamente 1,5 cm de diámetro y de espesor variable, se hicieron en una prensa hidráulica aplicando una fuerza de 7 toneladas.

El equipo de medición consistió en una pequeña cámara cerrada transparente que contiene a la pastilla en su interior, con un dispositivo para asegurar la horizontalidad. La observación se hace con un catetómetro. Mediante una jeringa se deposita una gota de líquido y mediante un vaporizador se satura la atmósfera interior de la cámara. Esta operación se repite varias veces hasta obtener una altura de gota constante. Los autores del método sugieren un tiempo de trabajo de una hora, en nuestro caso, se optó por un tiempo de 3 horas para asegurar las condiciones de equilibrio. Se tomó especial cuidado con la iluminación por problemas de reflexión y fondos que dificultan la observación del experimento.

Se aplicó (A-14), ver Apéndice:

$$\cos \theta = 1 - \sqrt{\frac{Bh^2}{3(1 - E_v)(1 - Bh^2/2)}} \quad (2.1)$$

definiendo:

$$B = \frac{\rho g}{2\gamma_{LV}} \quad (2.2)$$

donde ρ es la densidad del líquido, h es la altura de equilibrio de la gota, g es la gravedad, E_v es la porosidad volumétrica de las pastillas y $(1 - E_v)$ es

Tabla 2.3: Medidas realizadas por el método de Kossen y Heertes.

(a) Muestra +C1 ($> 44\mu\text{m}$)					
Líquido	$(1 - E_v)$	$h \times 10^3$	$\cos \theta$	F_{adh}	W_{adh}
Agua	.824	4.24	-.127	-9,17	62.8
Glicerina	.799	2.4	.430	27.2	90.6
Formamida	.818	2.08	.541	31.6	90.0
Di I metano	.831	0.12	.959	48.7	99.5
Tetra Br etano	.800	nil	1.0	49.7	99.4
(b) Muestra C2/C1 ($44 - 33\mu\text{m}$)					
Líquido	$(1 - E_v)$	$h \times 10^3$	$\cos \theta$	F_{adh}	W_{adh}
Agua	.821	4.40	-.160	-13,4	58.6
Glicerina	.821	2.96	.222	14.1	77.5
Formamida	.821	1.84	.605	35.3	93.7
Di I metano	.813	0.04	.986	50.1	101
Tetra Br etano	.820	nil	1.0	49.7	99.4
(c) Muestra C3/C2 ($33 - 23\mu\text{m}$)					
Líquido	$(1 - E_v)$	$h \times 10^3$	$\cos \theta$	F_{adh}	W_{adh}
Agua	.805	4.20	-.114	-8,17	63.8
Glicerina	.848	2.76	.319	20.2	83.6
Formamida	.842	1.40	.711	41.7	99.9
Di I metano	.847	0.24	.914	46.4	97.2
Tetra Br etano	.807	nil	1.0	49.7	99.4
(d) Muestra C4/C3 ($23 - 16\mu\text{m}$)					
Líquido	$(1 - E_v)$	$h \times 10^3$	$\cos \theta$	F_{adh}	W_{adh}
Agua	.881	4.20	-.064	-4,63	67.4
Glicerina	.861	2.40	.450	28.5	91.9
Formamida	.799	1.92	.578	33.6	91.8
Di I metano	.844	nil	1.0	50.8	102
Tetra Br etano	.817	nil	1.0	49.7	99.4
(e) Muestra C5/C4 ($16 - 12\mu\text{m}$)					
Líquido	$(1 - E_v)$	$h \times 10^3$	$\cos \theta$	F_{adh}	W_{adh}
Agua	.849	3.45	.270	19,4	91.4
Glicerina	.851	2.40	.506	32.2	95.6
Formamida	.859	1.95	.586	34.2	92.6
Di I metano	.858	0.10	.982	49.9	100.7
Tetra Br etano	.860	nil	1.0	49.7	99.4
(f) Muestra -C5 ($< 12\mu\text{m}$)					
Líquido	$(1 - E_v)$	$h \times 10^3$	$\cos \theta$	F_{adh}	W_{adh}
Agua	.815	3.35	.290	20,9	92.9
Glicerina	.812	2.30	.466	29.5	92.9
Formamida	.809	2.00	.560	32.7	91.1
Di I metano	.799	0.20	.927	47.1	97.9
Tetra Br etano	.805	nil	1.0	49.7	99.4
(g) Muestra P.A.					
Líquido	$(1 - E_v)$	$h \times 10^3$	$\cos \theta$	F_{adh}	W_{adh}
Agua	.851	4.25	-.116	-8,35	63.7
Glicerina	.781	2.55	.370	23.5	86.9
Formamida	.820	1.90	.589	34.4	92.8
Di I metano	.782	nil	1.0	50.8	102
Tetra Br etano	.812	nil	1.0	49.7	99.4

h : Altura de la gota [m]

$(1 - E_v)$: Factor de empaquetamiento

E_v : Porosidad volumétrica de la pastilla

F_{adh} : Tensión de adhesión [mNm^{-1}] calculada como $\gamma_{\text{LV}} \cos \theta$

W_{adh} : Trabajo de adhesión [mNm^{-1}] calculado como $\gamma_{\text{LV}} (1 + \cos \theta)$

$\cos \theta$: ángulo de contacto calculado por la fórmula de Kossen y Heertjes

el factor de empaquetamiento de las pastillas. En las pastillas, el factor de empaquetamiento está dado directamente por la fórmula:

$$(1 - E_v) = \frac{M}{\rho_s V_p} \quad (2.3)$$

donde M es la masa de la pastilla y ρ_s es la densidad mineral y V_p es el volumen de la pastilla.

Tomando como dato conocido el peso específico de la molibdenita. Las medidas granulométricas de la pastilla de hicieron con instrumentos de alta precisión (Departamento de Metrología).

2.3. Medidas de ángulo de contacto en un cristal masivo

Se usó el método directo de la gota yacente observado mediante un microscopio con un goniómetro incorporado. Se tomaron varias medidas sobre distintas zonas del cristal para llegar a cada valor de ángulo de contacto reportado. Las medidas se realizaron en cámara cerrada.

2.4. Método de Hornsby-Leja

Se preparan distintas soluciones metanol-agua bidestilada. Estas se vierten en tubos de ensayo o probetas de 25ml en una cantidad aproximada de 10ml.

El recipiente convenientemente tapado con *Parafilm* se agita y luego de dejar reposar durante varias horas, se observará si se ha producido el mojamamiento total de la muestra.

Se determinan de esa manera los intervalos en la variable tensión superficial (concentración de alcohol) y su efecto sobre el mojamamiento.

Con sucesivas experiencias se trata de reducir este intervalo hasta lograr una determinación lo más fina posible.

Además de las fracciones granulométricas de molibdenita se ensayaron el Sulfuro de Molibdeno p.a. y la Sílice metilada.

2.5. Método de mojamamiento cuantificado

Este es un nuevo método propuesto por sus autores en el presente trabajo. Se procede de la misma manera que en el método anterior.

Tabla 2.4: Medidas de ángulo de contacto sobre un cristal de molibdenita.

(a) Plano *borde*

Líquido	θ	$\cos \theta$	F_{adh}	W_{adh}
Agua	66 ± 2	$,407 \pm ,03$	29.3	101
Glicerina	50 ± 3	$,643 \pm ,04$	40.8	104
Formamida	42 ± 2	$,743 \pm ,02$	43.4	102
Di I metano	24 ± 2	$,914 \pm ,03$	46.4	97.2
Tetra Br etano	15 ± 2	$,966 \pm ,01$	48.0	97.7

(b) Plano *cara*

Líquido	θ	$\cos \theta$	F_{adh}	W_{adh}
Agua	84 ± 6	$,105 \pm ,1$	7.56	79.6
Glicerina	63 ± 3	$,454 \pm ,05$	28.8	92.2
Formamida	55 ± 5	$,574 \pm ,06$	44.5	91.9
Di I metano	17 ± 1	$,956 \pm ,04$	48.6	99.4
Tetra Br etano	0	1,0	49.7	99.4

θ : ángulo de contacto en grados sexagesimales

F_{adh} y W_{adh} : Ídem referencia anterior

Los tubos de ensayo fueron modificados incorporando una pequeña línea de descarga en el fondo para extraer la fracción hundida y así poder cuantificarla por pesada.

La fracción hundida se denominará *sink* y la que no lo ha hecho *float*.

Los valores de porcentaje de metanol vs. porcentaje de *float* y tensión superficial de la solución vs. porcentaje de *float* se graficaron para cada especie ensayada (ver Fig. 3.7 y 3.8).

2.6. Flotación en tubo Hallimond

Se procedió a efectuar flotación en un tubo de Hallimond adaptado para partículas finas (Fig. 2.1). Ver Tabla 2.6.

Se ensayaron las distintas fracciones granulométricas de molibdenita y Sulfuro de Molibdeno p.a.

Las especies se flotaron por separado en distintas soluciones metanol-agua.

El gas utilizado es nitrógeno. Este se suministra por un balón de presión y pasa a una línea general que hace las veces de pulmón. Su caudal se controla y se mide con cuadalímetro. Los gases son lavados antes de entrar al tubo Hallimond con KOH, pirogalol y agua. Para evitar una sobrepresión de gas al inicio del experimento, se trabaja en todo momento con una columna abierta adicional, cuya resistencia al paso del gas es igual a la que ofrece el Hallimond.

La experiencia es tipo *batch*, el tiempo de operación fue fijado en tres minutos. La cantidad de material utilizado fue de 2g y el caudal de gas constante de 60 cm³/min.

Durante el tiempo de operación la pulpa es homogeneizada por un agitador magnético de barra.

2.7. Flotación en celda convencional de cada una de las fracciones en presencia de cuarzo

En una de estas experiencias *batch* se utilizaron 11g de molibdenita de cada fracción granulométrica y 554g de cuarzo aproximadamente, con el objetivo de simular la presencia de una ganga cuarcífera. El porcentaje de sólidos fue de 16% (Tabla 2.7).

Se utilizó 3 gotas de MIBC (metil.isopropil-butyl-carbinol) como único reactivo de flotación. La celda fue una *Agitair L-500*.

Tabla 2.5: Medidas realizadas por el método de hundimiento cuantificado.

(a) Fracción +C1 ($> 44\mu\text{m}$)		
Float	C_{Met}	γ_{LV} [mNm^{-1}]
6.4	5	63.9
13.0	10	58.0
11.6	14	54.5
1.9	20	50.0
2.0	25	46.9
1.2	30	44.0

(b) Fracción C2/C1 ($44 - 33\mu\text{m}$)		
Float	C_{Met}	γ_{LV} [mNm^{-1}]
6.4	5	63.9
13.0	10	58.0
11.6	14	54.5
1.9	20	50.0
2.0	25	46.9
1.2	30	44.0

(c) Fracción C3/C2 ($33 - 23\mu\text{m}$)		
Float	C_{Met}	γ_{LV} [mNm^{-1}]
13.9	5	63.9
19.9	10	58.0
10.0	14	54.5
2.6	20	50.0
1.9	25	46.9
0.7	30	44.0

(d) Fracción C4/C3 ($23 - 16\mu\text{m}$)		
Float	C_{Met}	γ_{LV} [mNm^{-1}]
13.8	5	63.9
10.7	10	58.0
10.8	14	54.5
9.31	20	50.0
3.1	25	46.9
1.4	30	44.0

(d) Fracción C4/C3 ($23 - 16\mu\text{m}$)		
Float	C_{Met}	γ_{LV} [mNm^{-1}]
13.8	5	63.9
10.7	10	58.0
10.8	14	54.5
9.31	20	50.0
3.1	25	46.9
1.4	30	44.0

(e) Fracción -C5 ($< 12\mu\text{m}$)		
Float	C_{Met}	γ_{LV} [mNm^{-1}]
18.7	0	72.0
25.7	2	68.0
24.5	5	63.9
8.0	10	58.0
10.7	14	54.5
5.7	20	50

(f) MoS ₂ (p.a)		
Float	C_{Met}	γ_{LV} [mNm^{-1}]
16.1	5	63.9
11.3	10	58.0
2.0	14	54.5
1.2	20	50.0
0.2	25	46.9
0.0	30	44.0

C_{Met} : Porcentaje de volumen de metanol en solución acuosa

γ_{LV} : Tensión superficial de la solución

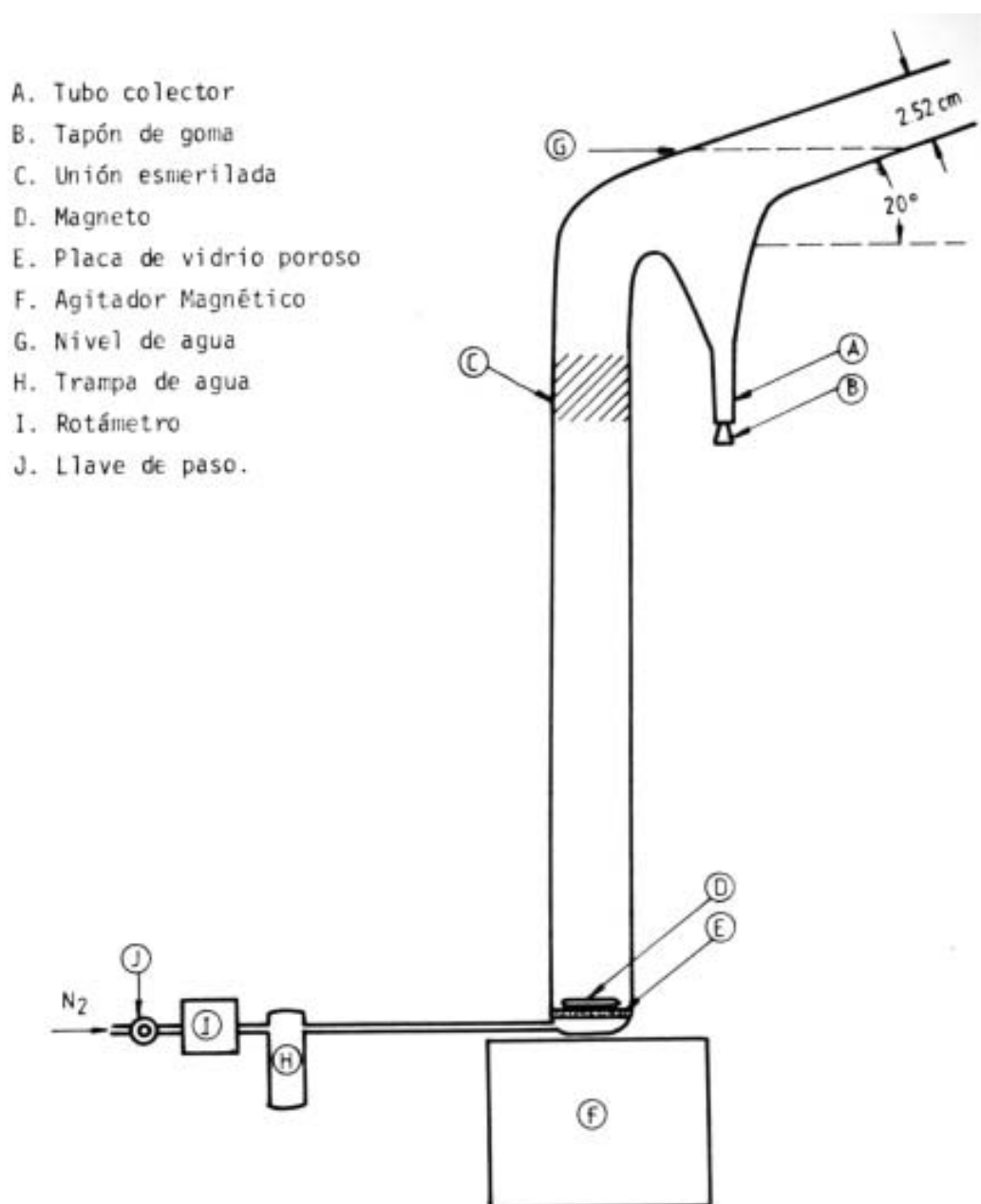


Figura 2.1: Tubo de Hallimond modificado para partículas finas.

Tabla 2.6: Ensayos de flotación en tubo de Hallimond. Porcentaje de recuperación obtenida de cada especie vs. concentración de metanol C_{Met} y su tensión superficial γ_L .

C_{Met} % (v/v)	γ_L [mNm ⁻¹]	% Recuperación					
		Ensayo 1 > 44 μ m	Ensayo 2 44 – 33 μ m	Ensayo 3 33 – 23 μ m	Ensayo 4 22 – 16 μ m	Ensayo 5 < 12 μ m	Ensayo 6 MoS ₂ (p.a.)
0	72	62	55	60	56	44	85
2	68	-	-	-	-	-	70.7
5	63.9	-	-	-	-	-	29.3
8	60	42.1	54	62	56	24	22
10	58	58	66	56	-	-	-
12	56.2	47	47	55	55	7.8	23
14	54.5	47	-	55	42	60.2	-
16	53	32	52	30	40	32	21
18	51.5	36	57	-	52	26	-
21	49.4	13.4	35	35	41	13	20
25	46.9	31	21	39	25	10	-
40	39	32	38	29	31	28	26
100	23	-	13	13	5	19	-

Tabla 2.7: Ensayos de flotación en celda convencional de cada una de las fracciones en presencia de cuarzo.

Tiempo minutos	% Recuperación					
	Ensayo 1 > 44 μ m	Ensayo 2 44 – 33 μ m	Ensayo 3 33 – 23 μ m	Ensayo 4 22 – 16 μ m	Ensayo 5 < 12 μ m	Ensayo 6 MoS ₂ (p.a.)
1	-	31.5	57.7	51.0	23.7	18
2	79.1	60.8	67.9	58.6	57.1	53.9
3	83.1	-	-	-	-	-
4	-	77.6	81.9	65.3	71.5	62.4
5	84.4	-	-	-	-	-
6	-	90.8	84.9	67.2	74.1	63.3
7	85.3	-	-	-	-	-
8	-	91.1	84.9	69.3	75.3	67.2

Tabla 2.8: Flotación en celda convencional de un colectivo de fracciones granulométricas.

Tiempo minutos	% No flotado						
	Total	Ensayo 1 > 44 μm	Ensayo 2 44 – 33 μm	Ensayo 3 33 – 23 μm	Ensayo 4 23 – 16 μm	Ensayo 5 < 12 μm	Ensayo 6 MoS ₂ (p.a.)
1	87.2	86.7	87.2	87.6	86.9	87.2	87.3
2	76.3	75.0	77.2	76.9	75.9	75.6	76.6
4	51.3	53.9	55.1	53.2	50.1	50.4	45.1
8	27.1	31.6	29.6	28.3	25.6	26.6	23.2
16	9.3	11.2	8.92	9.25	9.37	10.3	8.0

Las muestras de concentrado se extraen a tiempos prefijados (cinética de flotación). La recuperación se calcula por análisis de Molibdeno.

El caudal de nitrógeno para la flotación se mantuvo constante.

2.8. Flotación en celda convencional de un colectivo de fracciones granulométricas

Se siguió el mismo procedimiento ya descrito más arriba.

Las muestras de concentrados fueron separados por *cyclosizer* en fracciones de tamaño idénticos a las que formaban la mezcla de alimentación, lo cual permitió, a través de un análisis granulométrico, calcular las recuperaciones individuales por cada fracción (Tabla 2.8).

Capítulo 3

Resultados

3.1. Mediciones de ángulo de contacto

Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 2.3 y fueron procesados de acuerdo a los distintos modelos expuestos anteriormente.

3.1.1. Modelo de Zisman

Los valores de los parámetros obtenidos de este modelo por medio del método de cuadrados mínimos se muestran en la Tabla 3.1. La correlación obtenida se considera satisfactoria de acuerdo a su coeficiente de regresión y a la representación gráfica de Fig. 3.1.

Los valores de la tensión crítica de mojado γ_c determinados oscilan en una media de 49,5 mJ/m². No se observa una variación significativa entre los valores de los γ_c obtenidos, si se tiene en cuenta la precisión analítica con que estos parámetros fueron determinados.

Los valores absolutos de α tienden a ser mayores en las fracciones granulométricas más gruesas ($> 16 \mu m$) y MoS₂ p.a., respecto a las fracciones de menor tamaño.

También se observa una marcada diferencia entre las pendientes α correspondientes a las superficies *bordes* y *caras* de un cristal masivo.

3.1.2. Modelo de Girifalco-Good

En el tratamiento de los datos con este modelo se obtiene también una buena correlación de acuerdo a su coeficiente de regresión y a la representación gráfica (Fig. 3.2). Igualmente en este caso los valores de γ_c obtenidos oscilan en torno a 50 mJ/m² y exhiben una baja dispersión de valores.

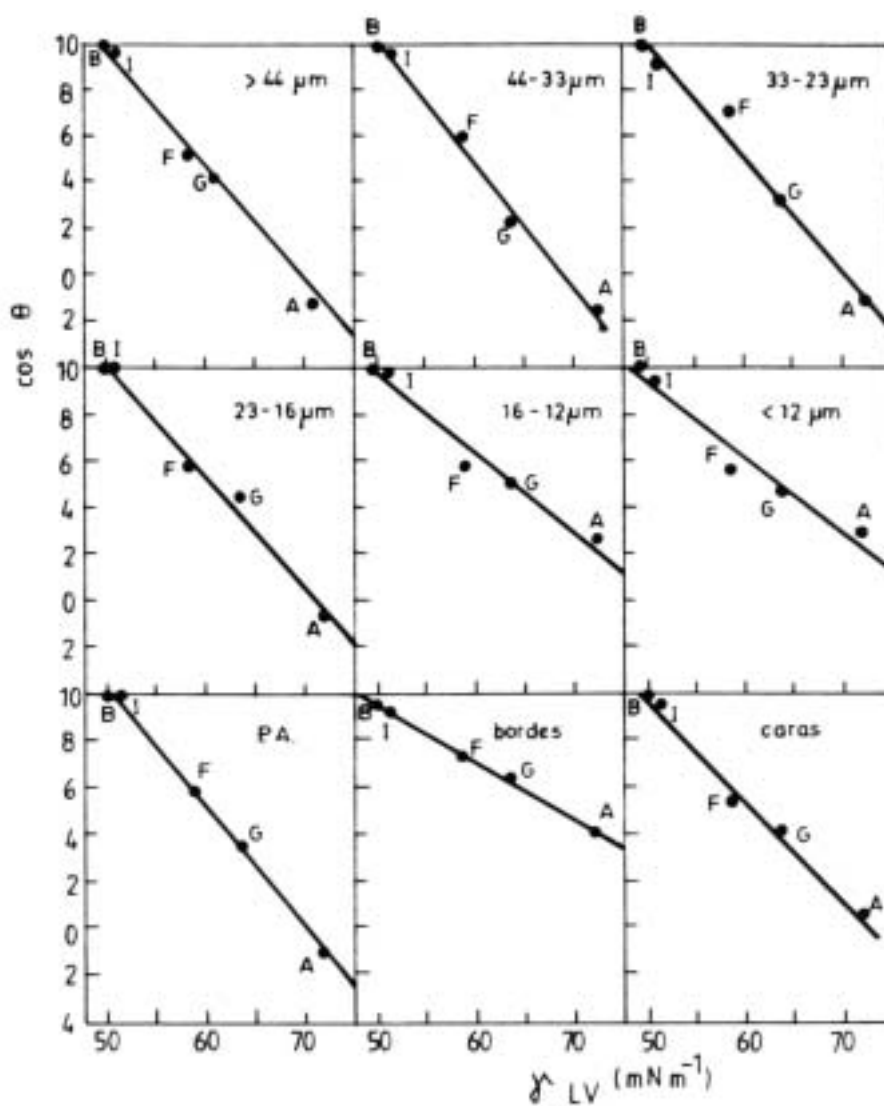


Figura 3.1: Mojabilidad de distintos tipos de molibdenita, según el modelo de Zisman (A: agua, G: glicerina, F: formamida, I: di I metano y B: tetra Br etano).

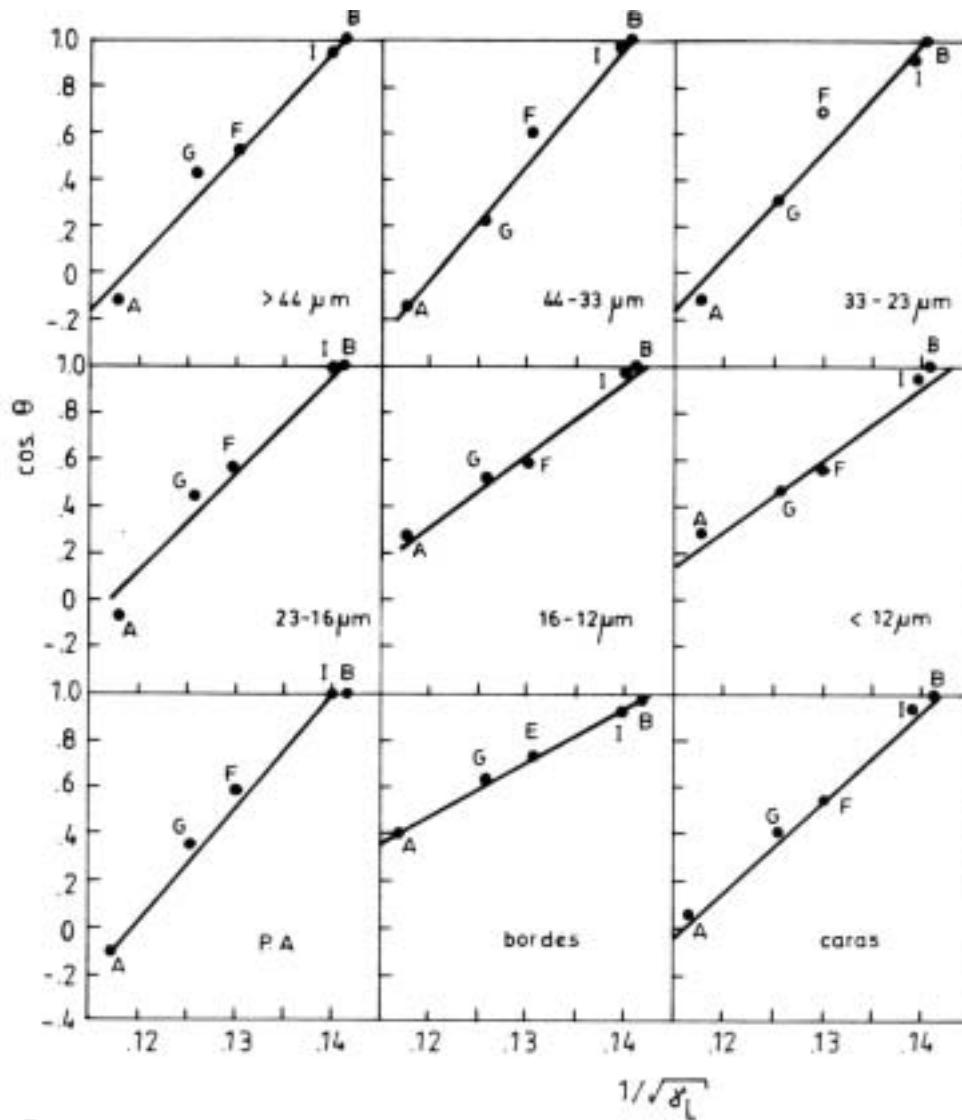


Figura 3.2: Mojabilidad de distintos tipos de molibdenita, según el modelo de Good (A: agua, G: glicerina, F: formamida, I: di I metano y B: tetra Br etano).

Tabla 3.1: Resultados de modelar la relación $\cos \theta$ vs. γ_{LV} para cada especie según el modelo de Zisman [$\cos \theta = 1 + \alpha(\gamma - \gamma_c)$]

Especie	γ_c [mNm ⁻¹]	$-\alpha \times 10^2$	Coefficiente de regresión
> 44 μm	49,9 \pm 3,6	4,92 \pm ,3	.99
44 – 33 μm	50,2 \pm 2,6	5,40 \pm ,3	.995
33 – 23 μm	50,0 \pm 4,5	4,94 \pm ,4	.98
23 – 16 μm	50,3 \pm 3,2	4,76 \pm ,3	.99
16 – 12 μm	49,0 \pm 5,5	3,36 \pm ,4	.97
< 12 μm	47,9 \pm 6,7	3,20 \pm ,4	.95
MoS ₂ (p.a.)	50,8 \pm 1,5	5,22 \pm ,15	.99
Borde	47,9 \pm 1,8	2,42 \pm ,087	.99
Cara	49,3 \pm 2,8	4,00 \pm ,22	.99

El parámetro p es mayor en las fracciones más gruesas ($> 16 \mu\text{m}$ y en MoS₂ p.a.

También es marcada la diferencia de este parámetro entre las superficies *caras* y *bordes* de un cristal masivo (Tabla 3.2).

3.1.3. Modelo de mojamiento de Lucassen-Reynders

La correlación obtenida tiene un coeficiente aceptable en todos los casos pero un poco inferior a la de los modelos anteriores (Fig. 3.3).

Los valores de γ_c obtenidos vuelven a ser similares para todas las especies en estudio y oscila respecto a un valor medio de 50 mJ/m². La pendiente m marca una diferencia entre las fracciones más gruesas y MoS₂ p.a. respecto a las fracciones más finas. Esa diferencia también se observa entre los valores de m correspondiente a la superficie *bordes* y superficie *cara* (Tabla 3.3).

3.1.4. Modelo de Fowkes

Con esto se trató de obtener el valor de γ_s^d . Los datos obtenidos (Tabla 3.4), usando la técnica de cuadrados mínimos, revelan una gran incertidumbre al igual que los obtenidos como promedio en cada una de las mediciones.

El valor de γ_s^d es mayor en las fracciones más finas ($< 16 \mu\text{m}$), respecto a las de mayor granulometría y MoS₂ p.a.

La superficie *borde* resulta con una γ_s^d mayor que la de la superficie *cara*. Al observar Fig. 3.4 se aprecia que la correlación en el caso de la superficie

Tabla 3.2: Resultados de modelar la relación $\cos \theta$ vs. γ_{LV} para cada especie según el modelo semiempírico de Girifalco-Good [$\cos \theta = p/\sqrt{\gamma} + Cte$].

Especie	γ_c [mNm ⁻¹]	p	Coefficiente de regresión
> 44 μ m	50,2	44,9	.98
44 – 33 μ m	50,5	49,4	.99
33 – 23 μ m	50,3	44,8	.97
23 – 16 μ m	50,5	43,4	.98
16 – 12 μ m	49,7	31,1	.99
< 12 μ m	48,9	29,9	.98
MoS ₂ (p.a.)	51,3	49,0	.99
Borde	48,7	22,1	.993
Cara	49,8	36,8	.997

Tabla 3.3: Resultados de modelar la relación $\cos \theta$ vs. γ_{LV} para cada especie según el modelo semiempírico de Lucassen-Reynders [$F_{adh} = m\gamma_{LV} + Cte$].

Especie	γ_c [mNm ⁻¹]	$-m$	Coefficiente de regresión
> 44 μ m	50,5	2,5	.96
44 – 33 μ m	50,6	2,8	.98
33 – 23 μ m	50,7	2,5	.95
23 – 16 μ m	50,8	2,6	.97
16 – 12 μ m	49,7	1,4	.98
< 12 μ m	48,9	1,3	.97
MoS ₂ (p.a.)	50,8	2,6	.97
Borde	49,1	,77	.96
Cara	50,0	1,85	.993

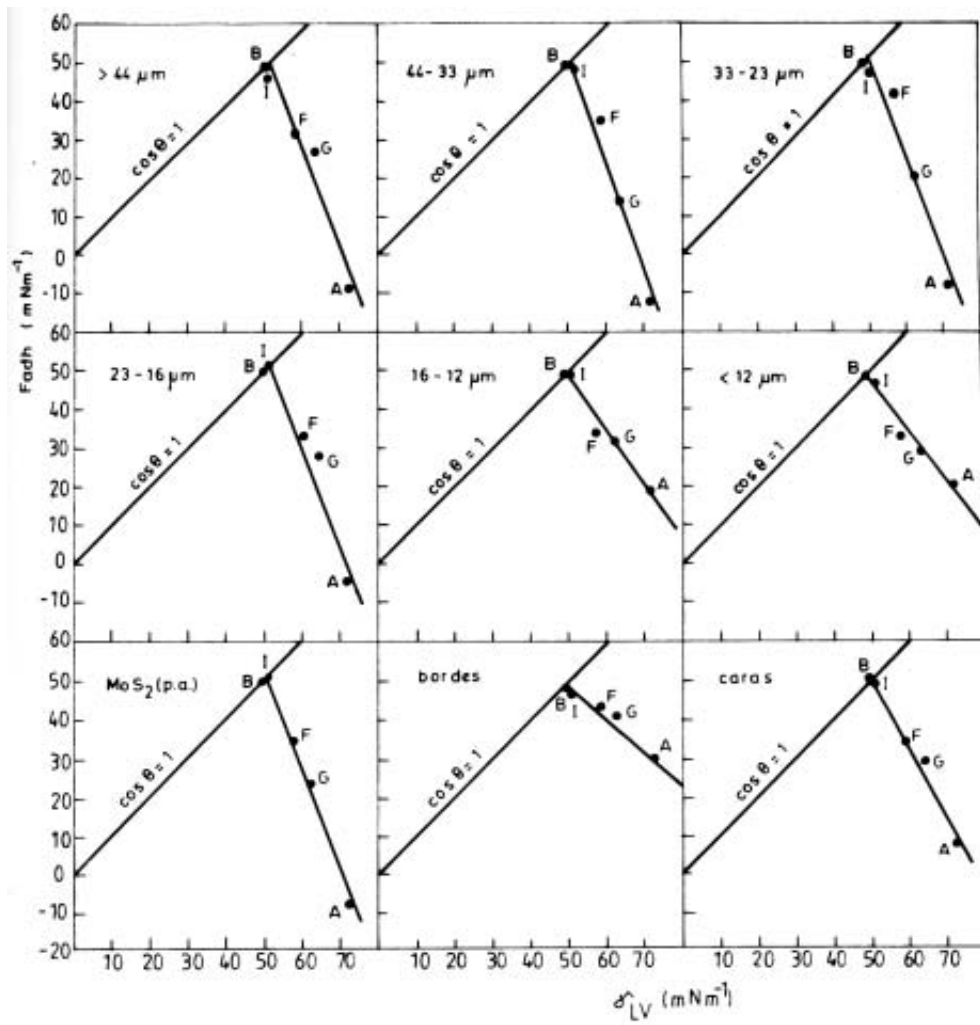


Figura 3.3: Mojabilidad de distintos tipos de molibdenita, según el modelo de Lucassen-Reynders (A: agua, G: glicerina, F: formamida, I: di I metano y B: tetra Br etano).

Tabla 3.4: Resultados de modelar las condiciones de mojado para cada especie según el modelo de Fowkes $[\cos \theta = -1 + 2\frac{\sqrt{\gamma_s^d}}{\gamma_L}]$.

Especie	γ_s^{d*}	γ_s^{d**}
	[mNm ⁻¹]	[mNm ⁻¹]
> 44 μ m	50,8 \pm 1,6	49,8 \pm 4,2
44 – 33 μ m	48,9 \pm 3,6	47,9 \pm 6,5
33 – 23 μ m	51,1 \pm 3,7	51,0 \pm 6,7
23 – 16 μ m	52,6 \pm 1,2	53,0 \pm 2,7
16 – 12 μ m	55,5 \pm 5,7	62,6 \pm 1,9
< 12 μ m	54 \pm 7	61,6 \pm 2,1
MoS ₂ (p.a.)	51,5 \pm 1,4	50,3 \pm 3,1
Borde	63,7 \pm 30	63 \pm 30
Cara	54,9 \pm 3,4	58,6 \pm 10

* Calculado como parámetro de la ecuación $\cos \theta = -1 + 2\frac{\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}}{\gamma_L}$.

** Calculado como promedio de cada determinación $\gamma_s^d = \frac{(1+\cos \theta)^2}{4} \frac{\gamma_L^2}{\gamma_L^d}$.

bordes no es muy buena, ya que si bien los puntos experimentales están alineados en una recta, representada por una línea de puntos, ésta no es precisamente la que pasa por el punto (0, -1), como exige el modelo de Fowkes.

3.1.5. Modelo de Wu

En la Tabla 3.5 se muestran los valores obtenidos de las componentes γ_s^p y γ_s^d que predice este modelo. El método resolutivo adaptado se describirá en el Capítulo 4.

Puede observarse que el valor de γ_s es muy similar para los distintos tipos de molibdenita en estudio. En cambio, la componente polar aumenta a medida que las fracciones disminuyen su tamaño. Puede verse también una mayor componente polar en las superficies *bordes* respecto a superficies *caras*.

En este modelo también los valores obtenidos se logran con un intervalo bastante amplio de incertidumbre.

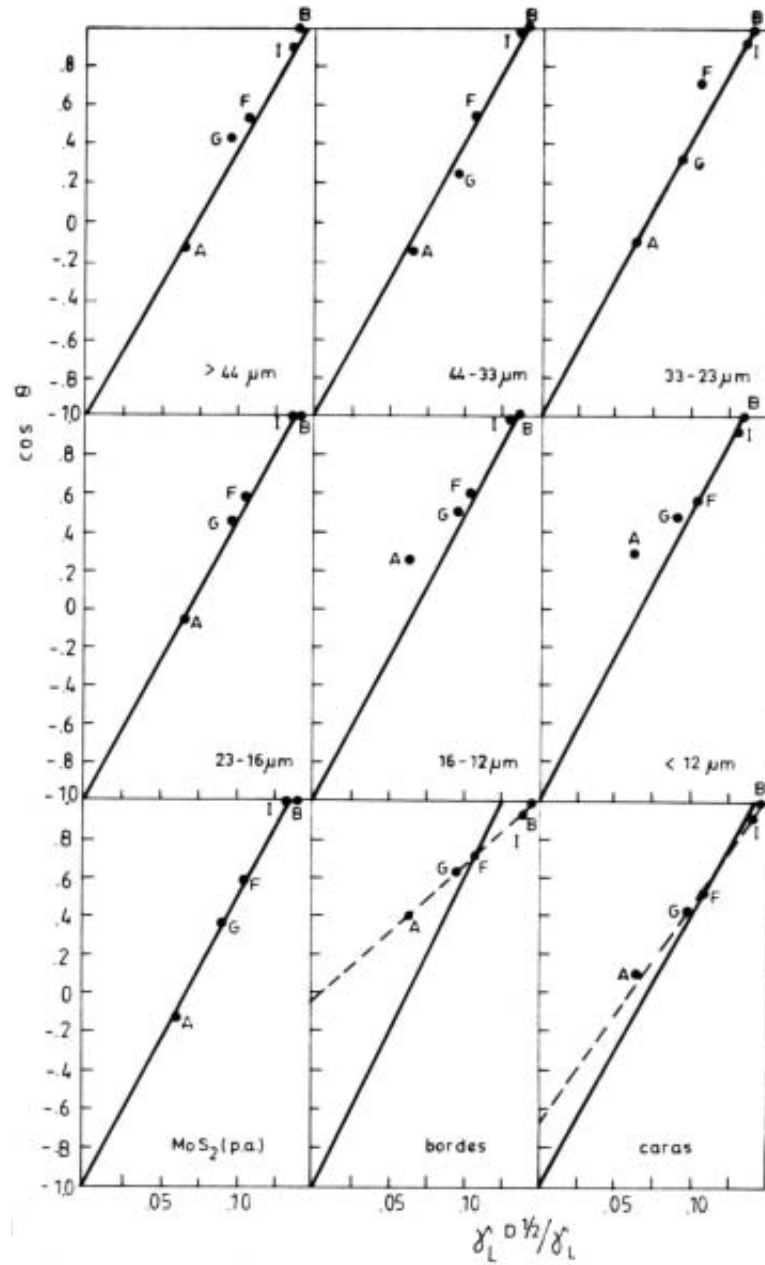


Figura 3.4: Mojabilidad de distintos tipos de molibdenita, según el modelo de Fowkes (A: agua, G: glicerina, F: formamida, I: di I metano y B: tetra Br etano).

Tabla 3.5: Resultados del tratamiento de mojabilidad de acuerdo a la ecuación de Wu.

Especie	γ_s^p [mNm ⁻¹]	γ_s^d [mNm ⁻¹]	γ_s [mNm ⁻¹]	$(\gamma_s^p/\gamma_s) \times 10^2$
> 44 μ m	,75 \pm ,3	48,4 \pm 1,2	49,4 \pm ,4	1.5
44 – 33 μ m	1,8	48,2	50,0	3.6
33 – 23 μ m	2,4 \pm 3,1	45,8 \pm 2,2	48 \pm ,2	5.0
23 – 16 μ m	1,8 \pm ,6	48,5 \pm 2,3	50,3 \pm 2,0	3.6
16 – 12 μ m	5 \pm 4,3	46,6 \pm 1,8	51,6 \pm 2,6	9.7
< 12 μ m	5,3 \pm 4,8	44,0 \pm 1,5	48,7 \pm 2,3	11.0
MoS ₂ (p.a.)	,9 \pm ,3	49,0 \pm 2,8	49,9 \pm 2,5	1.8
Borde	9,7 \pm 3,8	41,7 \pm ,7	51,4 \pm 3	18.8
Cara	3,4 \pm 2,2	45,8 \pm 1,3	49,2 \pm ,95	6.9

3.1.6. Modelo de Dann

Al igual que el modelo de Wu, este modelo pretende cuantificar las componentes polares y de dispersión de la energía superficial γ_s . El método resolutivo fue analizado y explicado en la Ec. (1.94).

Al ver los resultados obtenidos (Tabla 3.6) se observa que las fracciones gruesas y MoS₂ p.a. tienen una mayor componente de dispersión, en cambio las dos fracciones de menor tamaño (16 – 12 μ m y < 12 μ m) tienen una mayor componente polar. La comparación de los parámetros obtenidos entre superficies *bordes* y *caras* reflejan una situación similar, correspondiendo a la superficie *borde* una mayor componente polar.

3.1.7. Modelo de Neumann-Good

Se usó el procedimiento basado en la ecuación de estado descrito en la Sección 1.8.

En la Tabla 3.7 se observan los valores obtenidos por cálculo de γ_{SL} y ϕ_{SL} , para cada líquido en cada tipo de MoS₂ en estudio. Como es previsible la tensión sólido-líquido va aumentando con la tensión superficial del líquido y ϕ_{SL} se hará mayor cuando nos acercamos a las condiciones críticas de mojamamiento. En la Tabla 3.8 se resumen, para cada tipo de MoS₂, los valores obtenidos de γ_{SV} (tensión sólido-vapor), γ_W (tensión interfacial sólido-gas) y el parámetro de interacción sólido agua ϕ_{sw} .

El valor obtenido de γ_{SV} es aproximadamente igual para cada tipo de MoS₂.

Tabla 3.6: Resultados del tratamiento de mojabilidad de acuerdo a la ecuación de Dann.

Especie	γ_s^p [mNm ⁻¹]	γ_s^d [mNm ⁻¹]	γ_s [mNm ⁻¹]	$(\gamma_s^p/\gamma_s) \times 10^2$
> 44 μ m	-	51,4	51,4	-
44 – 33 μ m	-	51,2	52,7	-
33 – 23 μ m	$3,4 \times 10^{-5}$	51,2	51,2	0
23 – 16 μ m	,025	51,8	51,8	.05
16 – 12 μ m	2,37	46,4	48,8	4.9
< 12 μ m	2,58	44,6	47,2	5.5
MoS ₂ (p.a.)	-	52,8	52,8	-
Borde	6,21	43,8	50,0	12.4
Cara	0,76	48,1	48,8	1.6

Los valores de γ_{sw} , en cambio, son mayores, casi el doble en las fracciones gruesas respecto a las granulometrías más finas (< 16 μ m). Similar situación ocurre entre las superficies *borde* y *cara*, donde esta última duplica el valor de γ_{sw} de la superficie *borde*.

A la inversa, el parámetro de interacción ϕ_{sw} es mayor en las fracciones más finas respecto de las fracciones más gruesas.

Las superficies *bordes* también tienen un mayor parámetro de interacción respecto a la superficie *cara*.

La tendencia inversa que siguen ϕ_{sw} y γ_{sw} es obvia si se recuerda la relación (1.119).

En Fig. 3.5 y 3.6 se ha representado la relación entre γ_{sw} y ϕ_{sw} en función del tamaño de partícula.

3.1.8. Comparación entre los valores que predicen distintos modelos

Como dato ilustrativo en la Tabla 3.9 se comparan los valores de $\cos \theta$ vs. los valores predichos para cada tipo de MoS₂ por los distintos modelos. Los parámetros de estos proporcionan se introducen en sus respectivas fórmulas obteniéndose el valor de la modelación de $\cos \theta$ que se compara con el experimental. No se puede decir que algún modelo sea superior a los demás en la predicción de los datos. Sí se puede establecer que el modelo de Fowkes no modela bien las fracciones más finas de MoS₂ (< 16 μ m) y las mediciones hechas sobre el cristal de MoS₂ y en especial a la superficie *borde*.

Tabla 3.7: Resultados de la aplicación de la ecuación de estado (Neumann-Good).

(a) Especie > 44 μm		
Líquido	γ_{SL} [mNm ⁻¹]	ϕ_{SL} calculado
Agua	60.4	.501
Glicerina	24.0	.808
Formamida	19.6	.843
Di I metano	2.5	.980
Tetra Br etano*	1.5*	.988
(b) Especie 44 – 33 μm		
Líquido	γ_{SL}	ϕ_{SL} calculado
Agua	65.5	.476
Glicerina	38.0	.696
Formamida	16.8	.865
Di I metano	2.0	.984
Tetra Br etano*	2.4*	.981
(c) Especie 33 – 23 μm		
Líquido	γ_{SL}	ϕ_{SL} calculado
Agua	59.4	.524
Glicerina	31.0	.751
Formamida	9.5	.924
Di I metano	4.8	.961
Tetra Br etano*	1.5*	.988
(d) Especie 23 – 16 μm		
Líquido	γ_{SL}	ϕ_{SL} calculado
Agua	55.9	.555
Glicerina	22.5	.821
Formamida	17.4	.861
Di I metano*	0.2*	.998
Tetra Br etano*	1.3*	.99
(e) Especie 16 – 12 μm		
Líquido	γ_{SL}	ϕ_{SL} calculado
Agua	31.1	.756
Glicerina	18.3	.856
Formamida	16.3	.872
Di I metano	.6	.995
Tetra Br etano*	.8*	.994
(f) Especie < 12 μm		
Líquido	γ_{SL}	ϕ_{SL} calculado
Agua	29.6	.763
Glicerina	21.0	.832
Formamida	17.8	.857
Di I metano	3.4	.972
Tetra Br etano*	.8*	.993
(g) Especie MoS ₂ p.a.		
Líquido	γ_{SL}	ϕ_{SL} calculado
Agua	60.4	.520
Glicerina	28.5	.773
Formamida	17.6	.860
Di I metano*	1.2*	.990
Tetra Br etano*	2.3*	.982
(h) Especie borde		
Líquido	γ_{SL}	ϕ_{SL} calculado
Agua	20.3	.837
Glicerina	8.8	.930
Formamida	6.2	.950
Di I metano	3.2	.974
Tetra Br etano	1.6	.987
(i) Especie cara		
Líquido	γ_{SL}	ϕ_{SL} calculado
Agua	43	.657
Glicerina	21.8	.826
Formamida	17.1	.864
Di I metano	2.0	.984
Tetra Br etano*	.9*	.993

* condiciones de mojamiento.

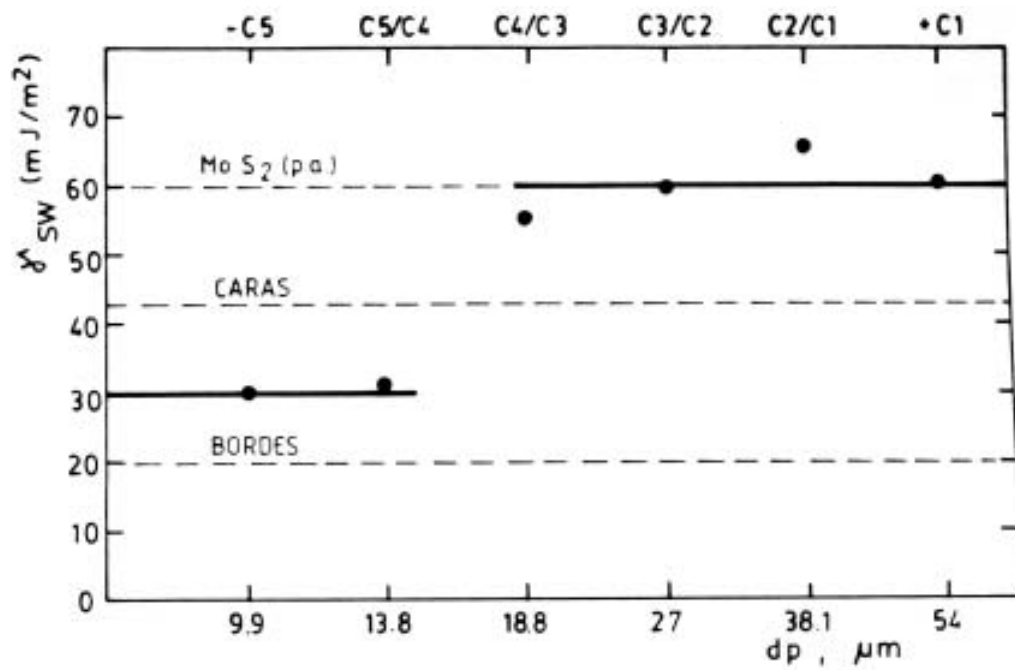


Figura 3.5: γ_{SW} (tensión interfacial sólido-agua) en función del tamaño de partícula. Según el modelo Neumann-Good.

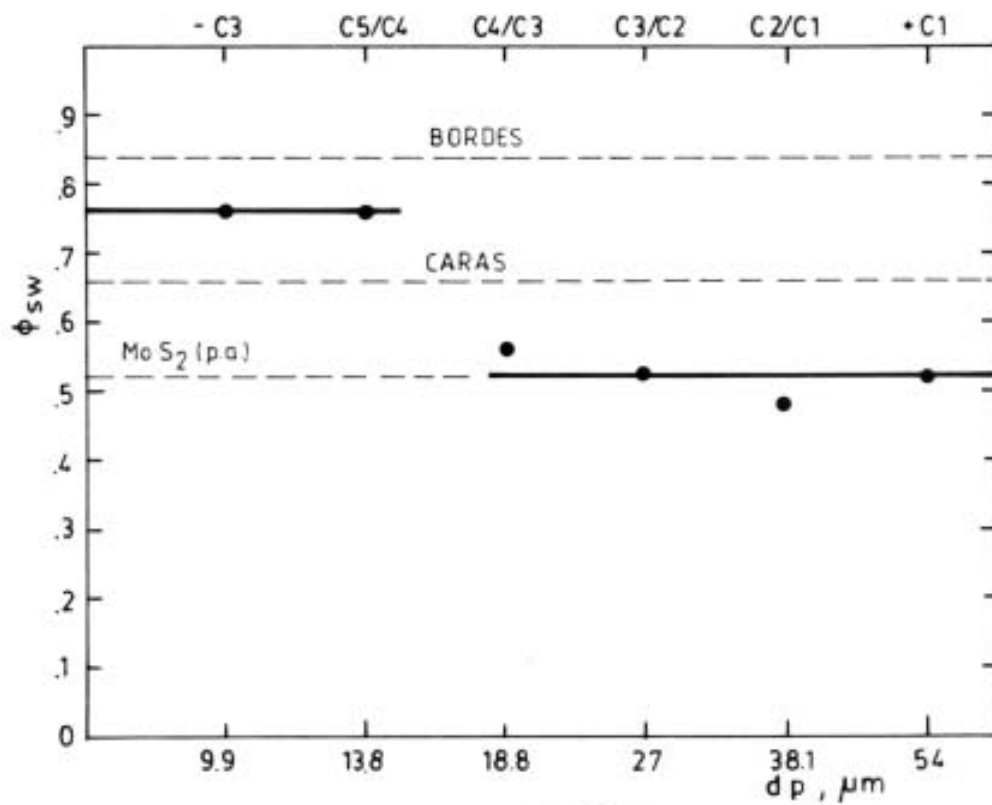


Figura 3.6: ϕ_{SW} (parámetro de interacción sólido-agua) en función del tamaño de partícula. Según el modelo Neumann-Good.

Tabla 3.8: Valores de γ_{sv} , γ_{sw} , ϕ_{sw} determinadas por aplicación de la ecuación de estados (Neumann-Good) para cada fracción.

Especie	γ_{sv} [mNm ⁻¹]	γ_{sw} [mNm ⁻¹]	ϕ_{sw}	$\omega \times 10^3$
> 44 μ m	51,2	60,4	,516	8.000
44 – 33 μ m	52,1	65,5	,476	8.000
33 – 23 μ m	51,2	59,4	,524	8.000
23 – 16 μ m	51,5	55,5	,555	7.960
16 – 12 μ m	50,5	31,1	,756	7.839
< 12 μ m	50,5	29,6	,763	7.970
MoS ₂ (p.a.)	52,0	60,4	,520	7.937
Borde	49,6	20,3	,837	8.000
Cara	50,6	43,0	,657	7.970

γ_{sv} : tensión interfacial sólido-vapor.

γ_{sw} : tensión interfacial sólido-agua.

ϕ_{sw} : parámetro de Good de interacción sólido-agua.

ω : parámetros relación $\phi_{SL} = -\omega\gamma_{SL} + 1$.

3.2. Técnicas en las que se usaron soluciones metanol-agua

3.2.1. Método de Hornsby-Leja

Los valores de γ_c obtenidos a través de este método se muestran en la Tabla 3.10. Estos son similares en casi todas las especies de MoS₂ en estudio ($\gamma_c = 55 \text{ mNm}^{-1}$), a excepción de la fracción más gruesa (> 44 μ m), con un $\gamma_c = 49 \text{ mNm}^{-1}$ y la fracción granulométrica menor (< 12 μ m), con un $\gamma_c = 59,5 \text{ mNm}^{-1}$.

Además se muestra el comportamiento de sílice metilada, para efectos de comparación con una especie que podríamos llamar idealmente hidrófoba.

3.2.2. Método de hundimiento cuantificado

Los valores obtenidos para cada especie se observan en la Tabla 3.11. La representación gráfica se hace en Fig. 3.7 (% Float vs. tensión superficial de solución) y en Fig. 3.8 (% Float vs. % metanol v/v).

Tabla 3.9: Comparación de los datos obtenidos vs. los predichos en cada especie por los distintos modelos.

(a) Fracción > 44 μm							
Líquido	cos θ		cos θ calculado				
	Experimental	Zisman	Good	DM	Fowkes	Dann	Wu
Agua	-.127	-.087	-.046	-.045	-.073	-.070	-.124
Glicerina	.430	.337	.301	.288	.368	.376	.369
Formamida	.541	.582	.538	.527	.540	.543	.539
Di I metano	.959	.956	.962	.979	.953	.966	.952
Tetra Br etano	1.000	1,000*	1,000*	1.06	1,024*	*	.973
(b) Fracción 44 – 33 μm							
Líquido	cos θ		cos θ calculado				
	Experimental	Zisman	Good	DM	Fowkes	Dann	Wu
Agua	-.160	-.177	-.130	-.129	-.091	-.058	-.070
Glicerina	.222	.287	.253	.233	.343	.393	.427
Formamida	.605	.557	.512	.492	.510	.563	.600
Di I metano	.986	.968	.979	.985	.916	.990	.983
Tetra Br etano	1.000	1,000*	1,000*	1,000*	.986	*	.969
(c) Fracción 33 – 23 μm							
Líquido	cos θ		cos θ calculado				
	Experimental	Zisman	Good	DM	Fowkes	Dann	Wu
Agua	-.114	-.087	-.037	-.035	-0,071	-.070	-.052
Glicerina	.319	.338	.310	.299	.372	.374	.430
Formamida	.711	.585	.545	.539	.544	.541	.599
Di I metano	.914	.960	.969	.993	.959	.963	.947
Tetra Br etano	1,000*	1,000*	1,04*	1,070*	1,030*	*	.918
(d) Fracción 23 – 16 μm							
Líquido	cos θ		cos θ calculado				
	Experimental	Zisman	Good	DM	Fowkes	Dann	Wu
Agua	-.064	-.033	+.008	-.060	-0,057	-.035	-.068
Glicerina	.450	.376	.343	.285	.392	.407	.430
Formamida	.578	.614	.572	.532	.567	.573	.604
Di I metano	1.000	.976	.982	1,0*	.987	.983	.989
Tetra Br etano	1.000	1,000*	1,05*	1,08*	1,06*	*	.976
(e) Fracción 16 – 12 μm							
Líquido	cos θ		cos θ calculado				
	Experimental	Zisman	Good	DM	Fowkes	Dann	Wu
Agua	.270	-.227	.254	.257	-.032	.186	-.078
Glicerina	.506	.516	.494	.481	.430	.556	.566
Formamida	.586	.684	.658	.642	.609	.695	.735
Di I metano	.982	.940	.952	.948	1,04*	.960	.995
Tetra Br etano	1,000	.976	1,000*	1,000*	1,11*	.932	.936
(f) Fracción < 12 μm							
Líquido	cos θ		cos θ calculado				
	Experimental	Zisman	Good	DM	Fowkes	Dann	Wu
Agua	.290	+.229	.248	.262	-.044	-.182	-.076
Glicerina	.466	.504	.479	.474	.411	.541	.547
Formamida	.560	.664	.637	.626	.587	.677	.709
Di I metano	.927	.907	.919	.914	1,013*	.927	.943
Tetra Br etano	1,000	.942	.965	.963	1,09*	.895	.878
(g) Muestra p.a.							
Líquido	cos θ		cos θ calculado				
	Experimental	Zisman	Good	DM	Fowkes	Dann	Wu
Agua	-.116	-.107	-.067	-.06	-.067	-.058	-.113
Glicerina	.370	.342	.313	.285	.378	.394	.385
Formamida	.589	.603	.571	.532	.550	.563	.557
Di I metano	1.000	1,0*	1,03*	1,00	.966*	.992	.970
Tetra Br etano	1,000	1,06	1,1*	1,08*	1,03*	*	.986
(h) Bordes							
Líquido	cos θ		cos θ calculado				
	Experimental	Zisman	Good	DM	Fowkes	Dann	Wu
Agua	.407	.417	.438	.437	.038	.407	.247
Glicerina	.643	.625	.609	.600	.532	.761	.684
Formamida	.743	.746	.725	.718	.723	.893	.828
Di I metano	.914	.930	.934	.941	1,187*	*	.912
Tetra Br etano	.966	.956	.970	.979	1,27*	*	.825
(i) Caras							
Líquido	cos θ		cos θ calculado				
	Experimental	Zisman	Good	DM	Fowkes	Dann	Wu
Agua	.105	.092	.122	.129	-.037	.071	-.003
Glicerina	.454	.436	.407	.398	.423	.472	.481
Formamida	.574	.636	.601	.590	.600	.623	.650
Di I metano	.956	.940	.948	.955	1,03*	.954	.963
Tetra Br etano	1,000	.984	1,005*	1,02*	1,1*	.968	.918

* condiciones de mojamiento crítico o total predichas por los modelos.
DM: Modelo de mojamiento (Lucassen-Reynders).

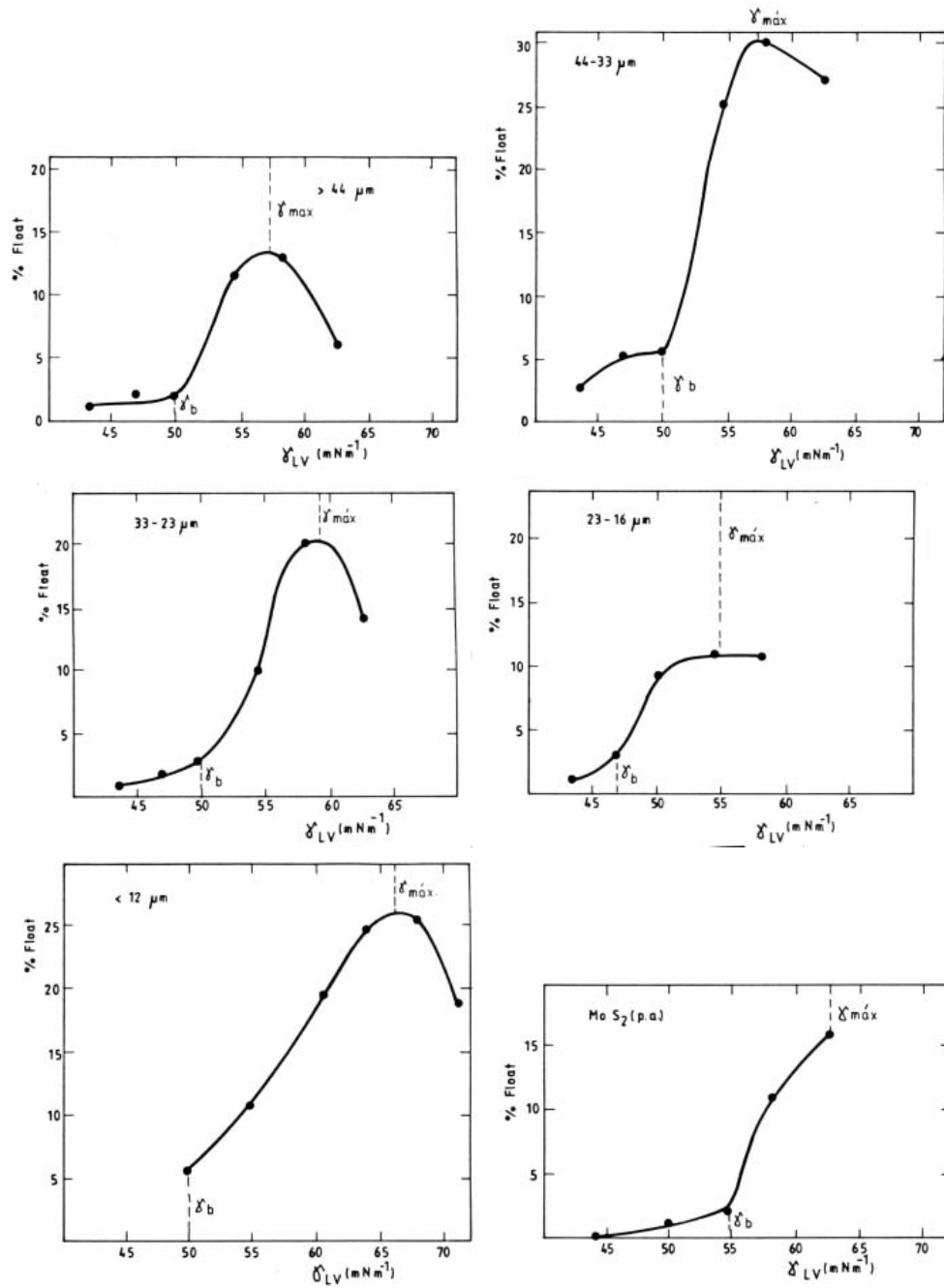


Figura 3.7: % Float vs. γ_{LV} , modelo de hundimiento cuantificado para las distintas fracciones.

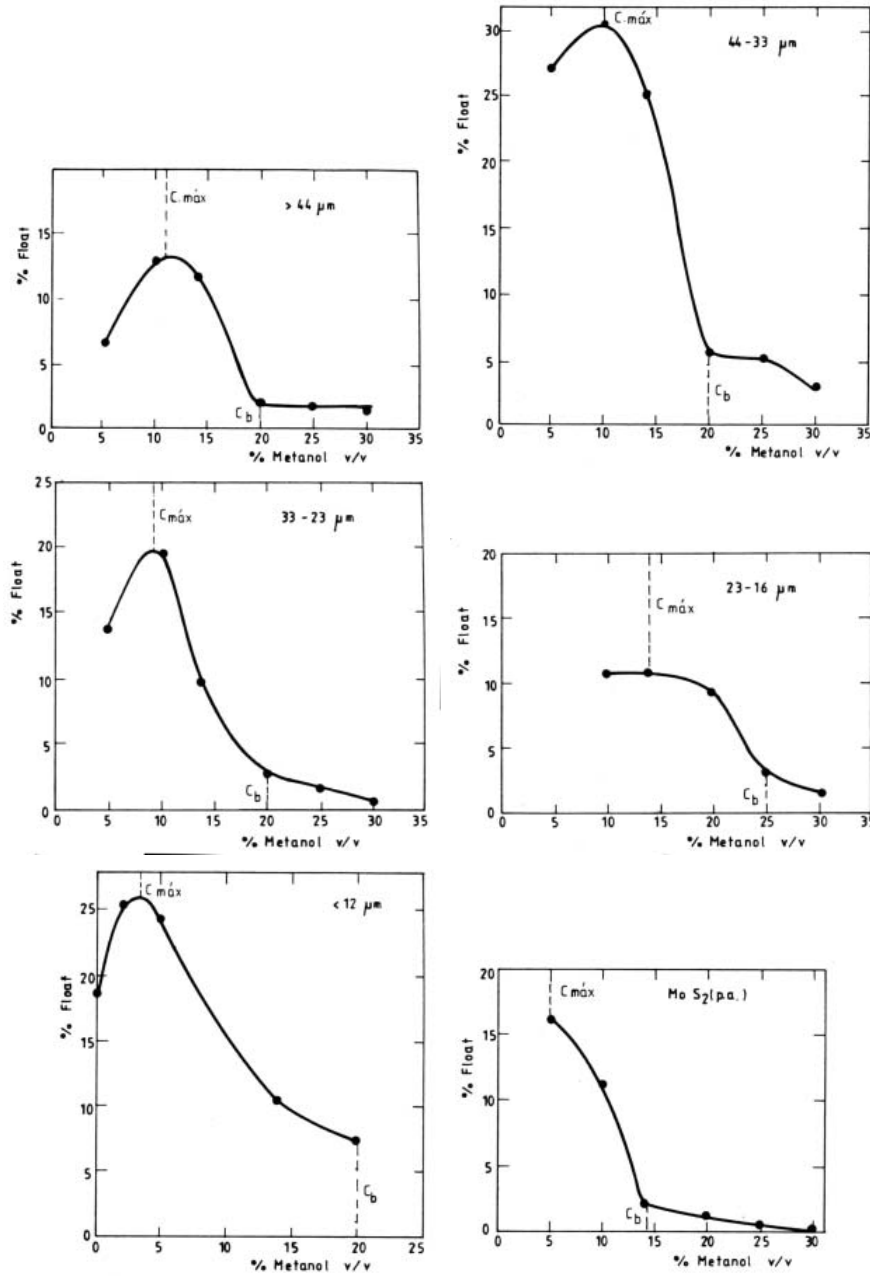


Figura 3.8: % Float vs. % de metanol v/v, modelo de hundimiento cuantificado para las distintas fracciones.

Tabla 3.10: Concentraciones críticas de metanol en solución acuosa determinadas por el método de Hornsby-Leja para distintas especies.

Especie	C_{met} [%]	γ_c [mNm ⁻¹]
> 44 μm	21 – 22	49
44 – 33 μm	13 – 14	55
33 – 23 μm	13 – 14	55
23 – 16 μm	11 – 12	56,5
< 12 μm	8 – 9	59,5
MoS ₂ (p.a.)	13 – 14	55
Sílice Metilada	48 – 49	36

C_{met} : por ciento en volumen de metanol en solución de agua.
 γ_c : tensión superficial de la solución.

A partir de un valor en la concentración de metanol, el porcentaje de float comienza a descender en forma más o menos brusca. Este punto en las Tablas 3.11 y 3.12 se denominan $\gamma_{\text{máx}}$ o $C_{\text{máx}}$ y tiene un valor entre 55 y 59 mNm⁻¹ (14 y 9% de metanol) para las fracciones de 16 μm y entre 66 y 63 mNm⁻¹ (3.5 y 5% de metanol) para las fracciones < 12 μm y MoS₂ p.a.

La curva disminuye hasta el punto en que el porcentaje de float se hace constante. Este punto lo llamaremos γ_{break} ó C_{break} el cual varía entre 48,5 y 50 mNm⁻¹ (25 y 20% de metanol), para las distintas fracciones granulométricas, siendo un poco distinto para la MoS₂ p.a., 55 mNm⁻¹ (14% de metanol).

3.2.3. Flotación en tubo Hallimond

Los resultados obtenidos por esta técnica se muestran en la Tabla 2.6 y gráficamente para cada fracción y MoS₂ p.a. en la Fig. 3.9 (Recuperación vs. porcentaje de metanol). En la curvas se observan dos puntos característicos: $\gamma_{\text{break up}}$ ó $C_{\text{break up}}$ y γ_f ó C_f que se definen en la Tabla 3.13.

El punto donde la recuperación disminuye bruscamente es similar en las fracciones granulométricas de mayor tamaño y oscila entre los valores de 53 y 58 mNm⁻¹ (10 y 16% de metanol).

La fracción más fina, < 12 μm y MoS₂ p.a., muestran una marcada sensibilidad a la adición de metanol, que se traduce en una casi inmediata caída de la recuperación.

Tabla 3.11: Tensiones superficiales asociadas a puntos característicos de la curva % de float vs. γ_{LV} de la solución metanol-agua, según el modelo de hundimiento cuantificado.

Especie	γ_{break} [mNm ⁻¹]	$\gamma_{\text{máx}}$ [mNm ⁻¹]	J
> 44 μm	50	57	14.5
44 – 33 μm	50	57	13.7
33 – 23 μm	50	59	11.5
23 – 16 μm	48,5	55	13.2
< 12 μm	50	66	5.9
MoS ₂ (p.a.)	55	63	15.9

J : índice de homogeneidad.

Tabla 3.12: Concentraciones de metanol en solución acuosa asociadas a puntos característicos de las curvas % float vs. concentración de metanol según el modelo de hundimiento cuantificado.

Especie	C_{break} [% metanol v/v]	$C_{\text{máx}}$ [% metano v/v]
> 44 μm	20	11
44 – 33 μm	20	10
33 – 23 μm	20	9
23 – 16 μm	25	14
< 12 μm	10	3,5
MoS ₂ (p.a.)	14	5

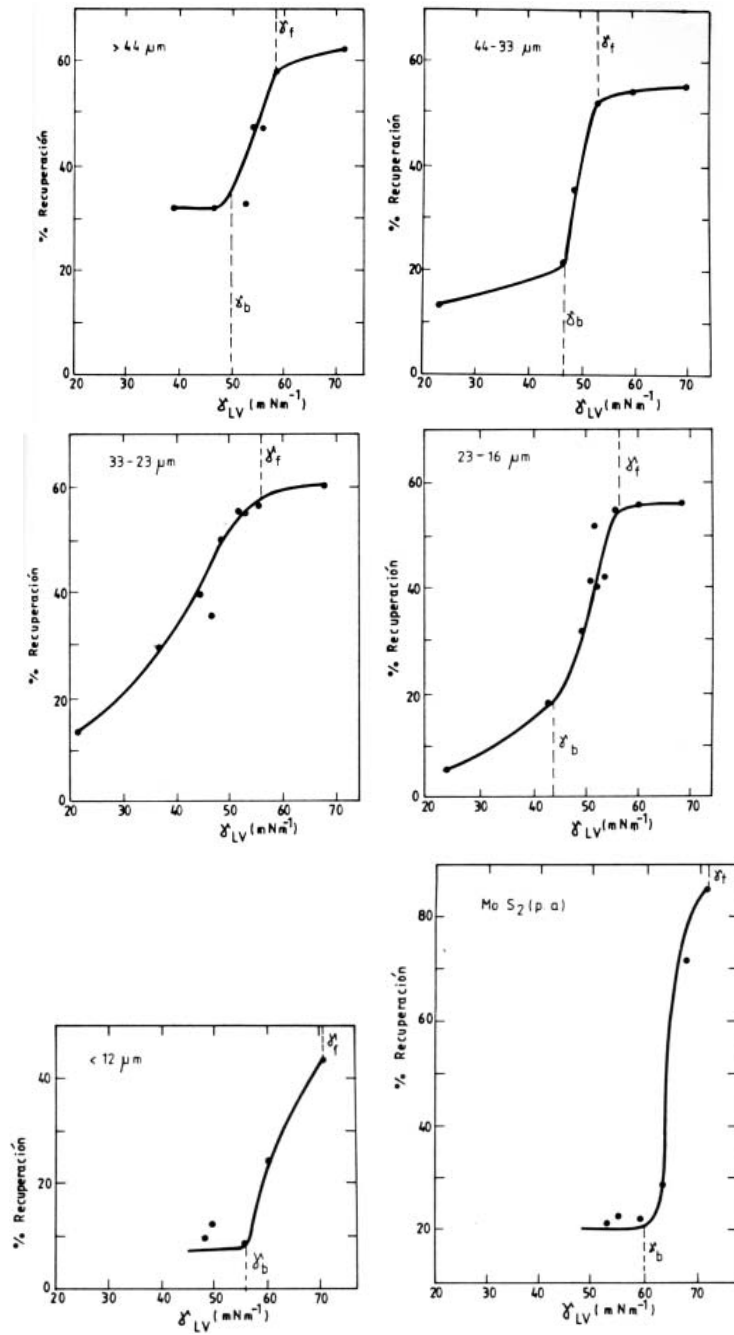


Figura 3.9: % recuperación vs. γ_{LV} , flotación Hallimond para las distintas fracciones.

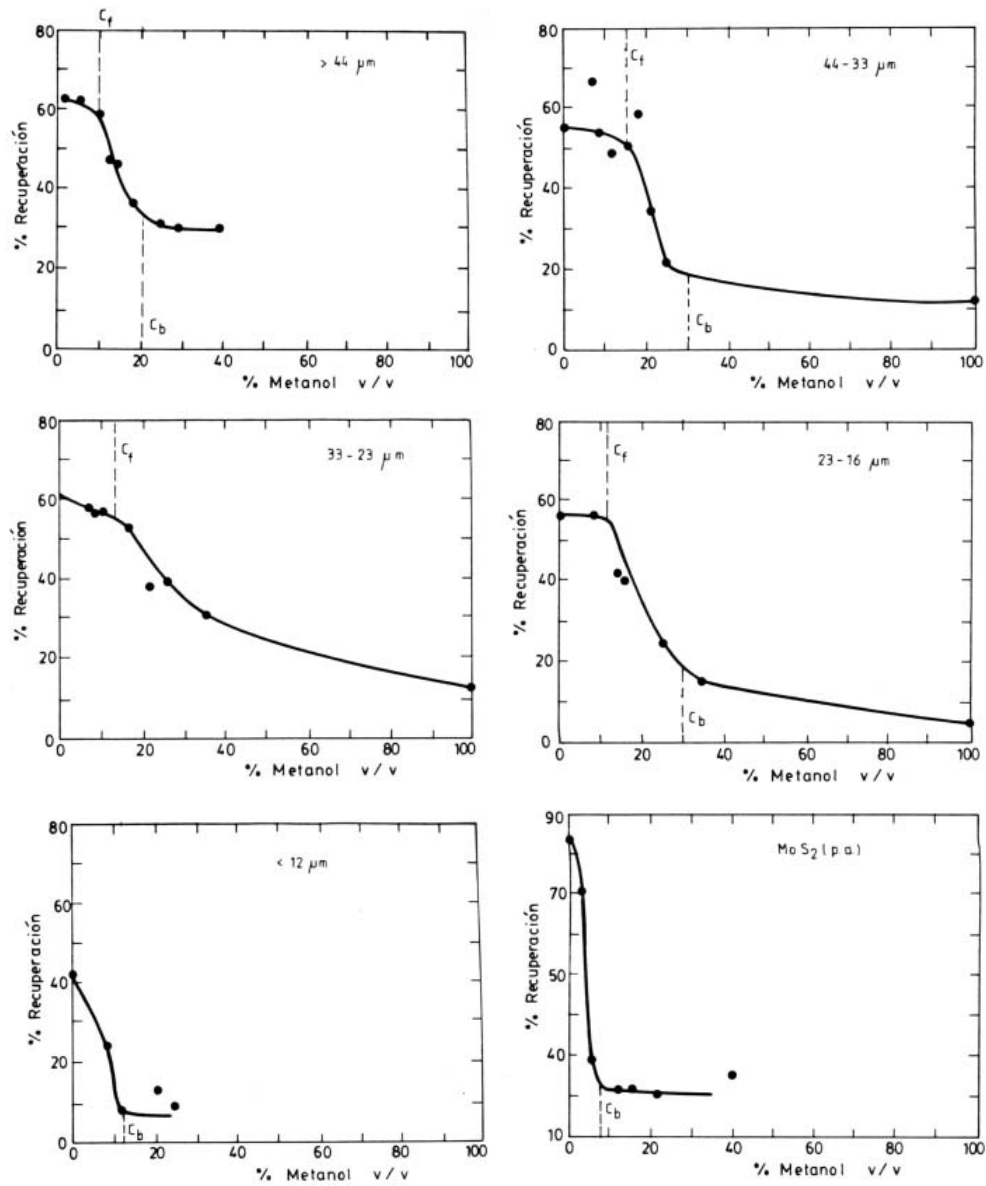


Figura 3.10: % recuperación vs. % metanol v/v, flotación Hallimond para las distintas fracciones.

Tabla 3.13: Flotación Hallimond. Valores obtenidos de las curvas recuperación vs. tensión superficial (concentración de metanol) de la solución acuosa.

Especie	$\gamma_{\text{break up}}$ [mNm ⁻¹]	$C_{\text{break up}}$ [% metano v/v]	γ_f [mNm ⁻¹]	C_f [% metano v/v]
> 44 μm	50	20	58	10
44 – 33 μm	47	25	5313.7	16
33 – 23 μm	-	-	55	12
23 – 16 μm	45	30	57	11
< 12 μm	55	12	72	0
MoS ₂ (p.a.)	60	8	72	0

$\gamma_{\text{break up}}$, $C_{\text{break up}}$: Valor de la tensión superficial y concentración de metanol donde la flotación experimenta un brusco ascenso.

γ_f , C_f : Valor de la tensión superficial y concentración de metanol donde la flotación experimenta un brusco descenso.

El punto definido como ‘break up’, en cambio, parece oscilar en un valor de 50 mNm⁻¹ para las fracciones gruesas a excepción de la fracción 33 – 22 μm en que este valor no está bien definido.

En la zona de baja flotabilidad, la fracción < 12 μm da resultados erráticos, debido probablemente a arrastre mecánico.

Se debe destacar que la MoS₂ p.a. presenta una alta flotabilidad en agua destilada, mayor que las demás fracciones.

3.2.4. Flotación en celda convencional

Los ensayos realizados para cada fracción granulométrica en presencia de cuarzo se muestra en la Tabla 2.7.

Cuando se modelaron estos resultados de acuerdo a una cinética de primer orden se obtuvieron valores de R_∞ y K (Tabla 3.14).

Los valores de R_∞ se mostraron sensiblemente superiores para las fracciones granulométricas más gruesas. Los valores de K , en cambio, no presentan una tendencia definida.

En los ensayos realizados en un colectivo de muestra sólo en presencia de espumante (Tabla 2.8), no se observan diferencias significativas entre el comportamiento de las distintas fracciones granulométricas.

Tabla 3.14: Flotación en celda convencional en presencia de cuarzo. Parámetros cinéticos de cada especie para la expresión $R = R_{\infty}(1 - e^{-Kt})$.

Fracción	R_{∞}	K [m ⁻¹]
> 44 μ m	,85	1,15
44 – 33 μ m	,94	,50
33 – 23 μ m	,85	,68
23 – 16 μ m	,70	,88
16 – 12 μ m	,78	,53
< 12 μ m	,69	,54

Capítulo 4

Discusión

La relación entre ángulo de contacto y energía libre superficial en el caso de la molibdenita es de interés básico y tecnológico. Si se establece una adecuada vinculación en el tamaño de partícula y las componentes polar y de dispersión de su energía libre superficial, se obtendrá un avance significativo en relacionar hidrofobicidad y flotabilidad natural, dando respuesta termodinámica a la hipótesis que postula un comportamiento más hidrofílico en las partículas finas.

El enfoque de esta discusión comprenderá el análisis de los valores en la tensión superficial y de los parámetros de los distintos modelos termodinámicos de mojado aplicados al caso de la molibdenita.

La correlación de estos antecedentes con experimentos directos de flotación en tubo de Hallimond, bajo control de la tensión superficial de solución, permitirán una mejor interpretación de los conceptos que motivan este estudio, es decir, la relación entre hidrofobicidad y flotabilidad.

4.1. Aplicación del modelo de Zisman

Los resultados presentados en la sección anterior permiten concluir que el γ_c es un parámetro de poca sensibilidad para expresar las diferencias en hidrofobicidad entre las distintas fracciones de tamaño y tipos de muestras de MoS_2 estudiadas. En efecto, los valores de γ_c se mueven en torno a $49,5 \text{ mJm}^{-2}$ sin exhibir una tendencia especial. Sin embargo, fue notorio que la pendiente de la recta de Zisman, mostró una tendencia definitiva con el tamaño de la partícula. Resultados que destacan un efecto similar en carbones ya fueron reportados por Parekh y Applan [11]. En consecuencia, se puede concluir que un análisis de la pendiente puede ser de mayor utilidad

para caracterizar la hidrofobicidad relativa de un *set* de muestras, que el análisis de los correspondientes valores de γ_c .

4.1.1. Análisis termodinámico de la pendiente de Zisman

Se escribirá la ecuación de Young en función de términos energéticos:

$$\cos \theta = 2 \frac{W_a}{W_c} - 1 \quad (4.1)$$

donde W_a es el trabajo de adhesión y W_c es el trabajo de cohesión del líquido.

Escrita así, presenta la ventaja de que sus términos son plausibles de análisis en base a las contribuciones de los distintos tipos de fuerzas que participan en el trabajo de adhesión.

Si definimos α como:

$$\alpha = \frac{d \cos \theta}{d\gamma_{LV}} \quad (4.2)$$

introduciendo (4.1) se tiene:

$$\alpha = \frac{d}{d\gamma_{LV}} (2W_a/W_c) \quad (4.3)$$

Si ahora, tal como hicimos en (1.108), se aceptan los conceptos de Laskowski-Kitchener [17] se puede escribir en forma general:

$$W_a = W_a^d + W_a^p \quad (4.4)$$

donde W_a^d es la componente dispersiva del trabajo de adhesión, W_a^p es la componente polar.

Elaborando (4.4) se tiene:

$$\alpha = \frac{d}{d\gamma_{LV}} (2W_a^d/W_c) + \frac{d}{d\gamma_{LV}} (2W_a^p/W_c) \quad (4.5)$$

Es claro que la pendiente así definida es una función tanto de las fuerzas polares como de las fuerzas dispersivas. En consecuencia:

$$\alpha = \alpha^d + \alpha^p \quad (4.6)$$

donde α^d es una contribución de las fuerzas de London y α^p la contribución polar a la pendiente α :

$$\alpha^d = \frac{d}{d\gamma_{LV}} (2W_a^d/W_c) \quad (4.7)$$

$$\alpha^p = \frac{d}{d\gamma_{LV}}(2W_a^p/W_c) \quad (4.8)$$

Para que este análisis sirva para una explicación conceptual deben cumplirse ciertas condiciones.

Cuando el sólido es de baja energía $\alpha = \alpha^d$ y de valor negativo. Por otro lado, la aparición de interacciones polares en el sistema sólido-líquido deberá producir una disminución del valor absoluto de α , lo cual sólo se conseguirá si α^p es positiva.

En términos cualitativos, cualquier condición en la que $W_a^p > 0$ modificará el valor de la pendiente. Este enfoque es adecuado para analizar el efecto de la hidrofobicidad sobre α . La demostración de la validez de estas suposiciones exigirá introducir expresiones para W_a^d y W_a^p .

Como interesa la relación entre α y el grado de hidrofobicidad del sólido será recomendable usar expresiones manejables en función de las energías libres del sólido.

Será adecuado usar expresiones dadas por el modelo de Dann:

$$W_a^d = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (4.9)$$

$$W_a^p = 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (4.10)$$

Al surgir interacciones polares en el sistema, el comportamiento de mojabilidad no dependerá sólo del sólido, sino del sistema completo sólido-líquido.

Se necesitan entonces relaciones que vinculen independientemente γ_L^d y γ_L^p con γ_{LV} . Para el *set* particular de líquidos usados en este trabajo, de acuerdo con Fig. 4.1, se encuentran las siguientes correlaciones empíricas por arriba de 50 mNm⁻¹:

$$\gamma_L^d = \eta(C_1 - \gamma_L) \quad (4.11)$$

$$\gamma_L^p = \beta(\gamma_L - C_2) \quad (4.12)$$

donde *eta* y *beta* son pendientes en valor absoluto de Fig. 4.1 y C_1 y C_2 son los puntos de intersección al extrapolar las rectas con el eje γ_L . Los valores particulares serán $\eta = 1,2$, $C_1 = 91,7$, $\beta = 2,2$ y $C_2 = 49,96$.

Al efectuar la derivación indicada en (4.7) y aplicando la correlación de (4.11) se tiene:

$$\alpha^d = \frac{d}{d\gamma_L}(2W_a^d) = 2\frac{W_a^d}{W_c} \left[\frac{W_a^{d'}}{W_a^d} - \frac{W_c'}{W_c} \right] \quad (4.13)$$

donde

$$W_c' = \frac{dW_c}{d\gamma_L} = 2 \quad (4.14)$$

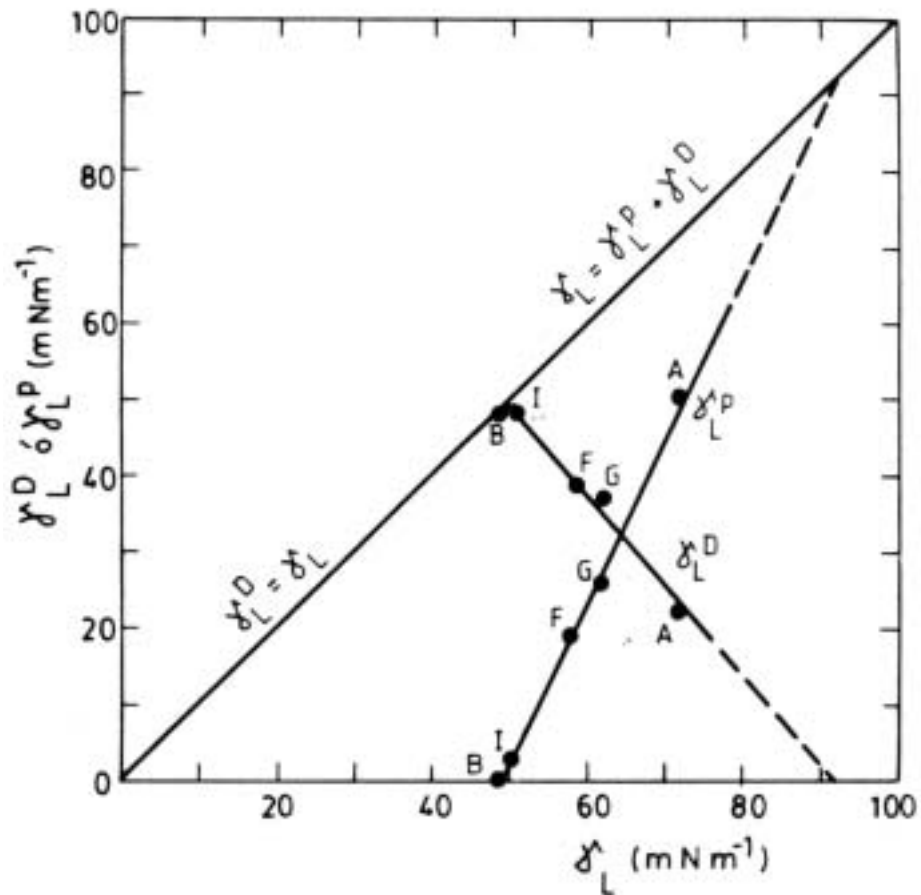


Figura 4.1: Componente de dispersión γ_L^d y polar γ_L^p de los líquidos vs. tensión superficial del líquido γ_L (A: agua, G: glicerina, F: formamida, I: di I metano y B: tetra Br etano).

debido a (1.37) y

$$W_a^{d'} = \frac{dW_a}{d\gamma_L} = \frac{d}{d\gamma_L}(2\sqrt{\gamma_S\gamma_L}) = \frac{W_a^d \gamma_L^{d'}}{2\gamma_L^d} \quad (4.15)$$

como de acuerdo a (4.11), $\gamma_L^{d'} = -\eta$:

$$W_a^{d'} = -\frac{W_a^d}{2} \times \frac{1}{C_1 - \gamma_L} \quad (4.16)$$

reemplazando en (4.13):

$$\alpha^d = 2\frac{W_a^d}{W_c} \left(-\frac{1}{2(C_1 - \gamma_L)} - \frac{1}{\gamma_L} \right) \quad (4.17)$$

$$\alpha^d = -\frac{W_a^d}{W_c} \frac{(2C_1 - \gamma_L)}{\gamma_L(C_1 - \gamma_L)} \quad (4.18)$$

y como expresión final:

$$\alpha^d = -\sqrt{\frac{\gamma_S^d \eta}{C_1 - \gamma_L}} \times \frac{2C_1 - \gamma_L}{\gamma_L^2} \quad (4.19)$$

Haciendo un tratamiento similar para α^p se puede operar en (4.8) y utilizando (4.10):

$$\alpha^p = 2\frac{W_a^p}{W_c} \left(\frac{W_a^{p'}}{W_a^p} - \frac{W_c'}{W_c} \right) \quad (4.20)$$

en donde:

$$W_a^{p'} = \frac{dW_a^p}{d\gamma_L} = \frac{W_a^p \gamma_L^{p'}}{2 \gamma_L^p} \quad (4.21)$$

y como de acuerdo a (4.12), $\gamma_L^{p'} = \beta$

$$W_a^{p'} = \frac{W_a^p}{2} \frac{1}{\gamma_L - C_2} \quad (4.22)$$

quedando α^p como:

$$\alpha^p = 2\frac{W_a^p}{W_c} \left(\frac{2C_2 - \gamma_L}{\gamma_L^2} \right) \quad (4.23)$$

y como expresión final teniendo en cuenta (4.10) y (4.12):

$$\alpha^p = \sqrt{\frac{\gamma_S^p \beta}{\gamma_L - C_2}} \times \frac{2C_2 - \gamma_L}{\gamma_L^2} \quad (4.24)$$

Revisando las expresiones finales de α^d y α^p , (4.19) y (4.24), válidas para $\gamma_L > 50 \text{ mNm}^{-1}$, se observa que son proporcionales a γ_S^d y γ_S^p respectivamente y que sustituyendo los valores numéricos de las constantes, α^d es negativa mientras que α^p es positiva.

Se analizarán ahora algunos casos especiales:

1. Si se está en presencia de sólidos y líquidos que sólo actúan por fuerzas de London.

Será aplicable en nuestro caso a sólidos de baja energía y valores de $\gamma_L > 50 \text{ mNm}^{-1}$. Se cumple que $\gamma_s = \gamma_S^d$ y $\gamma_L^d = \gamma_L$ y además $W_a = W_a^d$ y $\alpha = \alpha^d$.

Entonces en (4.13) para este caso especial:

$$W_a^{d'} = \frac{W_a^d}{2\gamma_L} \quad (4.25)$$

y α queda:

$$\alpha = -\frac{W_a^d}{W_c} \frac{1}{\gamma_L} \quad (4.26)$$

que puede expresarse como:

$$\alpha = -\frac{\sqrt{\gamma_S^d}}{\gamma_c^{\frac{3}{2}}} \quad (4.27)$$

Se ve que α varía con la tensión superficial del líquido lo que hará que la pendiente no corresponda por supuesto a una línea recta.

Si aplicamos (4.26) a las condiciones críticas de mojamiento, en la que se cumple la igualdad entre el trabajo de adhesión (W_a) y el de cohesión del líquido (W_c), tendremos que se valida la relación de Good $\alpha \simeq -1/\gamma_c$, que fue demostrado en el campo de sólidos y líquidos de baja energía.

2. Caso en que el sólido actúe sólo por fuerzas de London, mientras que el líquido tenga ambas componentes.

Esto se aplicará a sólidos de baja energía en presencia de líquidos en que $\gamma_L > 50 \text{ mNm}^{-1}$.

Se cumple aquí que $\gamma_s = \gamma_S^d$ y $\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p$.

La expresión que se obtiene es (4.18). Si se tiene en cuenta que el trabajo de adhesión tendrá sólo componentes de dispersión ($W_a^d = W_a$) y que

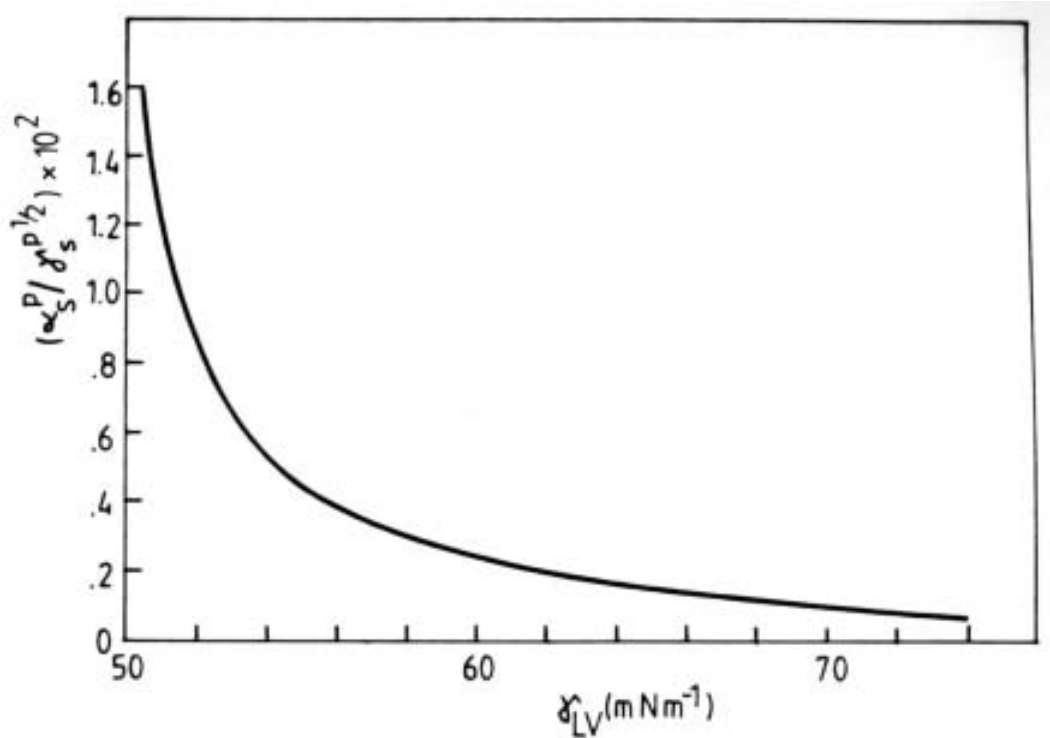


Figura 4.2: Efecto de la tensión superficial del líquido γ_{LV} sobre la componente polar de la pendiente α , i.e. α_S^P .

para la condición de mojado crítico el trabajo de adhesión es igual al de cohesión del líquido, se llega a:

$$\alpha_{(\text{ref})} = -\frac{2C_1 - \gamma_c}{\gamma_c(C_1 - \gamma_c)} \quad (4.28)$$

Esta pendiente así definida es prácticamente un estado de referencia para estudiar la pérdida de hidrofobicidad por aparición de 'sitios' iónicos sobre la superficies.

3. El caso general en que $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$ y $\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p$.

Corresponde al caso general desarrollado en (4.13) a (4.24).

Las expresiones para α^d y α^p serán (4.19) y (4.24); en Fig. 4.2 y 4.3 se representan los cocientes $\alpha_S^p / \sqrt{\gamma_S^p}$ y $\alpha_S^d / \sqrt{\gamma_S^d}$ en ordenadas para obtener una expresión independiente de los valores de γ_S^p y γ_S^d del sólido en estudio.

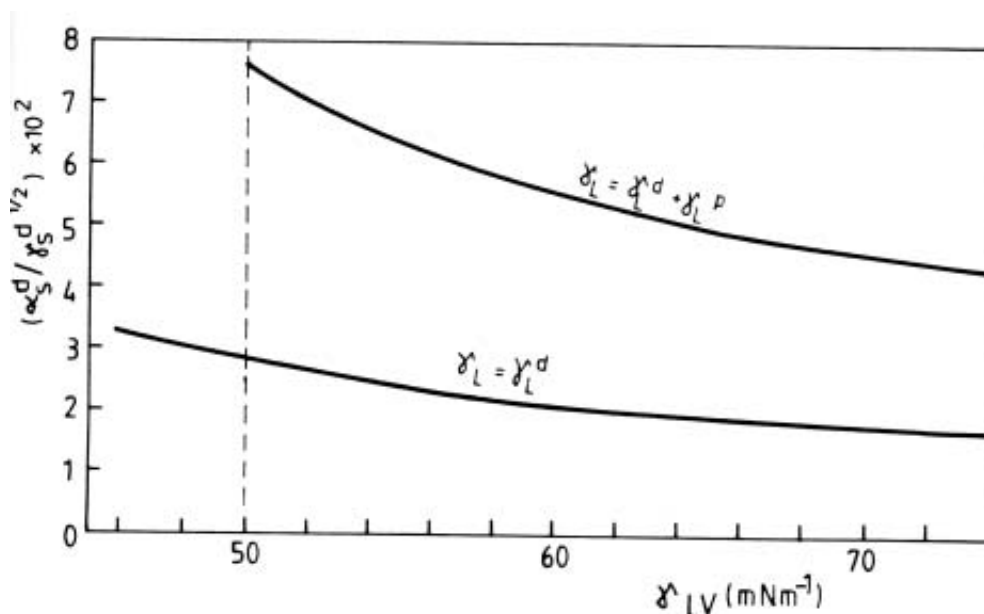


Figura 4.3: Efecto de la tensión superficial del líquido γ_{LV} sobre la componente de dispersión dipolar de la pendiente α , i.e. α_S^d .

En forma general podemos decir que al introducir (4.9) y (4.17), se le da un significado termodinámico a la pendiente, dejándola en función de γ_S^d y γ_S^p pero la función se aleja de la supuesta linealidad de Zisman.

Este es el inconveniente que nos impide interpretar en términos rigurosos la pendiente de Zisman. Sin embargo, queda claro que la aparición de pequeñas componentes polares en la superficie de un material hidrofóbico, como la molibdenita, modificará la pendiente de un gráfico $\cos\theta$ vs. γ_L .

Para la especie en estudio -molibdenita-, será interesante evaluar (4.28), que llamaremos valor de la pendiente de referencia de sólido hidrófobo que sólo actúa por fuerzas de dispersión, en un *set* de líquidos con componentes tanto dispersivas (siempre presentes) como polares.

Al reemplazar los valores numéricos en dicha ecuación para el caso en que $\gamma_c \simeq 50 \text{ mNm}^{-1}$ se tiene:

$$\alpha_{\text{referencia}} = -\frac{2 \times 91,7 - 50}{50 \times (91,7 - 50)} \simeq -6,4 \times 10^{-2} \text{ mNm}^{-1} \quad (4.29)$$

Este valor es superior a todos los obtenidos en este trabajo para las especies molibdenita, de las cuales el valor máximo de α en valor absoluto es de $5 \times 10^{-2} \text{ mNm}^{-1}$.

4.1.2. Análisis de la pendiente basado en el modelo de Girifalco-Good

En una anterior sección se demostró que $\alpha = -1/\gamma_c$ basándose en el modelo de *Good* desarrollando en serie en el entorno de las condiciones críticas de mojamiento.

Una de las suposiciones utilizadas fue que $\phi_{\text{SL}}^{(c)}$ era independiente de γ_L .

Si ahora se efectúa el mismo desarrollo de manera general hasta el término de primer orden se tiene:

$$\cos \theta = 1 + \left[-\phi_{\text{SL}}^{(c)} \sqrt{\frac{\gamma_{\text{SV}}}{\gamma_c}} \frac{1}{\gamma_c} + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{\text{S}}}{\gamma_c}} \left(\frac{d\phi_{\text{SL}}}{d\gamma_{\text{LV}}} \right)_c \right] (\gamma - \gamma_c) \quad (4.30)$$

donde los subíndices o supraíndices ‘c’ se refieren a condiciones críticas.

Equiparando con la relación de Zisman (1.29) y sabiendo que para las condiciones críticas $\phi_{\text{SL}}^2 \gamma_{\text{SV}} = \gamma_c$ se llega a:

$$\alpha = -1 \frac{1}{\gamma_c} + \frac{2}{\phi_{\text{SL}}^{(c)}} \left(\frac{d\phi_{\text{SL}}}{d\gamma_{\text{LV}}} \right)_c \quad (4.31)$$

Vemos que si ϕ_{SL} es independiente de γ_L se cumple $\alpha \simeq -1/\gamma_c$.

Si ahora, operando:

$$\left(\frac{d\phi_{\text{SL}}}{d\gamma_{\text{LV}}} \right)_c = \left(\frac{d\phi_{\text{SL}}}{d\gamma_{\text{SL}}} \right)_c \cdot \left(\frac{d\gamma_{\text{SL}}}{d\gamma_{\text{LV}}} \right)_c \quad (4.32)$$

Cuando se aplicó la ecuación de estado en el cálculo de γ_{SV} se llevó a (1.119) de ϕ_{SL} como función lineal de γ_{SL} , la que nos permite escribir:

$$\left(\frac{d\phi_{\text{SL}}}{d\gamma_{\text{L}}} \right)_c = -\omega \times \left(\frac{d\gamma_{\text{SL}}}{d\gamma_{\text{LV}}} \right)_c \quad (4.33)$$

donde ambos factores del término de la derecha son positivos.

A medida que el sólido tenga menor afinidad por los líquidos, es decir, más hidrófobo, $\left(\frac{d\gamma_{\text{SL}}}{d\gamma_{\text{LV}}} \right)$ será mayor.

Vemos entonces que:

$$\alpha = -\frac{1}{\gamma_c} - 2 \frac{\omega}{\phi_{\text{SL}}^c} \cdot \left(\frac{d\gamma_{\text{SL}}}{d\gamma_{\text{LV}}} \right)_c \quad (4.34)$$

Cuando estamos en presencia de sólidos que no corresponden a las características de superficies de baja energía, la pendiente de Zisman sufrirá modificaciones con el incremento de hidrofobicidad.

Esta relación es útil en la zona de trabajo utilizada. Para la molibdenita con un $\gamma_c \simeq 50 \text{ mNm}^{-1}$. Utilizando la relación $\alpha \simeq -1/\gamma_c$, corresponde a un valor de $\alpha \simeq -2 \times 10^{-2}$.

Así como α_{ref} , (4.28), corresponde a un sólido que actuará sólo por fuerzas de dispersión en un medio líquido que manifiesta componentes polares, el valor $1/\gamma_c$ corresponde a un hipotético estado de mínima hidrofobicidad para distintas clases de una especie con iguales γ_c .

Una situación similar a la molibdenita se presentó en el trabajo sobre mojamamiento de carbones [35].

Ahí también se observa que las pendientes son menores en valor absoluto, a la que se dio en llamar *pendiente de referencia* α_{ref} o sea el hipotético estado de máxima hidrofobicidad y valores de pendiente cercanos a $\alpha \simeq 1,97 \times 10^{-2}$ para una especie sub-bituminosa y $1,67 \times 10^{-2}$ para lignito, que coincidentemente son las especies de menor *rank* (56.1 % y 46.2 % respectivamente.)

4.1.3. Análisis de la pendiente de Zisman para mediciones con soluciones acualcohólicas

La interpretación de la pendiente respecto a medidas hechas con soluciones, hasta ahora no ha sido establecida. No obstante, como ya hemos señalado, diversos autores dan una interpretación al fenómeno de adsorción, cuando se utilizan en las mediciones soluciones acuosas, basados en la pendiente m del modelo de mojamamiento (1.100).

Si la ecuación que la representa la expresamos con:

$$\cos \theta = m + \frac{Cte}{\gamma_{LV}} \quad (4.35)$$

y efectuamos un desarrollo en serie de dicho modelo en el punto $\gamma = \gamma_c$, se tiene:

$$\cos \theta = 1 - \frac{Cte}{\gamma_c^2}(\gamma_{LV} - \gamma_c) + \frac{Cte}{\gamma_c^2}(\gamma_{LV} - \gamma_c)^2 + \dots \quad (4.36)$$

por las condiciones de mojamamiento:

$$Cte = \gamma_c(1 - m) \quad (4.37)$$

lo que conduce a:

$$\cos \theta = 1 - \frac{1 - m}{\gamma_c^2}(\gamma_{LV} - \gamma_c) + \frac{1 - m}{\gamma_c^2}(\gamma_{LV} - \gamma_c)^2 + \dots \quad (4.38)$$

Truncando el desarrollo hasta el término de primer orden e igualando a la ecuación de Zisman:

$$m = 1 + \alpha\gamma_c \quad (4.39)$$

Para que haya adsorción preferencial en la interfaz sólido-vapor debe ser $m > 0$, [21]. Entonces se debe cumplir que:

$$\alpha \gtrsim -\frac{1}{\gamma_c} \quad (4.40)$$

Entonces, si $|\alpha| \lesssim 1/\gamma_c$ en un diagrama de Zisman, para soluciones acualcohólicas, es una posible prueba de adsorción.

Cuando $m = 0$ implica que $\alpha \simeq -1/\gamma_c$, que es la relación de Good, que se cumple en las cercanías del $\gamma = \gamma_c$, para los sólidos de baja energía en presencia de líquidos puros.

4.2. Aplicación del modelo de Good

Este modelo que correlaciona $\cos \theta$ vs. $\sqrt{\gamma_{LV}}$ en forma lineal de resultados de tensión crítica de mojamiento similares a los anteriores (ver Fig. 3.2).

La pendiente p de este modelo puede asociarse, como en el caso del modelo de Zisman, a una mayor o menor hidrofobicidad (Fig. 6.1b).

4.3. Aplicación del diagrama de mojamiento (Lucassen-Reynders)

En el tratamiento de datos experimentales, utilizando este modelo, se pudo establecer una buena correlación entre F_{adh} vs. γ_{LV} (Fig. 3.3), lo cual indica que hay una baja presión de equilibrio Π_e . Sobre esta base, Π_e podría considerarse aproximadamente constante en el rango de medición [44][39].

Nuevamente, los valores de γ_c de las distintas fracciones granulométricas, MoS_2 p.a. y superficies de los cristales, son similares entre sí y a los observados por otros métodos (Tabla 3.3). En cambio, la diferencia está nuevamente marcada por la pendiente m (Fig. 6.1c), de acuerdo a la vinculación que hay entre la pendiente de Zisman y m , ver (4.39).

Si bien se eligió un modelo lineal, podría haberse adoptado uno parabólico. Este último tendría la ventaja de mostrar si nuestro sistema se aleja del comportamiento para los sólidos de baja energía, en donde, para $\gamma = \gamma_c$ la tensión de adhesión sería un máximo analítico. Desafortunadamente, cuando se trabaja en la zona de $\gamma_c \simeq 50 \text{ mNm}^{-1}$, el *set* disponible de líquidos puros es escaso y por consiguiente el modelo parabólico tendría pocos grados de libertad.

4.4. Aplicación del modelo de Fowkes

Los resultados que se presentan comparando las distintas fracciones granulométricas entre sí, muestran que a medida que disminuye el tamaño de las fracciones crece el valor de la componente de dispersión γ_S^d (Tabla 3.4). Esto, más que cuantificar γ_S^d está indicado la poca flexibilidad del modelo. Nótese que con un solo parámetro no se puede describir aquellas condiciones de mojamamiento similares cuando exhiban distintos ángulos contactos en agua.

Fowkes atribuye estas desviaciones a situaciones en las que existen considerables valores de presión de equilibrio Π_e , como así también a efectos asociados a superficies poco limpias, rugosas o de composición heterogénea.

Todo parece indicar que no es suficiente expresar el trabajo de adhesión sólo en función de componentes de dispersión de London. Ya se vio que autores como Laskowski establecieron la necesidad de incorporar componentes polares al trabajo de adhesión -ver (1.108)-. De ahí surgió la recomendación de considerar en este estudio los modelos de Wu y Dann.

4.5. Aplicación del modelo de Wu

En estos casos los resultados determinan un γ_S similar para todas las fracciones, MoS₂ p.a. y superficies de cristales (Tabla 3.5).

La proporción en que se hallan las componentes es lo que establece la diferencia. Por esa razón se eligió el cociente γ_S^p/γ_S como índice de polaridad -ver (A-15)-.

La relación de mayor polaridad se observa en las fracciones ‘16 – 12 μm ’ y ‘< 12 μm ’ y un muy bajo índice para ‘MoS₂ p.a.’

La comparación de los resultados entre las superficies *bordes* y *caras* revelan también una polaridad mayor para las superficies *bordes*.

En Fig. 4.4 se observan los resultados al trabajar con la ecuación de Wu. Estos se obtuvieron con un método gráfico numérico.

Cada medición ángulo de contacto genera, en el plano $\gamma_S^d - \gamma_S^p$, una hipérbola como la descrita aquí:

$$\gamma_S^d = \frac{(W_{\text{adh}}/4)\gamma_L^d\gamma_L^p - \gamma_L^d(\gamma_L^p - W_{\text{adh}}/4)\gamma_S^p}{(\gamma_L^d + \gamma_L^p - W_{\text{adh}}/4)\gamma_S^p + \gamma_L^p(\gamma_L^d - W_{\text{adh}}/4)} \quad (4.41)$$

en donde $W_{\text{adh}} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta)$.

Para los efectos del cálculo interesa la rama de la hipérbola comprendida entre las asíntotas:

$$\gamma_S^p = \frac{\gamma_L^p(W_{\text{adh}}/4 - \gamma_L^d)}{\gamma_L^p + \gamma_L^d - W_{\text{adh}}/4} \quad (4.42)$$

y

$$\gamma_S^d = \frac{\gamma_L^d(W_{adh}/4 - \gamma_L^p)}{\gamma_L^p + \gamma_L^d - W_{adh}/4} \quad (4.43)$$

en la región del plano en que las γ_S^p y γ_S^d sean positivas.

La solución, entonces, se hallará en los valores de intersección de las hipérbolas que genera cada medición.

Se observa que la solución obtenida para cada par de líquidos es diferente, lo que indica que se producirá una dispersión bastante acentuada en los valores encontrados. Se prefiere, en lo posible, las soluciones a partir de las intersecciones con las hipérbolas que genera el Ioduro de metileno, ya que ésta es la mejor definición y próximo a las condiciones de mojado total.

4.6. Aplicación del modelo de Dann

En la aplicación de este modelo se pueden extraer las mismas conclusiones que las expuestas en las consideraciones para el modelo de Wu.

Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.6 y se ve una marcada diferencia de polaridad entre las fracciones granulométricas de menor tamaño con las de mayor tamaño y MoS_2 p.a. Asimismo se observa la diferencia entre las superficies *bordes* y superficies *caras*.

En la aplicación de los modelos, en los que se pretende calcular las componentes dispersivas y polares, se tropieza con el problema de los valores inherentes de los componentes de dispersión y polares de los líquidos usados (ver características de los líquidos usados en Tabla 2.2.)

Los valores de γ_S^d y γ_S^p pueden ser de una gran incertidumbre, en especial γ_S^p y pueden llegar a ser mayor que los errores de resolución.

4.7. Aplicación de la ecuación de estados correspondientes

Este tratamiento propuesto por Wade y Neumann [39] autoriza termodinámicamente a plantear relaciones entre γ_{SV} , γ_{LV} y γ_{SL} más allá de la ecuación de Young. Esto puede ser aplicable en el estudio de superficies de minerales como la molibdenita.

Previamente se tuvo en cuenta la buena relación que existe entre los datos de F_{adh} vs. γ_{LV} (diagrama de mojado) para cada variedad. Esta condición es indispensable para asegurar una Π_e constante, o sea, independiente del líquido que forma el ángulo de contacto en presencia del sólido.

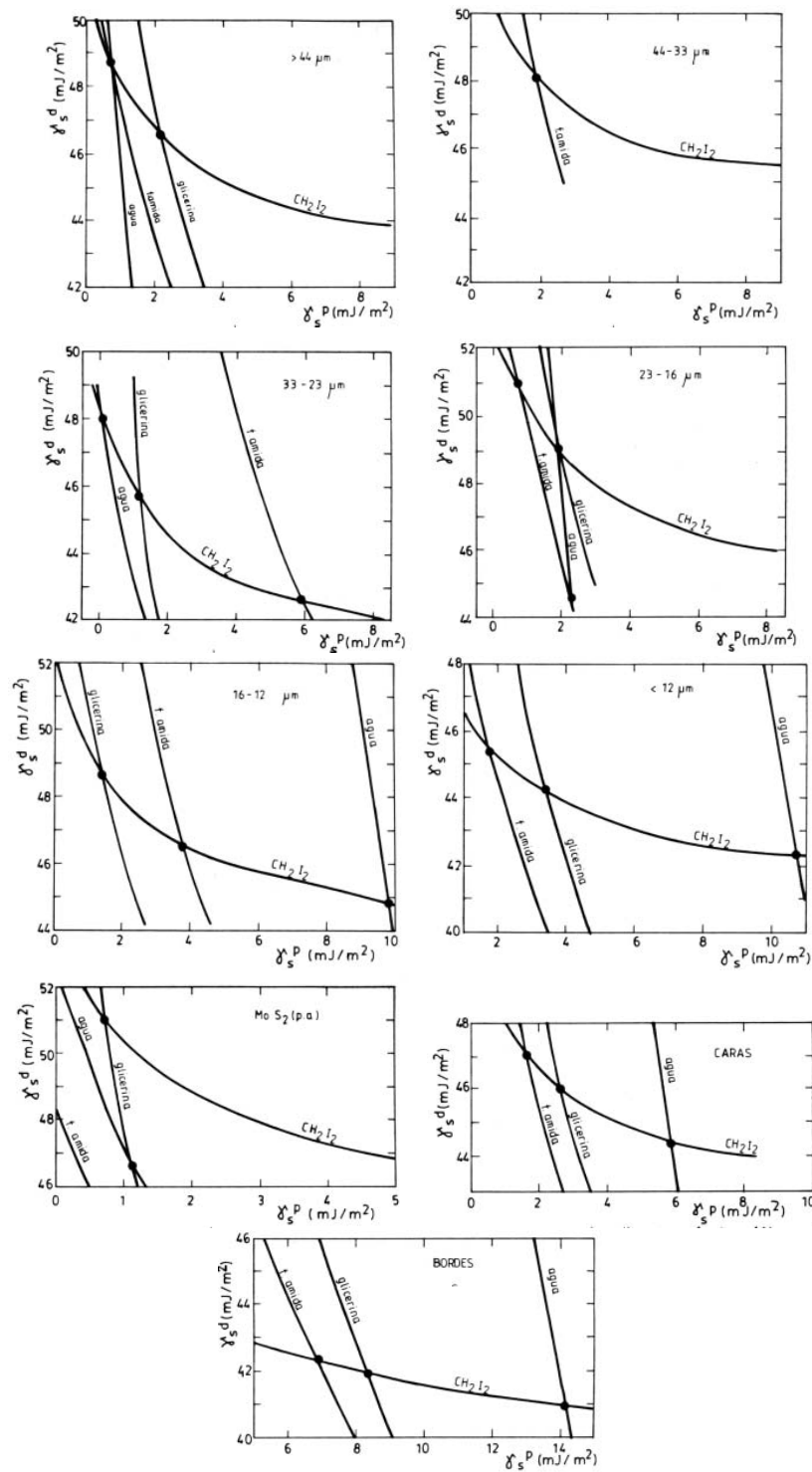


Figura 4.4: Obtención de γ_s^p y γ_s^d mediante un método gráfico numérico, modelo de Wu, para las distintas fracciones.

Cuando se calculó γ_{SV} de cada fracción granulométrica MoS_2 p.a. y superficies de cristal masivo, no dio diferencias significativas (Tabla 3.8).

Por lo tanto, el grado de hidrofobicidad se podrá estimar por el cálculo de γ_{SL} y ϕ_{SL} del sistema agua-superficie del sólido. Entre las fracciones granulométricas y el MoS_2 p.a., los mayores valores de γ_{SW} reflejan menor afinidad entre el sólido y el agua (Fig. 3.5). Inversamente, las fracciones menos hidrofóbicas son las que tienen parámetros ϕ_{SW} (sólido-agua) mayores indicando mayor afinidad por el agua (Fig. 3.6).

4.8. Método de Hornsby-Leja

Se observa una cierta relación entre el γ_c y el tamaño de partícula. Los valores de las fracciones intermedias son muy similares a los reportados por Garshva [10] para la condición crítica de inmersión ($\gamma_i \simeq 58 \text{ mNm}^{-1}$). Esta coincidencia fue casi total en la Sílice metilada ($\gamma_L \simeq 36 \text{ mNm}^{-1}$).

La determinación en el caso de la Sílice metilada fue muy precisa ya que su respuesta es muy homogénea, cosa que no ocurre con las especies de molibdenita.

En el caso de las especies de MoS_2 naturales, su comportamiento puede deberse a una marcada heterogeneidad de las propiedades superficiales, aún dentro de la misma fracción granulométrica.

La similitud entre nuestros datos de mojamiento por esta técnica y los datos de inmersión de Garshva, puede deberse a que el método de Hornsby y Leja da en realidad un valor de mojamiento modificado debido al efecto de burbujas de aire formadas durante la agitación dando una capa de espuma.

4.9. Método de hundimiento cuantificado

Este método es similar al de Hornsby-Leja con la diferencia que se cuantifica el porcentaje de material que no se ha hundido por efectos de mojamiento.

La razón de la innovación es que debido la heterogeneidad de las especies minerales en estudio, se puede establecer como γ_c de mojamiento al punto en que se hace prácticamente nulo el porcentaje de material que queda en la parte superior que llamaremos *float*.

De esta manera, la cuantificación permitirá, tal vez, una mejor definición del γ_c de mojamiento, así como determinar condiciones de dispersibilidad. Debido a la heterogeneidad de los materiales naturales, en ocasiones, el método de Hornsby-Leja deja una gran incertidumbre sobre el valor de γ_c . Esto ocurrió justamente en el caso de la molibdenita. Al cuantificar la masa del

material que se moja y hunde, es posible definir algún criterio para precisar mejor el valor de γ_c . Además, la distribución de mojamiento puede ayudarnos a interpretar la distribución de sitios superficiales de dispersión y polares en una misma fracción.

El punto del *break-up* γ_b , más o menos bien definido, presenta semejanza con las γ_c determinados por ángulo de contacto, salvo la especie sintética. El $\gamma_{\text{máx}}$ que es donde la fracción *float* es máxima podría tomarse como la tensión donde se produce la mayor dispersión del sistema particulado (Fig. 3.7 y 3.8).

La bondad de la curva permite introducir un parámetro J de sensibilidad entre las condiciones de las tensiones superficiales definidas y sus respectivos porcentajes de *float*:

$$J = \frac{\ln(F_{\text{máx}}/F_b)}{\ln(\gamma_{\text{máx}}/\gamma_b)} \quad (4.44)$$

Este índice puede revelar el grado de homogeneidad de cada muestra respecto a las propiedades de mojamiento. Adjudicando el mayor índice a las superficies más homogéneas (Tabla 3.11).

Al aplicar este índice resultó ser que la especie más homogénea fue MoS₂ p.a.; mientras que la de mayor heterogeneidad resultó ser la fracción '< 12 μm '. Esta conclusión está de acuerdo con lo esperado ya que la fracción más fina '< 12 μm ' se ha producido por los más variados mecanismos de conminución.

4.10. Flotación en tubo Hallimond

La flotación de solución acualcohólicas se realizó para tratar de encontrar un eslabón entre la flotación, las condiciones de mojamiento y la hidrofobicidad establecida por los modelos de ángulo de contacto.

Se observa que la flotación en agua destilada produce un elevada recuperación del MoS₂ p.a., una recuperación similar para las fracciones intermedias y una muy inferior recuperación de la fracción '< 12 μm '.

Cuando la tensión superficial baja, la recuperación de las fracciones más gruesas se mantiene constante, en cambio, las muestras '< 12 μm ' y 'MoS₂ p.a.' disminuyen su recuperación de manera abrupta (Fig. 4.4c y 4.4d). Anteriormente habíamos definido la flotación como un fenómeno probabilístico (1.123), incluyendo probabilidades de origen hidrodinámico y termodinámico.

El peso relativo de estos factores parece depender de las características del medio líquido si la flotación ocurre en agua, la recuperación obedece a la

escala de hidrofobicidad que se observó en las medidas de ángulo de contacto y el proceso ocurre principalmente bajo control termodinámico.

Sin embargo, cuando disminuye la tensión superficial, la flotabilidad queda librada a las condiciones dinámicas del sistema ya que se produce el deterioro de las condiciones termodinámicas.

Por consiguiente, es explicable la caída observada en la recuperación de la especie sintética y la fracción ' $< 12 \mu\text{m}$ ', pues son las más desfavorecidas desde el punto de vista hidrodinámico (Fig. 4.5 y 4.6).

Se ha definido también un γ_b en el cual la flotación comienza a ocurrir por arrastre (γ_{break}) y un γ_f correspondiente al punto donde la flotación decae bruscamente. Estos puntos indican una tendencia en los tamaños mayores a una recuperación principalmente por arrastre cuando γ_{LV} está en el rango de 45 a 50 mNm^{-1} . De las especies ' $< 12 \mu\text{m}$ ' y 'MoS₂ p.a.', la definición es relativa debido a su mala condición dinámica para flotar (Fig. 3.10e y 3.10f). Pudo notarse que en este caso también el γ_f donde comienza la caída brusca de la flotación, es similar al γ_i de inmersión determinado por Garshva [10].

En cambio, el punto donde la recuperación comienza a ocurrir por arrastre γ_L se asemeja a los γ_c de mojamiento. La explicación que se han dado de estos tres últimos métodos y sobre todo el de flotación Hallimond son de tipo cualitativo. Por ser la flotación un sistema alejado de las condiciones de equilibrio no se cree conveniente concluir de su información parámetros termodinámicos concentrados relacionados a variaciones de energías libres (γ_c de mojamiento, γ_i de inmersión).

Lo correcto es determinar estos parámetros por otros métodos (ángulo de contacto, etc.) y luego explicar su influencia en dicho fenómeno, si esto es posible y lícito desde el punto de vista termodinámico.

4.11. Flotación en celda convencional

Para establecer algún tipo de correspondencia con la flotación clásica, se efectuaron ensayos muy simples en donde el único reactivo fue en espumante alcohólico. Cuando las distintas fracciones se flotaron independientemente desde la ganga de cuarzo, el parámetro R_∞ parece ser superior en las fracciones más gruesas.

En cambio, al flotar el colectivo de muestras se observa que los valores de R_∞ son muy similares.

En consecuencia, a medida que nos acercamos a las condiciones reales de flotación se hace más difícil extraer conclusiones entre el tamaño de partícula y flotabilidad.

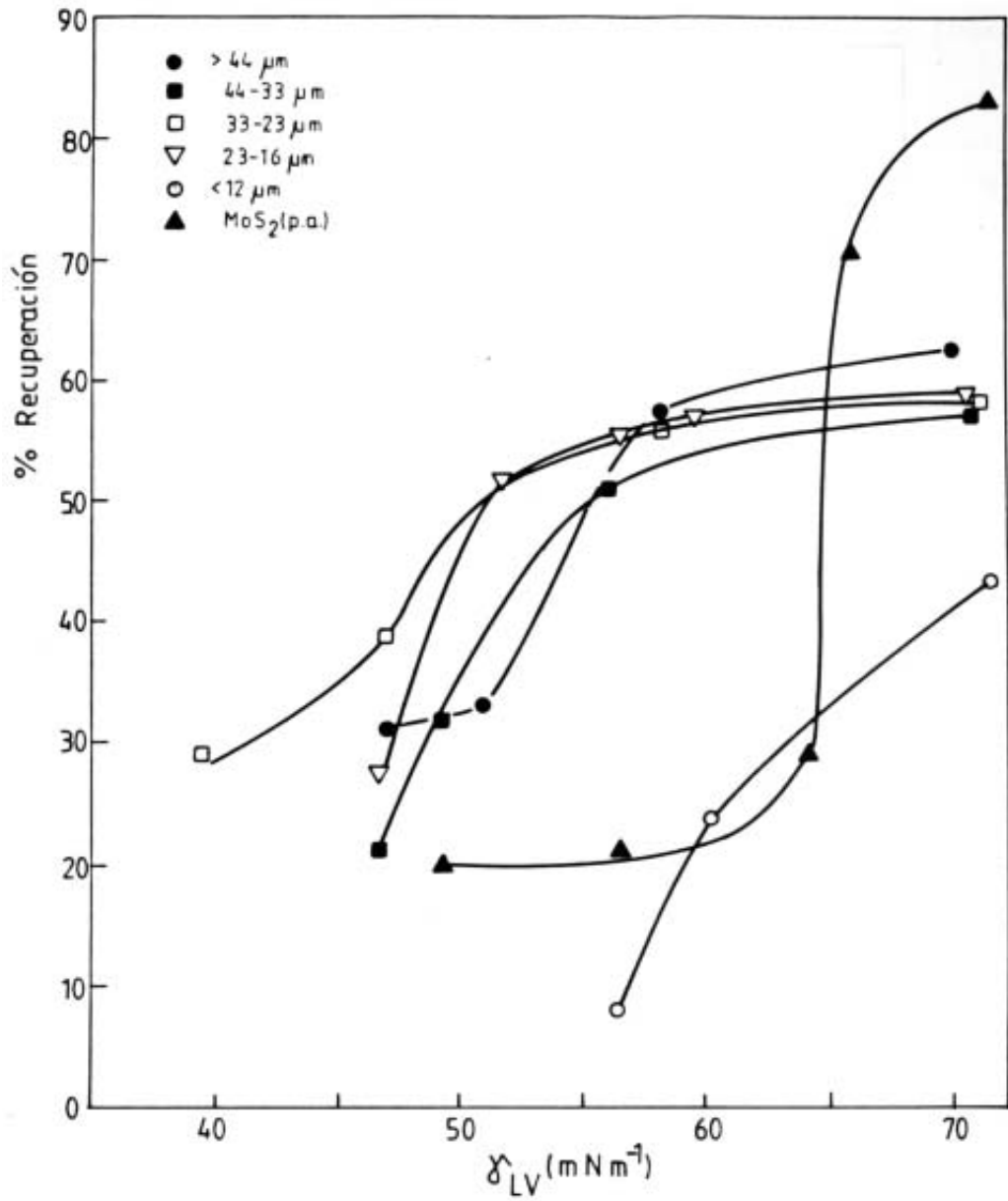


Figura 4.5: Flotación de Hallimond. Curvas de % de recuperación vs. tensión superficial de la solución γ_{LV} .

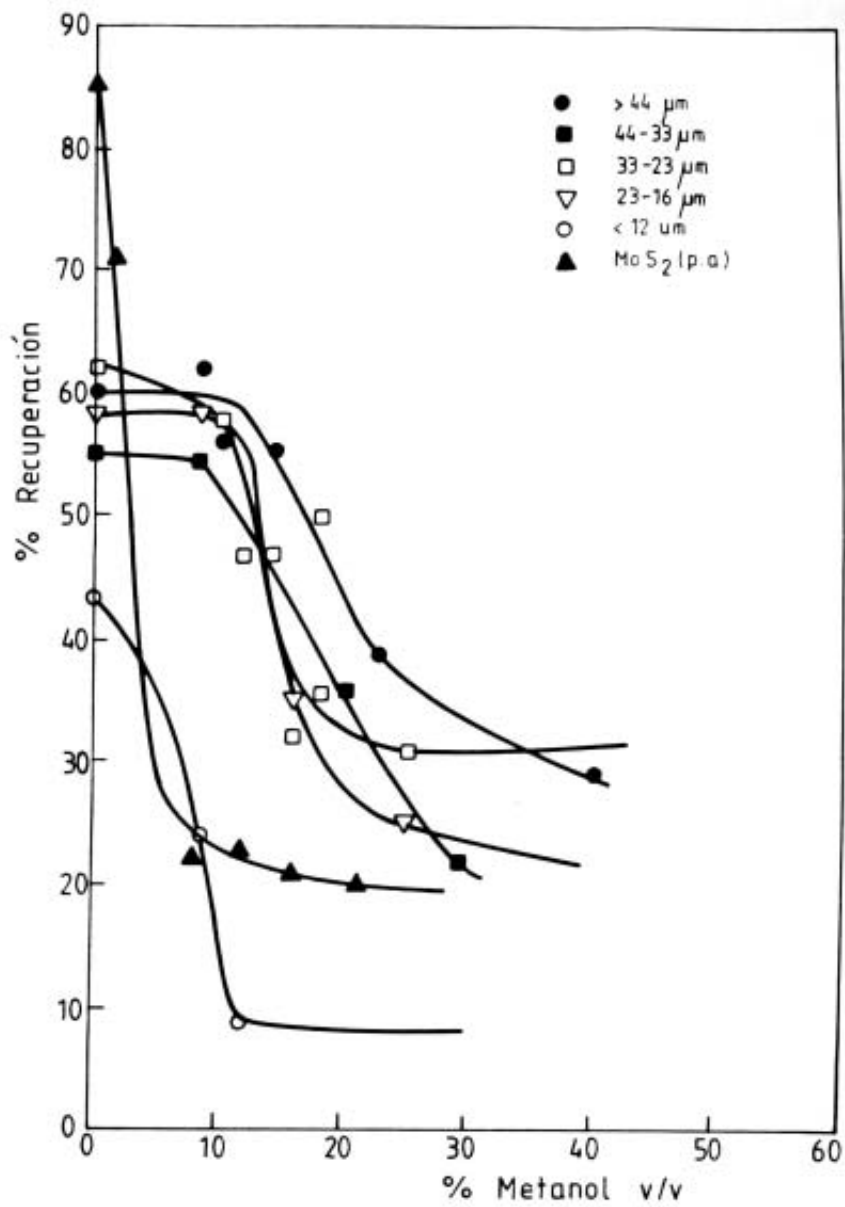


Figura 4.6: Flotación de Hallimond. Curvas de % de recuperación vs. % de metanol v/v de la solución acuosa.

Capítulo 5

Análisis integral del sistema

Se demostró que es posible detectar efectos del tamaño de partícula asociados a la hidrofobicidad a través del método de medición de ángulos de contacto en pastillas comprimidas. Este es el primer logro del presente trabajo que habilita el método de Kossen y Hertjes para su uso en sistemas de hidrofobicidad natural.

La molibdenita mineral y el MoS₂ sintético exhibieron una marcada hidrofobicidad natural, en buen acuerdo a lo reportado en la literatura. Esto quedó en evidencia en las mediciones de $\cos\theta$, mojamiento por la técnica de Hornsby-Leja y *test* de flotaciones de soluciones metanol-agua.

El carácter cristalográfico de la molibdenita determina la presencia de sitios superficiales polares y no polares, habilitados estos últimos, para interactuar con el medio sólo a través de fuerzas de dispersión de London. Esto determina una superficie inherentemente anisotrópica desde el punto de vista de su hidrofobicidad.

Termodinámicamente, la energía libre superficial de la molibdenita estará dada por la suma de sus contribuciones polares y de dispersión.

El valor de la energía libre superficial para la molibdenita está asociado de manera bastante directa con el valor de $\gamma_c \simeq 50 \text{ mNm}^{-2}$, con un claro predominio de la fuerza de dispersión.

Por otra parte, la pequeña fracción de componentes polares determinan una variación de hidrofobicidad, asociada al tamaño de partícula o al plano de clivaje en el caso de un cristal.

Así, del análisis de las mediciones de ángulo de contacto, procesadas mediante el tratamiento de distintos modelos, indican una condición de mojamiento igual para todas las especies en estudio. Por otra parte, señala una mayor polaridad en las fracciones granulométricas de menor tamaño y también la de los *sitios bordes* comparados con los *sitios caras* del cristal masivo.

Estas conclusiones apoyan fuertemente la hipótesis de Fuerstenau basadas en que las fracciones de menor tamaño sufren deterioro de su hidrofobicidad por aparición de sitios polares.

El origen de ellos estaría asociado a la forma de generación de las partículas finas. Es así, como las partículas producidas por conminución tendrían mayor probabilidad de rompimiento de los enlaces covalentes Mo-S y una incidencia mayor de sitios polares sobre sus superficie. Otros fenómenos superficiales podrían también explicar estos hechos tales como los efectos de deformación cristalina por colisión sin estar asociados necesariamente a rupturas de enlaces [9].

En cambio, el MoS₂ p.a., especie preparada por síntesis química, manifiesta condiciones de alta hidrofobicidad, similar a las de los planos de baja energía, sugiriendo ausencia de sitios polares.

Se encontró que la hidrofobicidad relativa de las diferentes muestras ensayadas se correlacionan mejor, a través de las pendiente de Zisman y del diagrama de mojamiento, que de los valores encontrados para el γ_c .

A pesar de que la validez de la aplicación de varios de los modelos aquí estudiados puede ser discutible, debe destacarse que, en general, la información obtenida para la molibdenita es coherente y permitió una mejor caracterización de las muestras. Algunas de las suposiciones más conflictivas contempladas al aplicar estos modelos consideran: ausencia de adsorción ($\Pi_e = 0$), superficies limpias, homogéneas y lisas, y que las componentes de las fuerzas de los sitios superficiales son independientes y que no presentan co-interacciones entre ellas.

El valor de γ_c obtenido para la molibdenita en este trabajo ($\simeq 50 \text{ mJm}^{-2}$) está en fuerte desacuerdo con la literatura. Otros autores han reportado un $\gamma_c \simeq 26 \text{ mJm}^{-2}$, para la molibdenita y un $\gamma_c \simeq 24 \text{ mJm}^{-2}$ para la molibdenita sintética. Ambos fueron obtenidos con soluciones metanol-agua por el método denominado *flotación gamma* [45]. Otros autores han reportado valores similares aplicando la misma técnica [32].

Hornsby y Leja han observado, cuando exponen su trabajo [12] sobre la separación selectiva de sólidos hidrófobos, que: "La magnitud de la tensión crítica de mojamiento puede depender significativamente del tipo de surfactante usado para preparar la serie de soluciones acuosas."

No es tampoco evidente que en soluciones metanol-agua, el alcohol no se adsorba sobre la superficie del sólido y que no altere, en consecuencia, la estimación del γ_c , pues se ha detectado que de hecho el metanol se adsorbe en superficies de muy baja energía superficial [34][33].

Como hemos mencionado antes, también se ha observado discrepancia en el γ_c del grafito obtenidos con soluciones alcohólicas y amínicas [28] o líquidos puros [11].

Tabla 5.1: Antecedentes bibliográficos sobre determinaciones de mojabilidad realizados con distintas variedades de molibdenita.

Parámetro obtenido	Valor	Técnica	Variedad	Ref.
ángulo de contacto en agua	80,5°	gota yacente	cristal molibdenita	[6]
	60,5°			
γ_c de mojamiento [mNm ⁻¹]	26	Flotación y ángulo de contacto en soluciones acualcohólicas	MoS ₂ (sintética)	[13]
	29		MoS ₂	
	31		Mo _{1-x} S ₂	
γ_c de hundimiento [mNm ⁻¹]	29,2	ángulo de contacto en solución metanol-agua	Molibdenita en plano de clivaje	[32]
	41,7		Disco de molibdenita	
γ_c de hundimiento [mNm ⁻¹]	55	Tiempo de hundimiento en soluciones acuosas	MoS ₂ p.a.	[10]
	60			

Otro antecedente experimental que indica adsorción del metanol sobre la molibdenita son las medidas hechas sobre un disco de molibdenita [32] y una especie de molibdenita [13], ambas realizadas en soluciones metanol-agua. La correlación en el primer caso tiene una pendiente positiva del modelo de Lucassen-Reynders, lo que indica, de acuerdo a (1.103), una adsorción preferencial en la interfaz sólido-vapor, superior a la interfaz sólido-líquido y por lo menos comparable con la adsorción en la interfaz líquido-vapor [46][47].

En los antecedentes sobre este tema no se han reportado estudios de mojamiento de molibdenita utilizando líquidos puros, salvo en agua [7][6].

En este sentido, el presente trabajo es un aporte, pues considero sólo líquidos puros para la medida de ángulos de contacto. Esto tiene claras ventajas sobre el uso de las mezclas, pues en tal caso las interpretaciones no serán válidas "hasta que no se elabore una teoría correcta de la termodinámica de mojamiento por mezclas" (R. Good, 1977) [23].

Otro importante aporte ha sido desarrollado por el método de hundimiento cuantificado. Este método ha permitido concluir que el comportamiento de hundimiento o de mojabilidad es heterogéneo aún dentro de una fracción granulométrica.

La escala de hidrofobicidad relativa de las distintas fracciones ayuda a explicar el comportamiento de éstas en flotación, lo cual sumado al deterioro de las probabilidades hidrodinámicas de adhesión partícula-burbuja para las partículas finas, completa el enfoque probabilístico de la flotación considerado en este trabajo.

Capítulo 6

Conclusiones

1. Las diferentes fracciones granulométricas de molibdenita mineral, los cristales cortados por caras y bordes y el disulfuro de molibdeno p.a. mostraron un valor común de $\gamma_c \simeq 50 \text{ mJ/m}^2$ obtenido por mediciones de ángulo de contacto en líquidos puros de tensión superficial menor a la del agua.
2. La idea de correlacionar la hidrofobicidad con el tamaño de partícula, a través del valor de γ_c , reveló que este parámetro no es suficientemente sensible para dicho propósito.
3. Un tratamiento más elaborado de los datos de mojamiento, usando los modelos bien conocidos en la literatura, permitió determinar las componentes de la energía libre superficial de la molibdenita. Así, el γ_S^d varía en el rango de 41,7 a 48,5 mJ/m² (modelo de Wu); 43,8 a 52,8 mJ/m² (modelo de Dann) y 48,9 a 63,7 mJ/m² (modelo de Fowkes). En cambio, el γ_S^p varía entre 0,75 y 9,7 mJ/m² (modelo de Wu) y entre 0 y 6,21 mJ/m² (modelo de Dann).

Esto permite concluir que la molibdenita debe su hidrofobicidad a la alta componente de dispersión de su energía libre superficial. Además, la pérdida de hidrofobicidad asociada a sitios bordes o a partículas muy finas se debería al aumento de la componente polar γ_S^p .

4. Un análisis complementario de los modelos permitió concluir que la pendiente de algunos de ellos, es un parámetro que se correlaciona muy bien con la hidrofobicidad relativa de las muestras. En el presente trabajo se elaboró una interpretación termodinámica de la pendiente del modelo de Zisman que le da un sentido teórico bien definido a esta observación y valida plenamente el uso de dicha pendiente como criterio de hidrofobicidad relativa para un *set* de muestras.

5. La mayoría de las técnicas experimentales para medir el γ_s alternativas al ángulo de contacto, tales como el método de Hornsby-Leja, microflotación en soluciones metanol-agua e inmersión en soluciones acualcohólicas, fracasaron en precisar un valor bien definido debido a la existencia de una conducta heterogénea.

En el presente trabajo se propone una nueva técnica de hundimiento cuantificado, que permite definir un índice de anisotropía de mojamiento, cuya utilidad en minerales es de alto valor.

6. De todo lo anterior, se puede concluir, que si bien es cierto que las partículas finas son más hidrofílicas, siguen siendo suficientemente hidrofóbicas como para determinar una conducta de flotabilidad natural. Por lo tanto, en un balance de probabilidades, se sugiere que el deterioro de la probabilidad termodinámica de flotación sería menor que el deterioro de la probabilidad hidrodinámica, debido a las dificultades de adhesión entre partículas finas y burbujas de gran tamaño.

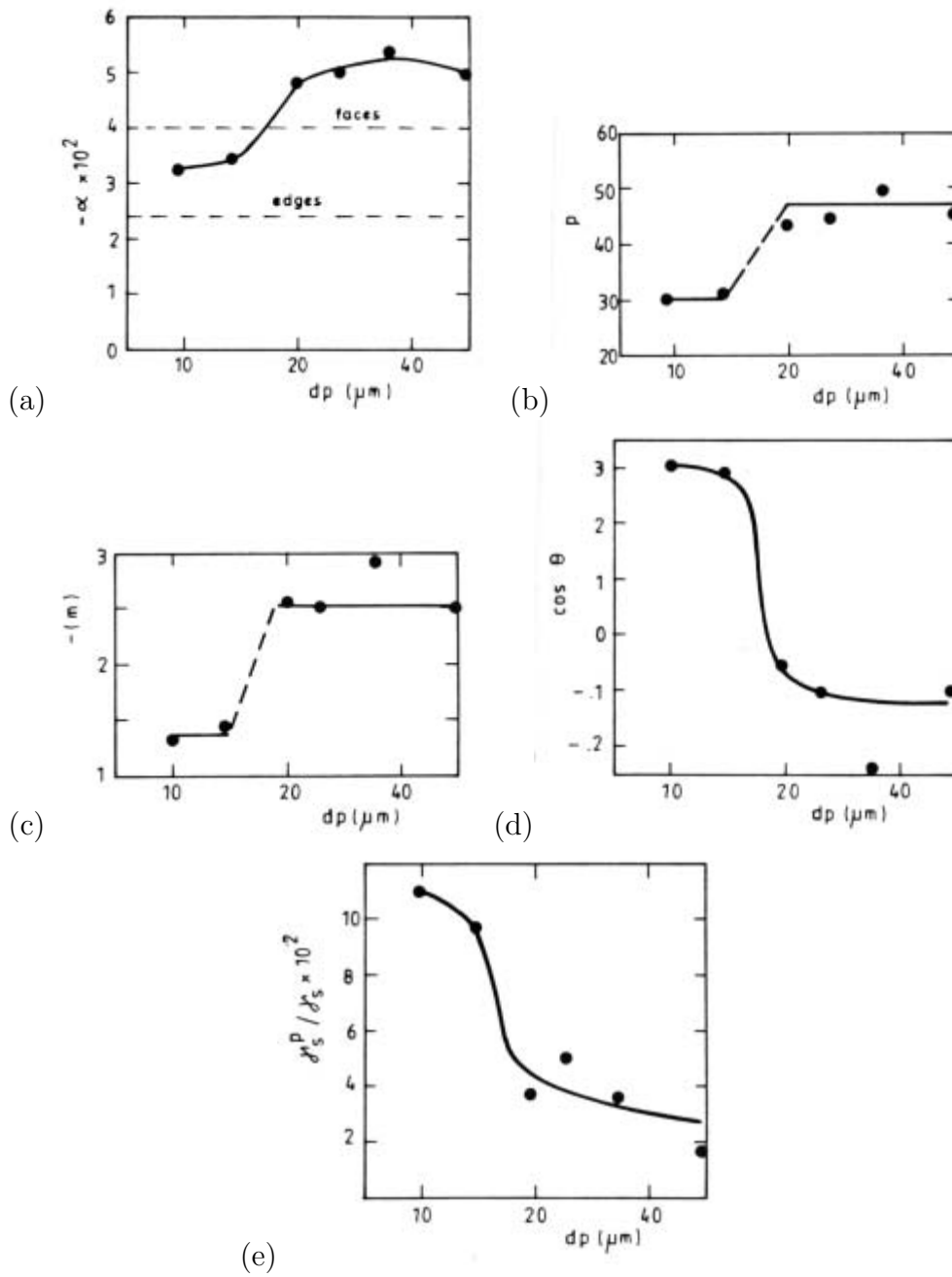


Figura 6.1: Pendientes de los distintos modelos como función del tamaño de partícula. (a) Pendiente de Zisman vs. tamaño de partícula. (b) Pendiente del modelo de Good vs. tamaño de partícula. (c) Pendiente del diagrama de mojamiento vs. tamaño de partícula. (d) $\cos \theta$ en agua vs. tamaño de partícula. (e) γ_S^p / γ_S (modelo de Wu) vs. tamaño de partícula.

Conclusions

1. Different granulometric fractions of mineral molibdenite, ‘faces’ crystals and ‘edges’ and Molybdenum Disulfure (analytic purity) showed the same value of $\gamma_c \simeq 50 \text{ mJ/m}^2$ obtained by measurements of contact angles of pure liquids with less surface tension than water.
2. The idea of correlating the hidrophobicity with the particle size by means of the value of γ_c revealed that this parameter is not enough sensitive to that purpose.
3. A more elaborated treatment of data, using well known models, allowed us to determine the components of surface free energy of Molibdenite. Thus γ_s^d varies in a range from 41,7 to 48,5 mJ/m^2 (Wu model); 43,8 to 52,8 mJ/m^2 (Dann model) and from 48,9 to 63,7 mJ/m^2 (Fowkes model). On the other hand, γ_s^p varies between 0,75 and 9,7 mJ/m^2 (Wu model) and between 0 and 6,21 mJ/m^2 (Dann model).

This allows us to conclude that Molibdenite is hydrophobic due to the big dispersion component of its surface free energy. Furthermore, the hydrophobicity loss associated to ‘edges’ sites or to very fine particles may be related to the enhancement of the polar component γ_s^p .

4. A complementary analysis of models allowed us to conclude that the slope of some of them is a parameter highly correlated to relative hydrophobicity of samples. In the present work we elaborated a thermodynamic interpretation of the slope in the Zisman model which gives a theoretical sense to this observation and plenty validates the use of this slope as a criteria of hydrofobicity of a set of samples.
5. Most of the experimental techniques to measure γ_s excepting contact angle methods, such as Hornsby-Leja method, microflotation in Metanol-water solutions and immersion, failed to precise a well defined value due to the existence of an heterogeneous behavior.

In the present work, we propose a new technique of quantified sink. It allows to define an anisotropy index of wetting which utility in mineral science is very valuable.

6. It is fact that most fine particles are most hydrophilic, but from the previous arguments, we conclude that they are sufficiently hydrophobic as to determine a natural floatability behavior. So we suggest that the loss of flotation thermodynamic probability would be smaller than the loss of hydrodynamic probability due to the difficulties of adhesion between fine particles and big bubbles.

Apéndice

A1. Medidas de ángulo de contacto

Hay varios métodos para medir el ángulo de contacto, como los de la gota o burbuja, ya sea por el método yacente o *pendiente*, el cilindro vertical por medidas tensiométricas, métodos capilares y el de la placa inclinada.

En general estos métodos son de medida directa del ángulo o mediante relaciones trigonométricas de medición de las formas que toman las burbujas [20].

Como en nuestro caso, cuando se quiere efectuar medidas de ángulo de contacto en granulometrías finas menores de $50\ \mu\text{m}$, la elección de los métodos a elegir están restringidos precisamente por esta característica.

En estas condiciones, las medidas de ángulo de contacto serán indirectas, debiéndoselas asociar, por ejemplo, a un tiempo de ascenso capilar [48] o a una dimensión geométrica. En este último caso se procede de esa manera, no sólo por la porosidad del material, sino que una gota en equilibrio con un sólido poroso llega a dimensiones tales en las que no se pueden excluir las fuerzas gravitacionales en un balance mecánico o energético.

El método elegido (Kossen-Heertes, 1965) [1] tiene como base teórica las ecuaciones de Young, Laplace y Padday.

Para llegar a la ecuación final del nombrado método se debe analizar:

1. La relación del $\cos\theta$ con la forma de una gota en contacto con una superficie lisa.

En este caso las energías puestas en juego serán las que definen $\cos\theta$ según Young y la energía potencial del sistema.

La forma de la gota en estudio será la de una especie de cilindro en el que las áreas laterales son mucho menores que el área de la base [49].

Aplicando balance de energía de desplazamientos virtuales, al incorporar un agregado infinitesimal de líquido, aquél será en condiciones de

equilibrio:

$$d(\text{Energía potencial}) = d(\text{Energía de fuerzas internas}) \quad (\text{A-1})$$

La energía potencial E_p está dada por:

$$E_p = \frac{1}{2}\rho Vhg \quad (\text{A-2})$$

donde V es el volumen de la gota, h es la altura de la gota, ρ es la densidad del líquido y g es la aceleración de la gravedad.

Dado que se observa que la altura h se mantiene constante queda entonces:

$$\frac{1}{2}\rho gh dV = \gamma_{LV} dA_{LV} + \gamma_{SL} dA_{SL} - \gamma_{SV} dA_{SL} \quad (\text{A-3})$$

siendo $dV = h dA$. En las condiciones descritas $dA = dA_{LV} = dA_{SL}$, donde los subíndices indican las interfaces.

Queda entonces:

$$\frac{1}{2}\rho gh^2 = \gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (\text{A-4})$$

Introduciendo la ecuación de Young se tendrá:

$$\cos \theta = 1 - Bh^2 \quad (\text{A-5})$$

donde $B = \frac{\rho g}{2\gamma_{LV}}$.

La fórmula (A-5) es la que se utiliza para medir ángulos de contacto sobre superficies lisas cuando la masa de la gota adquiere importancia y el $\cos \theta$ es de difícil medición directa [49].

2. La misma situación anterior en presencia de una superficie porosa.

En este segundo caso, el balance energético debe considerar la porosidad de la superficie ya que la medición se hará sobre una tableta comprimida.

El líquido que se pone en contacto con este tipo de superficie no formará una gota estable sino que será succionada por la pastilla. Cuando la superficie se satura con el líquido, formará una gota bien definida sobre la superficie en la que se puede medir la altura.

En caso de un sólido poroso la ecuación de Young tiene la forma ya conocida, pero los términos $(\gamma_{SV})_{\text{poroso}}$ y $(\gamma_{SL})_{\text{poroso}}$ serán:

$$(\gamma_{SV})_{\text{poroso}} = E_s \gamma_{LV} + (1 - E_s) \gamma_{SV} \quad (\text{A-6})$$

$$(\gamma_{SL})_{\text{poroso}} = (1 - E_s)\gamma_{SL} \quad (\text{A-7})$$

donde E_s es la porosidad superficial definida como la fracción de superficie mojada.

La ecuación de Young queda:

$$\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}(1 - E_s) = -E_s + \cos \theta' \quad (\text{A-8})$$

donde θ' es el ángulo de contacto aparente para el líquido sobre la superficie porosa.

Reemplazando el primer factor de (A-8):

$$\cos \theta' \times (1 - E_s) = -E_s + \cos \theta' \quad (\text{A-9})$$

Aplicando (A-5) para la superficie porosa:

$$\cos \theta' = 1 - Bh^2 \quad (\text{A-10})$$

Se obtiene:

$$\cos \theta = 1 - \frac{B}{1 - E_s} h^2 \quad (\text{A-11})$$

La relación entre E_s y E_v (porosidad volumétrica) será, según Kossen-Heertjes [1]:

$$1 - E_s = \frac{1 - \cos \theta}{\frac{1 - E_v}{3} + \frac{(1 - \cos \theta)^2}{2}} \quad (\text{A-12})$$

que reemplazando en (A-11) nos da la ecuación cuadrática:

$$\cos \theta = 1 - Bh^2 \frac{\frac{1 - E_v}{3} + \frac{(1 + \cos \theta)^2}{2}}{1 - \cos \theta} \quad (\text{A-13})$$

que resolviéndola se obtiene:

$$\cos \theta = 1 - \sqrt{\frac{Bh^2}{3(1 - E_v)(1 - Bh^2/2)}} \quad (\text{A-14})$$

si $Bh^2 < 0,1$ puede utilizarse:

$$\cos \theta = 1 - \sqrt{\frac{Bh^2}{3(1 - E_v)}} \quad (\text{A-15})$$

Es necesario remarcar la característica de h ó sea la altura de la gota. ésta es altura límite a que llega la gota luego de saturar a la superficie y transformar uno de los radios de curvatura en infinito.

Este método junto al del ascenso capilar son los más utilizados en la determinación de $\cos \theta$ de líquidos con polvos.

Bibliografía

- [1] Kossen and Heertjes. The determination of the contact angle for systems with a powder. *Chemical Engineering Science*, 20:593–599, 1965.
- [2] Dickinson and Pauling. The crystal structure of molybdenite. *Am. Chem. Soc.*, 45:1466–1470, 1923.
- [3] Hörl. Dislocations in molybdenite. *Journal of Applied Physics*, 36(1):253–261.
- [4] Gillet. Etude des defaults cristallins par les moirés sur de cristaux d'or et de molybdénite. *Bull. Soc. Frans. Miner. Crist.*, pages 245–249, 1960.
- [5] Gaudin. *Flotation*. Mc Graw-Hill, New York, 1957.
- [6] Wie Chander and Fuerstenau. *Advances in interfacial phenomena of particulate/solution/gas systems. Applications to flotation research*, volume 71 of *AICHE symposium series*, chapter On the native flotability and surface properties of naturally hydrophobic solids, pages 183–188. 1975.
- [7] Chander and D.W. Fuerstenau. On the natural flotability of molybdenite. *Transaction AIME*, 252:62–69, 1972.
- [8] Hansen Arbiter, Fujii and Raja. *Advances in interfacial phenomena of particulate/solution/gas systems. Applications to flotation research*, volume 71 of *AICHE symposium series*, chapter Advance in chemistry science. Contact angle wettability and adhesion, pages 176–182. 1975.
- [9] Trahar-Warren. The floatability of very fine particles. a review. *Int. Journal of Min. Processing*, 3:103–131, 1976.
- [10] Garshva-Goldfarb. Estudios sobre mojabilidad de algunas especies minerales. Master's thesis, Facultad de Química y Farmacia, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 1970.

- [11] Parekh-Aplan. *Recent Developments in Separation of Colloidal and Interface Science*, chapter The critical surface tension of wetting of coal, pages 107–113. CRC Press, 1978.
- [12] Hornsby and Leja. Critical surface tension and the selective separation of inherently hydrophobic solids. *Colloids and Surfaces*, 1:425–429.
- [13] Kahoma-Yarar. *Chemistry and uses of molybdenum, Proc. IV Int. Conference, Climax, Ann Arbor, Michigan*, chapter Correlation of the critical surface tension of wetting and the non stoichiometric composition of molybdenum sulfide, pages 117–122. 1982.
- [14] Zisman. *Advance in chemistry science. Contact angle wettability and adhesion*, chapter Relations of equilibrium contact angle to liquid and solid constitution, pages 1–51. 1963.
- [15] R. Good. Thermodynamic derivation of wenzel's modification of Young's equation for contact angles, together with a theory of hysteresis. *J. Phys. Chem.*, 74:5044–5045, 1951.
- [16] F. Fowkes. *Advance in chemistry science. Contact angle wettability and adhesion*, chapter Dispersion forces contributions to surface and interfacial tensions, pages 99–111. 1963.
- [17] Laskowski-Kitchener. The hydrophilic-hydrophobic transition on silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29(4):670–679, 1968.
- [18] R. Good. Spreading pressure and contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 52(2):308–313, 1977.
- [19] P. Hiemenz. *Principles of colloid and surface chemistry*. Marcel Dekker Inc., New York and Bassel, 1977.
- [20] Padday. *Surface and Colloid Science*, chapter Surface tension Part I. The theory of surface tension, page 1. Wiley Interscience, 1969.
- [21] Finch and Smith. Contact angle and wetting. *Minerals Sci. Engng.*, 11:36–63, 1979.
- [22] Johnson and Dettre. *Surface and Colloid Science*, volume 2, chapter Wettability and contact angles, page 85. Wiley Interscience, 1969.
- [23] R. Good. Surface free energy of solids and liquids thermodynamics molecular forces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 59(3):398–419, 1977.

- [24] Fowkes. Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*, 56(12):40–52, 1964.
- [25] Girifalco-Good. A theory for the estimation of surface and interfacial energies i. derivation and application to interfacial tension. *J. Phys. Chem.*, 61:904–909, 1957.
- [26] Tsutsumi Schultz and Donnet. Surface properties of high energy solids. I. Determination of the dispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to water and n-alkanes. *Journal of Colloids and Interface Science*, 59(2):277–282, 1977.
- [27] Dann. Forces involved in the adhesive process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 32(2):302–331, 1974.
- [28] Fowkes and Harkins. The state of monolayers adsorbed at the interface solid-aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 62:3377–3386, 1940.
- [29] Gray. Contact angles of mercury on low-energy solids. *Nature*, 209:608–609, 1956.
- [30] Schonhorn. Surface free energy of polymers. *J. Phys. Chemistry*, 69(3):1084–1085, 1965.
- [31] Bernett and Zisman. Wetting of low energy solids by aqueous solutions of highly fluorinated acids and salts. *J. Phys. Chem.*, 63:1911–1916, 1959.
- [32] Kelebek and G. Smith. Selective flotation of inherently hydrophobic minerals by controlling the air/solution interfacial tension. *International Journal of Mineral Processing*, 14:275–289, 1985.
- [33] I. Morcos. Contact angle studies of some low energy polymer surfaces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 68:1190–1199, 1972.
- [34] Ottewill and Vicent. Colloids and surface chemistry of polymer latices. part i. adsorption and wetting behaviour of n-alkanols. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 68:1533–1543, 1972.
- [35] Parekh-Aplan. Wetting properties of minerals coated with surfactants. *Proceedings of the Chemical Institute of Canada, Flocculation and Dispersion Symposium, Toronto*, pages 21–35, November 1974.
- [36] Fowkes. Predicting attractive forces at interfaces. pages 154–167, 1965.

- [37] R. Good. *Advance in chemistry science. Contact angle wettability and adhesion*, chapter Theory of estimation of surface and interfacial energies VI. Surface energies of some fluoro carbons surfaces from contact angle measurements, pages 74–87. 1963.
- [38] Lucassen-Reynders. Contact angles and adsorption on solids. *J. Phys. Chem.*, 67:969–972, 1963.
- [39] Hope Neumann, R. Good and Sejpal. An equation of state approach to determine surface tension of low energy solids from contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 49(2):291–304, 1974.
- [40] E. Shimmi and Goddard. Wettability of some low energy surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 48(2):242–255, 1974.
- [41] Mackenzie. Interactions between oil drops and mineral surfaces. *Transactions AIME*, 247:202–208.
- [42] Tsigdinos. *Properties of molybdenum disulfide*. Number Chd-17 in Chemical DATAS Series of Climax Molybdenum Company bulletin. 1978.
- [43] Chander. *Advances in interfacial phenomena of paraticulate/solution/gas systems. Applications to flotation reseearch*, volume 71 of *AICHE symposium series*, chapter General discussion of papers on the flotation chemistry of sulfides and hydrophobic solids, pages 189–191. 1975.
- [44] Neumann and R. Good. Thermodynamics of contact angles i. heterogeneous solid surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 38(2):342–358, 1972.
- [45] B. Yarar. Gamma flotation. a new approach to flotation using liquid-vapor surface tension control. *Proc. II Congreso Latinoamericano de Flotación*, pages C2.1–C2.35, 1985.
- [46] Bargemann and Van Voorst Vader. Effect of surfactants on contact angle at non polar solids. *Journal of colloid and interface science*, 42(3):467–472, 1973.
- [47] Finch and Smith. Bubble-solid attachment as a function of bubble surface tension. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 4(1):47–51, 1975.
- [48] M. Studebaker. The influence of ultimate composition upon the wettability of carbon blacks. *J. Phys. Chemistry*, 49(2):184–195, 1955.

- [49] Adam. *Advance in chemistry science. Contact angle wettability and adhesion*, chapter The chemical structure of solid surfaces as deduced from contact angles, pages 52–72. 1963.

Nomenclatura

A	Área
B	$\rho g / 2\mu_L$
B'	Parámetro asociado a las fuerzas de repulsión de Born (Ec. de Lennard-Jones)
C	Parámetro asociado a las fuerzas de Van der Waals (Ec. de Lennard-Jones)
C_{te}	Constante
C_1, C_2	Constantes de (4.11) y (4.12)
E	Energía interna
$1 - E_v$	Factor de empaquetamiento
E_s	Porosidad superficial de área mojada
F	Fuerzas de potencial Lennard-Jones
F_i	Porcentaje de material no hundido en la tensión superficial 'i'
F_{adh}	Fuerza o tensión de adhesión
G	Energía libre
H	Entalpía
I	Energía de ionización
J	índice de homogeneidad en (4.44)
K	Coefficiente de esparcimiento
M_{ab}	Constante de atracción de fases 'a' y 'b'
N	Constante en (1.72)
P	Presión
P_{adh}	Probabilidad de adhesión partícula-burbuja
P_{CH}	Probabilidad de choque
P_{es}	Probabilidad de estabilización
P_F	Probabilidad de flotación
R	Constante universal de los gases
R_∞	Recuperación en tiempo infinito
S	Entropía
T	Temperatura
V	Volumen molar
W	Trabajo
W_{adh}	Trabajo de adhesión

W_c	Trabajo de cohesión
g	Aceleración de la gravedad
f_i	Fracción de superficie
h	Altura de gota
h'	Constante de Planck
k	Constante de velocidad específica
k'	Constante de Boltzmann
m	Pendiente del modelo de Lucassen-Reynders
n	Número de moles
p	Pendiente del modelo de Girifalco-Good
q	Calor absorbido por el sistema
r	Distancia de interacción
r'	Factor de rugosidad
α	Pendiente de Zisman
α'	Constante de polarizabilidad
β	Parámetro de (4.12)
β_0	Parámetro de relación entre ϕ_{SL} y γ_{SL} en (1.119)
γ	Tensión superficial
γ^d	Componentes de dispersión (London)
γ^p	Componentes polares
γ_{SV}	Tensión interfacial sólido-vapor
γ_{SL}	Tensión interfacial sólido-líquido
γ_{LV}	Tensión interfacial líquido-vapor
γ_c	Tensión crítica de mojamiento total
γ_i	Tensión crítica de inmersión
Γ_i	Exceso superficial (adsorción)
Γ_{SV}	Adsorción en interfaz sólido-vapor
Γ_{LV}	Adsorción en interfaz líquido-vapor
Γ_{SL}	Adsorción en interfaz sólido-líquido
ΔW	Diferencia entre dos valores de la variable W
θ	Ángulo de contacto
θ'	Ángulo de contacto aparente
μ	Potencial químico
μ'	Momento dipolar
η	Parámetro de (4.11)
ν^0	Frecuencia principal de vibración electrónica
Π_e	Presión de equilibrio de adsorción en el sólido.
ρ	Densidad
ϕ	Parámetro de interacción (modelo de Girifalco-Good)
ω	Parámetro de relación entre ϕ_{SL} y γ_{SL} en (1.119)

