

1.3 Adsorción.

AGENTES TENSOACTIVOS. CLASIFICACION Y APLICACIONES.

Algunos materiales, como los ácidos grasos de cadena corta y alcoholes, son solubles en solventes como el agua y el aceite. La parte de hidrocarburo de la molécula es responsable de su solubilidad en el aceite, mientras que el grupo polar $-\text{COOH}$ o $-\text{OH}$ tiene afinidad suficiente al agua como para jalar una cadena no polar en la solución acuosa. Como resultado se tiene que si éstas moléculas están en una interfase aire-agua (o aceite-agua), son capaces de orientar sus

cabezas hidrofílicas en la fase acuosa y sus cadenas lipofílicas en la fase vapor o aceite, y por lo anterior se adsorben como una monocapa orientada (Fig. 14).

Esta adsorción en forma de capa monomolecular o monocapa se llama actividad superficial. Los materiales de superficie activa (o surfactantes) consisten de moléculas que contienen partes polares y no polares. El proceso descrito anteriormente es un proceso dinámico : existe un balance entre la tendencia a adsorberse y a mezclarse completamente debido al movimiento térmico de las moléculas. La tendencia de las moléculas de surfactante a empaquetarse en una interfase favorece la expansión de la interfase; esto debe balancear la tendencia de la interfase a contraerse bajo las fuerzas de tensión superficial.

Sustancias que modifican la tensión superficial del agua. Suelen ser sustancias que en su molécula cuentan con un grupo lipófilo y otro hidrófilo. Entre los tensoactivos se encuentran los jabones, detergentes, emulsionantes, dispersantes y humectantes, así como diversos grupos de antisépticos.

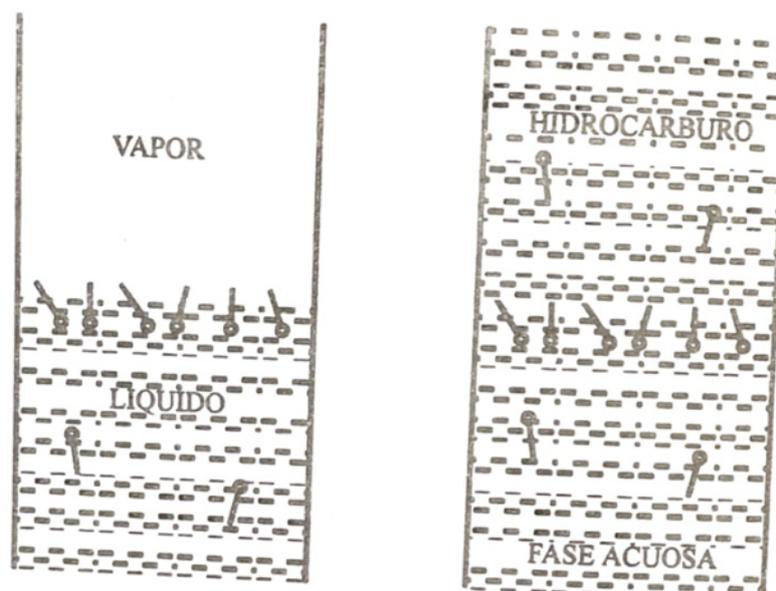


Figura 14

Clasificación de los tensoactivos [editar]

Según su estructura molecular [editar]

Las propiedades de los tensoactivos se obtienen a través de su estructura molecular. Los tensoactivos se componen de una parte **hidrófoba** o **hidrófuga** y un resto **hidrófilo**, o soluble en agua. Se dice que son **Moléculas anfifílicas**.

Tensoactivos	Grupo/s hidrófilo/s	
Tensoactivo no iónico	-OH (Alcoholes múltiples), -O- (Éter) o la combinación -O-CH ₂ -CH ₂ -OH (Ej. Alcohol graso etoxilado)	
Tensoactivo aniónico	-COO ⁻ (Carboxilato), -SO ₃ ⁻ (Sulfonato) o -OSO ₃ ⁻ (Sulfato)	
Tensoactivo catiónico	R ₄ N ⁺ (Amina cuaternaria)	
Tensoactivo anfótero	principalmente -COO ⁻ (Carboxilato) y R ₄ N ⁺ (Amina cuaternaria)	

Se clasifican de acuerdo con la carga que lleva la parte activa (o cabeza) de la molécula al ionizarse. Así, en los surfactantes aniónicos la carga es negativa como en el jabón ($C_{17}H_{35}CO_2^- Na^+$), en un catiónico la carga es positiva (como en $(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$), en un no-iónico no hay carga en la molécula (como en $C_{15}H_{31}(OC_2H_4)OH$) y, en un anfotérico, la solución se dá por la presencia de cargas positivas y negativas en la molécula (como en $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$).

La tabla III da algunos otros ejemplos.

ANIONICOS:

Dodecil sulfato de sodio

estearato de sodio

dodecanato de sodio

CATIONICOS

dodecil amina hidrocioruro

hexadeciltrimetil bromuro de amonio NO-

IONICOS

oxidós de polietileno

Span (éster de sorbitan Tween

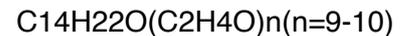
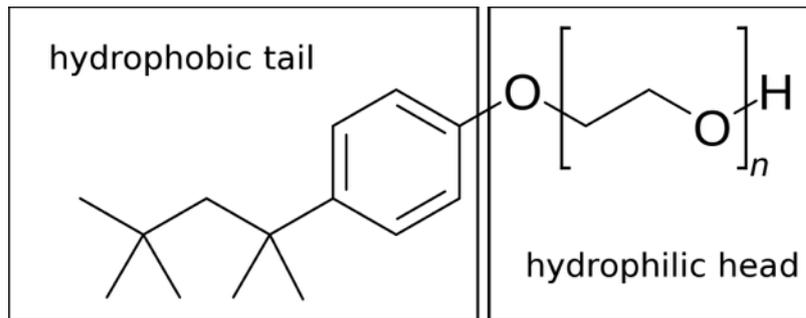
No iónicos

Estos surfactantes carecen en su cabeza de grupos disociables iónicos, representando el 45% de la producción industrial total. Su grupo hidrofílico (cabeza) presenta moléculas de alcohol, fenol, éter, éster o amida, que no se disocian en iones en solución acuosa.

Entre estos surfactantes están los siguientes:

-(Triton-X-100). Actúa como agente humectante y en recubrimientos.

-(Nonoxinol-9). Acción espermicida.



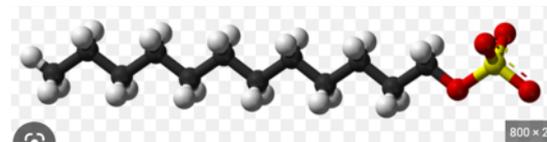
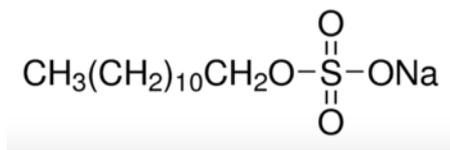
Aniónicos

Representan el 50% de la producción industrial de surfactantes. La cabeza hidrofílica posee grupos aniónicos como sulfonatos, fosfatos, sulfatos y carboxilatos, asociados a cationes como sodio o potasio. Entre los surfactantes de este grupo pueden nombrarse los siguientes:

-Sulfosuccinato dioctil sódico (Pentex 99). Se emplea como agente humectante, así como en recubrimientos y pasta dental.

-Sulfonatos lineales de alquilbenceno (Calsoft). Se utilizan como detergentes para ropa y vajillas.

-Lauril éter sulfato de sodio (Texapan). Se usa en champús y en productos para el baño.



1.2.4 CONDICIONES DE EQUILIBRIO EN LA FRONTERA DE DOS MEDIOS - ECUACION DE YOUNG.

Supongamos que se forma una gota de cierto líquido (2) en la superficie de otro líquido (1) (por ejemplo agua y aceite). ¿ en que condiciones se forma una gota y en cuáles una película delgada ?

Fijémonos en la Fig.(7), tendremos,

$F_{12} = \gamma_{12}dl$, fuerza entre los líquidos 1 y 2,

$F_{13} = \gamma_{13}dl$, fuerza entre el líquido 1 y el vapor,

$F_{23} = \gamma_{23}dl$, fuerza entre el líquido 2 y el vapor.

Por equilibrio de fuerzas, para que el líquido 2 esté en equilibrio es necesario que la suma de las proyecciones de las fuerzas sea nula, de donde obtenemos,

$$\gamma_{13} = \gamma_{23} \cos \theta_1 + \gamma_{12} \cos \theta_2$$

$$\gamma_{23} \sin \theta_1 - \gamma_{23} \sin \theta_2 = 0 \quad (23a)$$

y de éstas dos ecuaciones concluimos,

$$\gamma_{13}^2 = \gamma_2^2 + \gamma_{12}^2 + 2\gamma_{23}\gamma_{12} \cos \theta \quad (23b)$$

donde $\theta = \theta_1 + \theta_2$

Si $\cos \theta = 1$ (i.e. $\theta = 0$) tendremos que el líquido 2 se extiende en una capa delgada sobre la superficie del líquido 1, y en este caso se dice que L_1 está completamente mojado por el líquido 2 (L_2 moja a L_1).

Si consideramos en especial un líquido y un cuerpo sólido, de la ec. (23a) tendremos,

$$\gamma_{23} \cos \theta = \gamma_{13} - \gamma_{12}$$

Esto lo representamos en la Fig.(8). Si reescribimos la fórmula en términos de las fases L, V ó S, tenemos :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Donde las γ_{ij} se refieren a las tensiones interfaciales entre las diferentes fases. La ec. (24) es la famosa ecuación de Young (1805). Es necesario observar que si la superficie no es lisa, o no es químicamente heterogénea, es necesario poner términos de corrección. En efecto, las características de la superficie pueden causar histéresis en la medición del ángulo de contacto, como ya lo observamos antes.

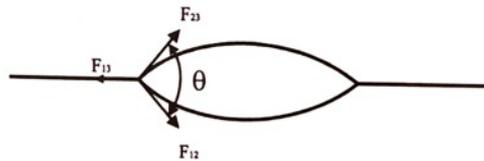


Figura 7a

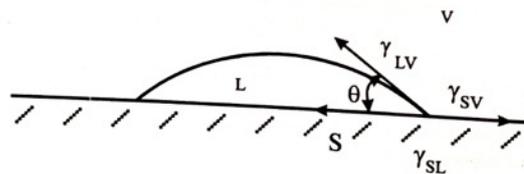


Figura 7b

1.2.7 ADHESION Y COHESION.

Consideremos una columna de líquido de sección transversal unitaria. Supongamos que es posible separar la columna en dos porciones. Calcularemos la energía requerida para cada proceso, suponiendo primero que el sistema consiste de un líquido puro, y enseguida analizemos que ocurre si tenemos dos capas inmiscibles.

En la primera situación (fig. 12a) el proceso consiste en producir - dos interfaces nuevas, cada una de ellas de sección transversal unitaria, como la original. En el proceso de separación tendremos,

$$\Delta G = 2\gamma_A = W_{AA} \quad (34)$$

le llamamos *Trabajo de Cohesión* y es el trabajo requerido para separar una columna de líquido A (mide la atracción entre las moléculas de las dos porciones separadas).

Consideremos ahora la segunda situación, i. e., la separación de dos capas inmiscibles (Fig. 12b). En este caso tendremos que la diferencia entre las energías libres inicial y después de separar las capas es,

$$\Delta G = W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (35)$$

que por definición es el llamado trabajo de Adhesión. La ec. (35) es la ecuación de *Dupre* y mide la atracción entre dos fases distintas.

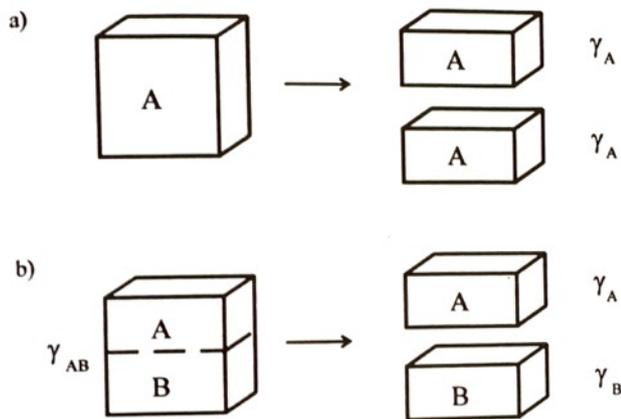


Figura 12

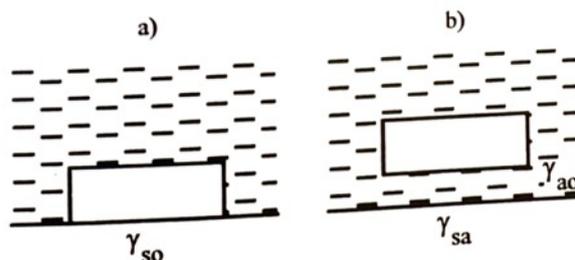


Figura 13

La diferencia entre el trabajo de adhesión y el de cohesión de dos sustancias define el coeficiente de recubrimiento de B en A:

$$S_{B/A} = W_{AB} - W_{BB} \quad (36)$$

Este coeficiente es útil para determinar si B cubre o no (moja) a A. En efecto, de las definiciones anteriores tenemos,

$$S_{B/A} = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}) \quad (37)$$

Por ejemplo si tenemos benceno en agua, $\gamma_{agua-aire} = 72.8 \text{ dinas/cm}$, $\gamma_{benceno-aire} = 28.9 \text{ dinas/cm}$, $\gamma_{benceno-agua} = 35.0 \text{ dinas/cm}$, entonces $S = 8.9$. Pero si el sistema está saturado, $\gamma_{a-a} = 62.4 \text{ dinas/cm}$ y $\gamma_{benceno-agua} = 28.8 \text{ dinas/cm}$, y en este caso $S = -1.4$, es decir, esta es una situación desfavorable para extenderse.

En los sólidos, el trabajo de adhesión sería el trabajo de fractura, es decir, el trabajo requerido para separar dos sólidos a lo largo de la interfase.

Fenómenos como remover grasas adheridas en superficies se explican en términos de cambios de las tensiones interfaciales. La detergencia se puede definir como la teoría y práctica de remover material extraño de superficies sólidas por métodos de la química de superficies (excluye el limpiado por medios mecánicos o abrasivos o por medios puramente químicos como disolver las impurezas). El jabón común es el detergente más conocido. Su acción puede explicarse esquemáticamente por la Fig.(13). Al inicio tenemos un sólido adherido a otro por las fuerzas de tensión superficial g (tensión entre el sólido y el objeto), Fig. (13a). Al aplicar el detergente se modifican las fuerzas de tensión superficial, Fig. (13b) y el cambio en energía libre superficial para que la partícula se desprenda es :

$$\Delta G = \gamma_{ao} + \gamma_{sa} - \gamma_{so}$$

donde γ_{ao} es la tensión entre el agua y el objeto y γ_{sa} la tensión entre el sólido y el agua. Enseguida veremos que sustancias son las que pueden reducir la fuerza de tensión superficial.

TABLE IV-2a
Spreading Coefficients at 20°C of Liquids on Water (erg/cm²)

Liquid B	$S_{B/A}$	Liquid B	$S_{B/A}$
Isoamyl alcohol	44.0	Nitrobenzene	3.8
<i>n</i> -Octyl alcohol	35.7	Hexane	3.4
Heptaldehyde	32.2	Heptane (30°C)	0.2
Oleic acid	24.6	Ethylene dibromide	-3.2
Ethyl nonanoate	20.9	<i>o</i> -Monobromotoluene	-3.3
<i>p</i> -Cymene	10.1	Carbon disulfide	-8.2
Benzene	8.8	Iodobenzene	-8.7
Toluene	6.8	Bromoform	-9.6
Isopentane	9.4	Methylene iodide	-26.5

TABLE IV-2b
Liquids on Mercury [9]

Liquid B	$S_{B/A}$	Liquid B	$S_{B/A}$
Ethyl iodide	135	Benzene	99
Oleic acid	122	Hexane	79
Carbon disulfide	108	Acetone	60
<i>n</i> -Octyl alcohol	102	Water	-3

La **ecuación de Dupré**: $\Delta G_{12}^A = -W_{12}^A = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2$,

que nos da la energía libre superficial entre dos materiales diferentes, aunque confirmada ampliamente por la experiencia, solo es válida cuando la interacción existente entre un material 1 y un material 2 del primero consigo mismo es de tipo dispersivo (no polar). Esto representa una restricción importante, puesto que tenemos que estimar la interacción interfacial completa, y no solo su **componente dispersiva**, utilizando parámetros individuales de fase en contacto.

