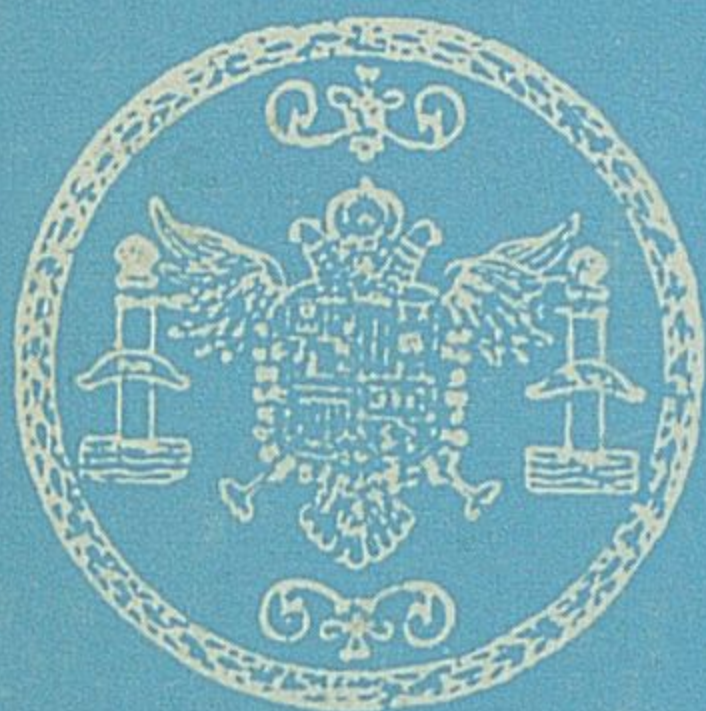


**Universidad de Granada**  
**Facultad de Ciencias**



**Sección de Físicas**

**Departamento de Termología**

T. 3-6

**Estudio de la adsorción de Tensioactivos iónicos  
en las interfases fluorita-disolución y  
aire-disolución**

**RAFAEL PEREA CARPIO**

**Tesis Doctoral**





Prov. J. 1-70

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS

DON ENRIQUE F. HITA VILLAVERDE, PROFESOR AGREGADO  
INTERINO Y SECRETARIO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS  
DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA,

Núm. 166

C E R T I F I C O: Que la presente Tesis  
Doctoral corresponde a la presenta  
da en esta Facultad por D. Rafael  
Perea Carpio que fue calificada -  
con Sobresaliente "cum laude", el  
día 25 de Junio de 1.981 por el -  
tribunal correspondiente que fue -  
aprobado en Junta de Facultad cele  
brada el día 22 de junio pasado, -  
siendo el título de la Tesis "Estu  
dio de la adsorción de tensio-acti  
vos iónicos en las interfases fluo  
rita-disolución y aire-disolución".

Y para que conste y surta los efectos  
correspondientes se extiende la presente certifi  
cación en Granada a seis de julio de mil novecien  
tos ochenta y uno con el visto bueno del Il<sup>mo</sup>.  
Sr. Decano de esta Facultad.

Vº. Bº  
EL DECANO,

E. Hita V.





R. 55. 215

T-3/6

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE TERMOLOGÍA

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE TENSIOACTIVOS IÓNICOS  
EN LAS INTERFASES  
FLUORITA-DISOLUCIÓN Y AIRE-DISOLUCIÓN

RAFAEL PEREA CARPIO

Tesis Doctoral

UNIVERSIDAD DE GRANADA

1981



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE TENSIOACTIVOS IÓNICOS  
EN LAS INTERFASES  
FLUORITA-DISOLUCION Y AIRE-DISOLUCION

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias  
Sección de Físicas

por

RAFAEL PEREA CARPIO

Realizada bajo la dirección de los Doctores: D. Gerardo Pardo Sánchez, D. Fernando González Caballero y D. José Morales Bruque, en la Sección de Físicas de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el 25 de Junio de 1981, en dicha Facultad, por el siguiente tribunal.

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. Gerardo Pardo Sánchez.  
Catedrático de Termología. Facultad de Ciencias  
Universidad de Granada

VOCALES: Prof. Dr. D. José Costa López  
Catedrático de Química Técnica. Facultad de Ciencias  
Químicas.  
Universidad Central de Barcelona

Prof. Dr. D. A. Fernando Tejerina García  
Catedrático de Termología  
Facultad de Ciencias  
Universidad de Valladolid

Prof. Dr. D. Claudio Gutiérrez de la Fé  
Investigador Científico.  
Instituto de Química Física "Rocasolano"  
C.S.I.C. Madrid

SECRETARIO Prof. Dr. D. Fernando González Caballero  
Agregado de Mecánica y Termología.  
Facultad de Ciencias  
Universidad de Granada

Obteniendo la calificación de  
SOBRESALIENTE " CUM LAUDE "

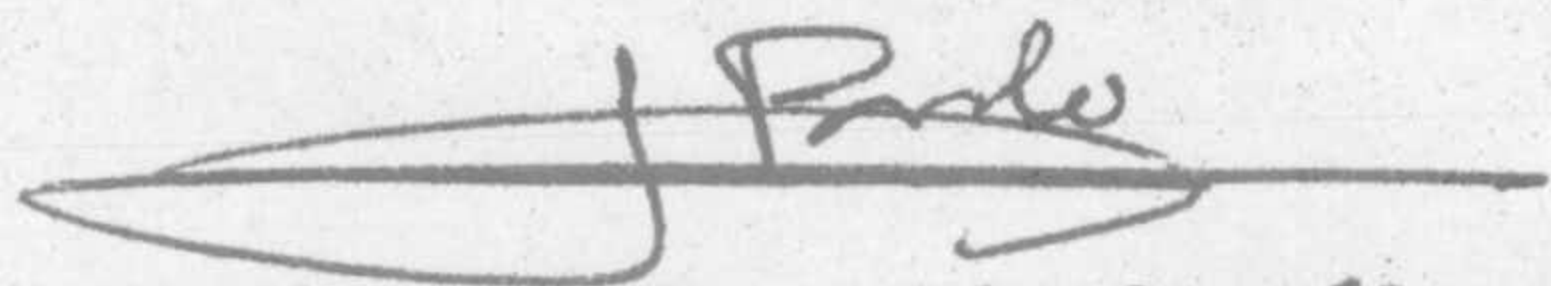


ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE TENSIOACTIVOS IÓNICOS  
EN LAS INTERFASES  
FLUORITA-DISOLUCIÓN Y AIRE-DISOLUCIÓN

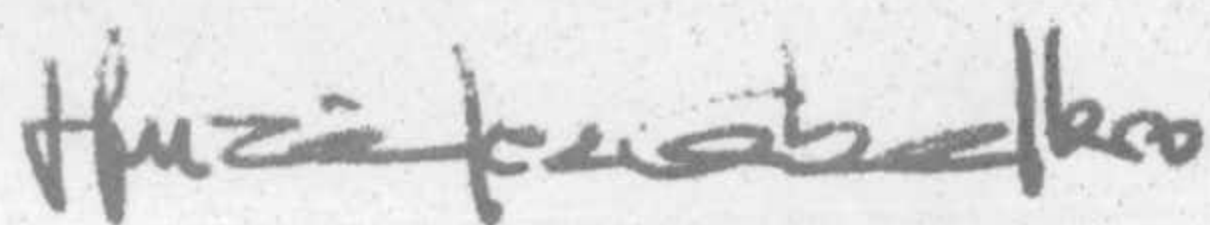
Visado en Granada a 5  
de Junio de 1981

DIRECTORES DE LA TESIS

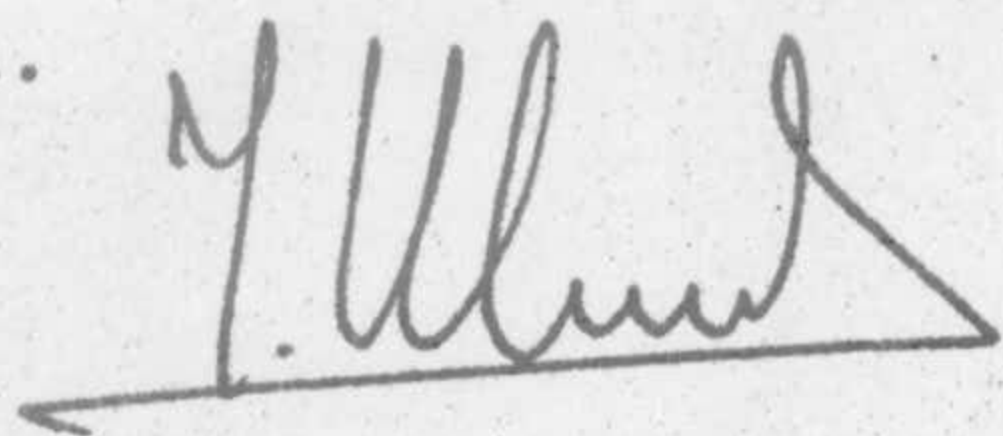
Prof.Dr.D.Gerardo Pardo Sánchez.  
Catedrático y Director del Depar-  
tamento de Termología.



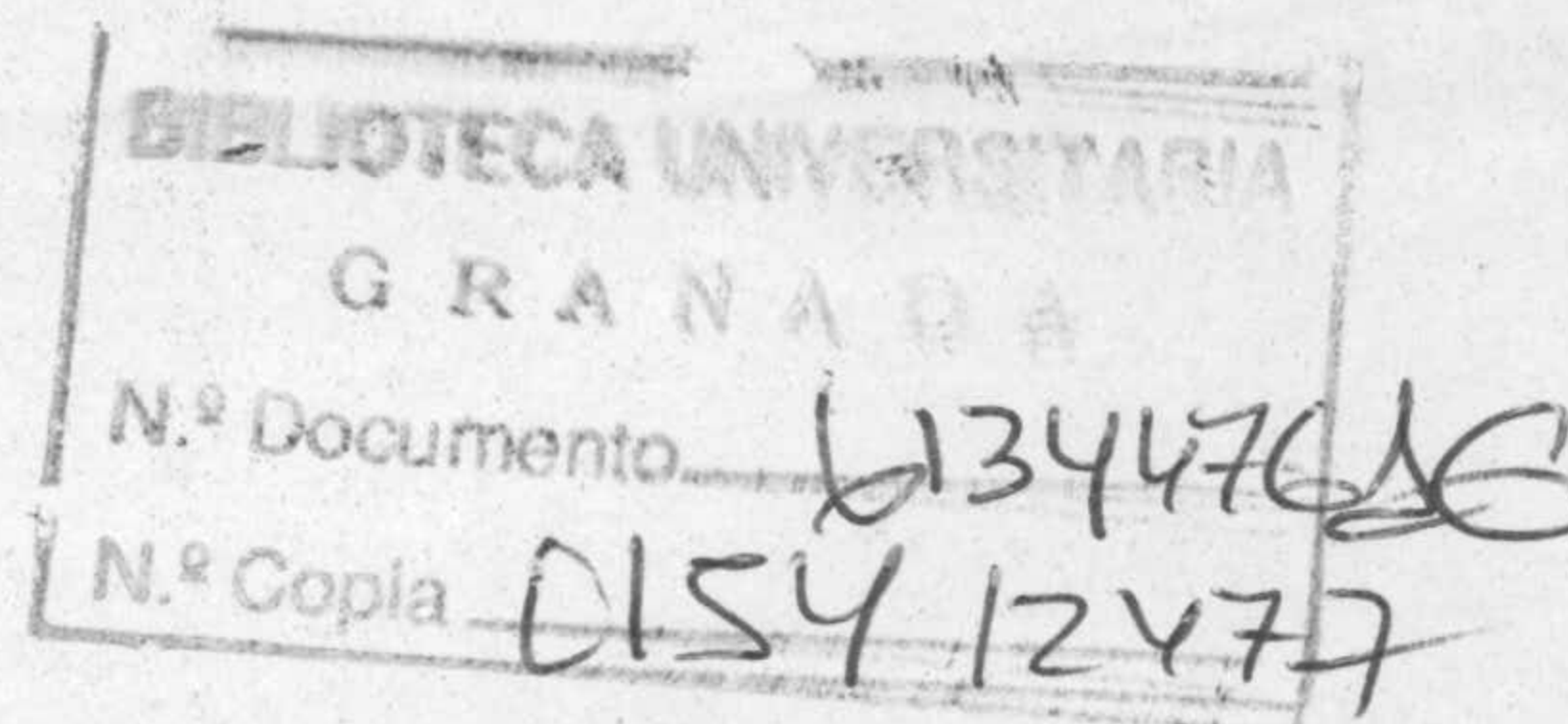
Prof.Dr.D.Fernando González Ca-  
ballero.Prof.Agregado de Mecáni-  
ca y Termología.



Dr.D.José Morales Bruque.  
Prof. Adjunto de Mecánica y Ter-  
mología.

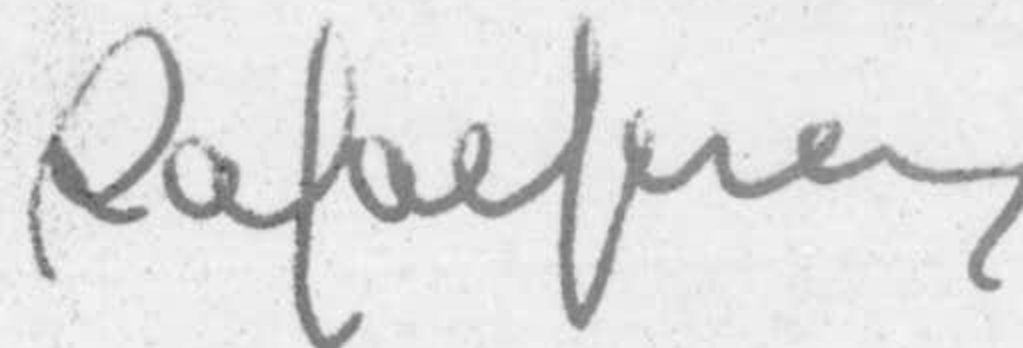


Facultad de Ciencias de la  
Universidad de Granada.



Memoria presentada para  
aspirar al Grado de DOCTOR  
EN CIENCIAS (SECCION FÍSICAS)

Granada, 5 de Junio de 1981



Rafael Perea Carpio.  
Licenciado en Ciencias.



Toda investigación necesita de un espíritu de equipo, por ello es agradable expresar aquí mi profundo sentimiento de gratitud a todas las personas que han participado, de una forma u otra, en la realización de esta Memoria.

Quiero expresar, ante todo, mi gratitud y reconocimiento al Profesor Pardo Sánchez, no sólo por la dirección de este trabajo, sino también por su constante apoyo y orientación en estos años de mi vida universitaria.

Al Profesor González Caballero, que me ha honrado con su amistad e interés por este tema de investigación, quiero expresar mi profundo agradecimiento; su experiencia y consejos me han guiado durante la realización y redacción de esta Memoria.

Quiero dejar constancia de un particular agradecimiento a D. José Morales Bruque por su amistosa y constructiva dirección, su constante disponibilidad ha hecho más fácil la realización de este trabajo.

A mi compañero de Departamento F. Javier de las Nieves agradezco su valiosa colaboración en la obtención de datos experimentales.

A la Dra. D<sup>a</sup>. Sagrario Mendioroz agradezco su colaboración en la determinación B.E.T. de la superficie específica de las muestras de fluorita.



A los Dres. Miguel Ortega y José Gordillo doy las gracias por la realización de los análisis de difracción de Rayos X de las muestras de fluorita.

A D<sup>a</sup>. M. Teresa Ortega quiero agradecer su inestimable colaboración en el mecanografiado del manuscrito.

A D. Miguel Cabrerizo Muñoz agradezco su valiosa colaboración en el diseño y construcción de la célula de medida, que ha permitido analizar las especies adsorbidas sobre la fluorita mediante espectroscopía infrarroja de ATR.



A mis padres

A María Teresa



## INDICE

I. INTRODUCCION	
I.1. Introduccion	1
I.2. Objeto	5
I.3. Planificación del trabajo	8
II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	
II.1. Materiales	10
II.1.1. Fluorita	10
II.1.1.1. Mineralogía	10
II.1.1.2. Propiedades	11
II.1.1.3. Origen y características de las muestras utilizadas	12
II.1.2. Reactivos químicos	14
II.1.3. Agentes tensioactivos	15
II.2. Métodos experimentales	20
II.2.1. Determinación del potencial zeta mediante medidas de potencial de flujo	20
II.2.2. Adsorción en la interfase sólido-líquido	24
II.2.2.1. Determinación de la concentración de equilibrio por colorimetría	26
II.2.2.2. Determinación de la concentración de equilibrio mediante espectrofotometría infrarroja	27
II.2.2.3. Calibrado de los métodos de análisis	29



II.2.2.3.1. Calibrado del método colorimétrico	29
II.2.2.3.2. Calibrado del método espectrofotométrico	32
II.2.2.4. Error en la determinación de la cantidad adsorbida	35
II.2.3. Adsorción en la interfase aire-disolución	37
II.2.3.1. Dispositivo experimental y método de medida	39
II.2.4. Flotación en célula de laboratorio	40
II.2.4.1. Dispositivo experimental y método de medida	41
II.2.5. Estudio de las especies adsorbidas mediante espectro fotometría infrarroja: dispositivo experimental	43
III. PROPIEDADES ELECTROKINETICAS	
III.1. La fluorita en disolución	48
III.1.1. Cinética de la disolución	49
III.2. Caracterización eléctrica de la interfase fluorita- disolución acuosa	53
III.2.1. Resultados experimentales	56
III.2.1.1. Determinación del punto de carga nula(PCN)	56
III.2.1.2. Efecto del pH sobre el potencial zeta en disoluciones de alquilsulfonato de sodio	58
III.2.1.3. Influencia de la concentración de surfactante sobre el potencial zeta	59
III.2.2. Discusión de los resultados	63



VI.3.2.2. Influencia del pH de la disolución	241
VI.3.2.3. Influencia de la temperatura de la disolución	241
VI.3.2.3.1. Cálculo de las variaciones de entropía, entalpía y energía interna asociadas con la formación de la interfase	246
VI.4. Discusión de los resultados	255
VII. APLICACION A LA FLOTACION DE LA FLUORITA	
VII.1. Introducción	274
VII.2. Ensayos de flotación con alquilsulfonatos de sodio	277
VII.2.1. Influencia del pH sobre la recuperación	277
VII.2.2. Influencia de la concentración de colector sobre la recuperación	278
VII.2.3. Discusión de los resultados	285
VII.3. Adsorción y condiciones de mínima flotación en el sistema fluorita-cloruro de alquilamonio	296
VII.3.1. Resultados experimentales	298
VII.3.2. Densidad de adsorción y potencial eléctrico en la interfase aire-disolución	305
VII.3.3. Energía de interacción entre dobles capas: mode <u>l</u> lo de Hogg	310
VII.3.4. Discusión de los resultados	313
VIII. CONCLUSIONES	319
IX. BIBLIOGRAFIA	



CAPITULO I  
INTRODUCCION



## I. INTRODUCCION

### I. 1. INTRODUCCION

El trabajo que se presenta en esta Memoria es un paso más en la línea de investigación que, sobre Física de Superficies, se lleva a cabo en el Departamento de Física Fundamental de esta Facultad. En dicha investigación se analizan los aspectos fundamentales de la adsorción de diversos agentes tensioactivos en las interfases sólido-líquido y gas-líquido. Estos procesos son de una gran importancia desde un punto de vista, tanto básico como tecnológico, abarcando campos y problemas tan diversos como los relacionados con la clarificación y purificación de medios líquidos, detergencia, flotación de minerales, corrosión, estabilización de dispersiones coloidales, lubricación, etc. En cualquier caso, el análisis científico de estos problemas, exige de la comprensión de los mecanismos fundamentales implicados en ellos, y ésto sólo es posible a través de los diversos medios que la físico-química de superficies nos suministra.

Se puede afirmar que, no obstante el impacto debido a la utilización masiva de agentes tensioactivos en diversas áreas de interés científico y tecnológico, aún no se han colmado las expectativas creadas a propósito de su potencial utilidad, pudiendo afirmarse que el interés por estos compuestos va a crecer, sin duda al-



guna, en los próximos años, debido a su utilización cada vez más intensa en dos campos importantes de la economía: la flotación de minerales y la recuperación terciaria del petróleo.

En lo que respecta al primero de ellos, objeto de nuestra investigación desde hace algunos años, hemos de decir que, tradicionalmente, las investigaciones llevadas a cabo para entender mejor los procesos de flotación, se han realizado con mucho empirismo. Sin embargo, las cada vez más exigentes normas de calidad y, sobre todo, el paulatino empobrecimiento de los recursos minerales, han hecho necesario potenciar la investigación básica en esta técnica, que es, con mucho, la más empleada en la concentración de menas minerales.

En este sentido, podemos decir, por ejemplo, que la casi totalidad de la producción mundial de cobre, plomo, zinc y plata se obtiene mediante la técnica de la flotación. Esta técnica denominada también "flotación por espumas", es una operación básica en la minería actual, mediante la cual se pueden separar los distintos componentes de una mezcla heterogénea de especies mineralógicas. Durante la operación coexisten, en todo momento y en contacto mutuo, tres fases: el sólido a flotar, una disolución acuosa de electrolitos, y un gas, usualmente aire. Las partículas que se van a separar se transportan hasta la superficie del líquido mediante las burbujas de aire y son retenidas durante un cierto tiempo en las espumas que se forman, con lo que se favorece su recuperación. La



fijación de la partícula sólida a la burbuja de aire depende, en gran parte, de la adsorción en la interfase sólido-líquido de ciertos reactivos químicos llamados colectores, que le dan a las partículas de mineral el carácter hidrófobo. La adsorción de estas sustancias, compuestas de una cabeza polar y una cadena alquílica, generalmente de más de ocho grupos  $\text{CH}_2$ , puede ser modificada por la adición de reactivos apropiados que impiden o facilitan la fijación de las moléculas o iones colectores: es el fenómeno de la activación o de la depresión.

Es evidente que la interpretación de un fenómeno tan complejo exige un estudio de las propiedades físicas de la superficie y fisicoquímicas de las distintas interfases, así como establecer cual es el efecto debido a la modificación de las variables que afectan a dicho fenómeno. Todo el proceso está, en definitiva, condicionado a la adsorción selectiva del colector sobre la superficie del mineral útil y de ahí la importancia que tiene el estudio termodinámico de la interfase sólido-líquido, en cuanto que permite un mayor conocimiento de la estructura y propiedades de dicha interfase. Por otra parte, una partícula mineral se liga a una burbuja de gas, y flota, si el cambio en la entalpía libre favorece la sustitución de una interfase sólido-líquido por una sólido-gas. Como los cambios en las propiedades termodinámicas del sistema, son accesibles a la determinación experimental, el conocimiento de la cuantía de los mismos nos permite analizar de forma adecuada el mecanismo



mediante el cual el sólido flota.

Por otra parte, aunque es bien sabido que el proceso de flotación implica la coexistencia de las interfases sólido-líquido y líquido-gas, generalmente se ha puesto mayor énfasis en el estudio de la adsorción en la primera de estas interfases, olvidando, por ello, el importante papel que juega la adsorción en la interfase líquido-gas. En este sentido, Somasundaran (1968) ha demostrado que, para el sistema cuarzo-amina, la densidad de adsorción en la interfase líquido-gas es varias veces mayor que en la interfase sólido-líquido. Igualmente, otros autores (Leja y Schulman, 1954; Leja, 1957; Derjaguin y Dukhin, 1961) han sugerido que el colector adsorbido sobre la superficie de la burbuja de gas puede modificar la resistencia de ésta a la ruptura, puede emigrar a la superficie de la partícula de mineral, y por tanto aumentar la hidrofobicidad de la misma, así como también puede comunicar un potencial eléctrico a la burbuja.

Se puede esperar, por tanto, que en muchos procesos de flotación, la interfase líquido-gas posea una carga neta de signo opuesto a la de la interfase sólido-líquido, y como consecuencia, que exista una interacción de estas dos dobles capas eléctricas, dando lugar a una fuerza de atracción de largo alcance que modificaría la cinética de la flotación.

Poner de manifiesto la importancia que la adsorción del



agente tensioactivo en la interfase aire-disolución tiene en el proceso de la flotación, ha sido otro de los aspectos fundamentales que animan a este trabajo.

## *I. 2. OBJETO*

El objetivo general del trabajo que se presenta en esta Memoria es el estudio del proceso de adsorción de agentes tensioactivos iónicos en las interfases fluorita-disolución y aire-disolución. Con ello pretendemos contribuir al conocimiento del mecanismo de adsorción existente en este tipo de sistemas.

Fundamentalmente, han sido dos las razones que nos han movido para elegir la fluorita como sistema mineral adsorbente. Por un lado, está su interés desde el punto de vista económico. En este sentido, no debemos olvidar que la fluorita, como principal fuente de fluor, está ligada al rápido desarrollo de los productos fluorados (FH, polímeros fluorados, teflones, fluorocarbonos, etc.), empleándose además en la industria óptica, en metalurgia y en la fabricación de vidrio. La segunda razón es la abundancia de yacimientos de este mineral en nuestra región, muchos de los cuales se encuentran actualmente sub-explotados.



En cuanto a los agentes tensioactivos, se han empleado los cloruros de n-alquilamonio y los n-alquilsulfonatos de sodio. La elección de este tipo de colectores está justificada no sólo por el interés creciente que presentan en la industria de concentrados de minerales, sino porque sus propiedades fisicoquímicas superficiales han sido poco investigadas.

Puesto que trabajamos con surfactantes iónicos en medio acuoso, la existencia de una carga superficial sobre la fluorita es de gran importancia para la interpretación de los fenómenos implicados en los procesos de la adsorción y de la flotación. La caracterización eléctrica de la superficie de la fluorita ha sido por ello uno de los primeros objetivos que se han planteado.

Por otra parte, la existencia de resultados contradictorios, que no han permitido hasta ahora establecer criterios definidos sobre el mecanismo de interacción entre los colectores del tipo alquilsulfato o sulfonato y los minerales "ligeramente solubles" (Schulman y Smith, 1953; Cumming y Schulman, 1959; Mukai y col, 1959; Choi, 1963; Somasundaran y Agar, 1972; Shergold, 1972), como es el caso de la fluorita, nos ha animado a contribuir con nuevas experiencias a la clarificación del mecanismo de adsorción implicado en este tipo de sistemas.

En cuanto a la técnica espectroscópica utilizada para la caracterización de las especies adsorbidas sobre la superficie de



la fluorita, nos preocupó desde un principio, que no se alterase la fase adsorbida durante la preparación de la muestra para su examen. Después de numerosas consideraciones se llegó a la conclusión de que la espectroscopía por ATR era la técnica idónea para obtener nuestro objetivo, cuya consecución ha hecho necesario diseñar y construir una célula que permite examinar el mineral proveniente directamente de las células de flotación y adsorción sin ser sometido a manipulación alguna.

Otro de los objetivos del presente trabajo es estudiar la eficacia de los colectores en el proceso de flotación, así como la influencia de distintos parámetros (pH, concentración de colector, longitud de la cadena hidrocarbonada) en dicho proceso.

Finalmente, digamos que hemos puesto de manifiesto la existencia de una densidad de carga relativamente grande en la interfase aire-disolución, así como la relación existente entre la flotación y la adsorción, tanto en la interfase sólido-líquido como en la líquido-gas, aspectos estos que permiten dar una interpretación global, en términos cuantitativos, del proceso de flotación de fluorita mediante los compuestos ensayados.



### *I. 3. PLANIFICACION DEL TRABAJO*

Con objeto de darle una mayor coherencia a la exposición de esta Memoria, hemos preferido presentar agrupadamente todo lo relacionado con un mismo tema, es decir, presentar los fundamentos teóricos de cada investigación, los resultados obtenidos y la interpretación de los mismos, dejando para el capítulo VIII el resumen de las principales conclusiones que se derivan de todo este trabajo.

La presente Memoria se ha dividido en nueve capítulos, en los que se exponen sistemáticamente las distintas etapas de nuestra investigación.

En el capítulo II se describen con detalle los materiales y métodos experimentales que se han utilizado. Con la puesta a punto de estos últimos se ha perseguido conseguir el máximo de información y una buena reproducibilidad.

En el capítulo III nuestra atención se ha centrado en la caracterización eléctrica de la interfase fluorita-disolución mediante la determinación del potencial zeta, y el análisis de las variables que lo modifican.

En el cuarto capítulo hemos estudiado la interfase sólido-líquido, centrándonos fundamentalmente en la obtención de isotermas de adsorción y en su interpretación, basada en el cálculo de



las magnitudes termodinámicas asociadas con dicho proceso.

La caracterización de las especies adsorbidas, haciendo uso de la técnica de espectroscopía infrarroja de ATR, es el tema que queda reflejado en el capítulo V de la presente Memoria.

En el capítulo VI se presenta el estudio termodinámico de la adsorción de los surfactantes en la interfase aire-disolución, y se discuten, así mismo, algunas de las ecuaciones de estado que se han propuesto en la literatura para describir a la monocapa que estos compuestos forman en dicha interfase.

Por último, en el capítulo VII se estudia la influencia que sobre la flotación de la fluorita tienen los parámetros que la afectan, como la concentración de surfactante, el pH de la disolución o la longitud de la cadena alquílica del colector, relacionándose, así mismo, la flotación con la adsorción de los tensioactivos en las interfases sólido-líquido y aire-líquido.



CAPITULO II

MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES



## II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

### II. 1. MATERIALES

#### II. 1.1. FLUORITA

##### II. 1.1.1. Mineralogía

Desde el punto de vista mineralógico, la fluorita ( $F_2Ca$ ) cristaliza en la clase holoédrica del sistema cúbico, formando una red de tipo especial (grupo espacial:  $Fm3m$ ) y frecuentemente en cristales perfectos.

Los iones  $Ca^{2+}$  están localizados en los vértices y en los centros de las caras de la celda unidad, mientras que los iones  $F^-$  ocupan el centro de cada uno de los ocho cubos en que podemos dividir el formado por los iones  $Ca^{2+}$ . Cada ión  $Ca^{2+}$  está, por tanto, coordinado con ocho iones  $F^-$ , cada uno de los cuales está a su vez con cuatro iones  $Ca^{2+}$ . Esta estructura, en definitiva, se caracteriza por un índice de coordinación 8:4.

La forma cristalina de la fluorita posibilita que durante el proceso de molido se obtenga una gran cantidad de superficies de exfoliación (111). Estas caras, que se producen entre dos capas de iones  $F^-$ , tienen mayor posibilidad de aparecer en la molienda debido a que la distancia entre dos capas sucesivas de iones  $F^-$  es 1,573 Å, mientras que la distancia entre una capa de iones  $F^-$  y otra



de iones  $\text{Ca}^{2+}$  es únicamente de 0,788 Å.

Consecuentemente, los iones  $\text{F}^-$  ligados a la superficie del cristal serán los predominantes en la superficie de la fluorita, después de su molienda (Blazy y col, 1964b; Bahr y col, 1968b).

La energía superficial es, por otra parte, dependiente del plano de exfoliación considerado; en el caso de la fluorita, y para las caras (111) y (110) es de 543 y 1082  $\text{erg/cm}^2$ , respectivamente (Benson y Claxton, 1963). Cualquier perturbación en el modelo periódico de la red cristalina debida a la presencia de defectos o impurezas provocará una variación en la energía superficial y ésta es la gran importancia que para la comprensión de fenómenos tales como la adsorción de agentes tensioactivos, tiene el profundo conocimiento de la estructura superficial del adsorbente.

Desde un punto de vista paragenético, la fluorita está asociada a menudo al cuarzo, a la baritina y a diversos carbonatos (calcita, dolomita, y también magnesita). Se puede presentar en filones termales de baja y alta temperatura y raras veces como componente normal de las rocas eruptivas ácidas.

### II. 1.1.2. *Propiedades*

La fluorita es un mineral no excesivamente duro (grado de dureza 4 en la escala de Mohs); tiene una densidad de 3,18  $\text{g/cm}^3$  a 25 °C y los puntos de fusión y ebullición son 1423 y 2500 °C, res-



pectivamente. Su índice de refracción está comprendido en el rango de 1,433-1,435.

Puede presentarse en una amplia gama de coloraciones: azul, violeta, blanco, incoloro, amarillo y verde, sin que estén perfectamente determinadas las causas que motivan estas tonalidades.

Por último, cabe señalar, que la solubilidad de este mineral es muy pequeña, aunque no despreciable, 0,0016 g/100 cm<sup>3</sup> de agua (Handbook of Chemistry and Physics, 57 edición).

### *II. 1.1.3. Origen y características de las muestras utilizadas*

La fluorita utilizada en este trabajo es de origen filoniano y procede de la Cardenchoza de Fuenteovejuna (Córdoba). Los cristales, muy bien formados y con una ligera tonalidad violácea, fueron separados a mano del cuarzo que le acompañaba a fin de trabajar con la especie mineral pura. Los análisis de difracción de rayos X, realizados sobre muestras de fluorita de tamaño de aproximadamente 1µm y con radiación CuKα, indican que nuestro mineral es de una pureza muy elevada, ya que prácticamente sólo se han obtenido los picos característicos del compuesto F<sub>2</sub>Ca, apareciendo únicamente como impurezas minoritarias la moscovita y la clorita. La riqueza de nuestra fluorita es, pues, muy cercana al 100%.

Con objeto de disponer de los distintos tamaños necesarios para la presente investigación, los cristales fueron molidos a mano en un mortero de hierro, siendo tamizados después con ayuda de un vi-



brador y un equipo de tamices, recogién dose las fracciones 150-200  $\mu\text{m}$ , 40-80  $\mu\text{m}$ , 20-40  $\mu\text{m}$  y <20  $\mu\text{m}$ .

Una vez separados los distintos tamaños, el mineral se pasó varias veces entre los polos de un electroimán al objeto de eliminar las limaduras de hierro originadas durante la molturación de la fluorita. Posteriormente se lavó repetidas veces con agua desionizada hasta que la conductividad del agua de lavado era constante; por último y con objeto de evitar posibles alteraciones en la energía superficial del mineral (Carta y col, 1970; 1973), se dejó secar a temperatura ambiente, quedando listo para ser utilizado.

Debido a la solubilidad de la fluorita en disolución acuosa, se produce un redondeamiento de la aristas de los cristales (Brucke, 1977) y como consecuencia de ello, una disminución en el valor de la superficie específica. Por ello, la determinación de ésta se ha realizado sobre muestras previamente acondicionadas durante 48 horas en agua desionizada y hervida.

Las fracciones 40-80  $\mu\text{m}$  y 20-40  $\mu\text{m}$ , utilizadas en la construcción de las isotermas de adsorción, tienen una superficie específica, obtenida mediante B.E.T. con Kriptón, de 0,101 y 0,319  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente. La fracción de 150-200  $\mu\text{m}$  se ha utilizado en los ensayos electrocinéticos y de flotación, mientras que la <20  $\mu\text{m}$  se ha empleado en el estudio de las especies adsorbidas mediante espectrofotometría infrarroja; en todos los casos las muestras se guardaron en seco hasta su utilización. En los ensayos realizados con colectores de tipo catiónico (cloruros de alquilamonio) se ha utiliza-



do una muestra de fluorita, cuyas características han sido descritas por Bruque (1977).

Finalmente, para la caracterización del tipo de interacción entre colector y adsorbente, se ha utilizado como tal un prisma de fluorita de dimensiones 4,1 x 41,2 x 19,3 mm, empleándolo como ventana en la célula de líquidos del espectrofotómetro de infrarrojo. Fue suministrado por la Spectroscopic Accessory Co., Orpington (England).

## II. 1.2. REACTIVOS QUIMICOS

El agua que se ha utilizado en la preparación de las distintas disoluciones fue sometida a un proceso de desionización haciéndola pasar a través de un desmineralizador "Seta" del tipo D/4000; de esta forma su conductividad específica era siempre inferior a  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , con un pH próximo a 6,0.

Todos los reactivos químicos utilizados en este trabajo son de alto grado de pureza, calidad "reactivo análisis", y han sido suministrados por la casa Merck.

Para el ajuste del pH se han empleado disoluciones de ClH y NaOH de distintas concentraciones. Para el control de la fuerza iónica se ha utilizado una disolución 0,1 N de ClNa.

El calibrado del pHmetro se ha efectuado por medio de disoluciones tampón suministradas por Radiometer (Copenhague).

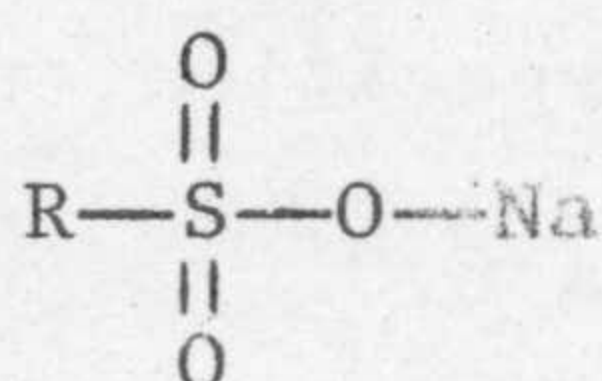


### II. 1.3. AGENTES TENSIOACTIVOS

Los agentes tensioactivos que se han utilizado en este trabajo han sido los cloruros de alquilamonio y las sales sódicas de los ácidos alquilsulfónicos, compuestos que únicamente se diferencian por el grupo funcional de la molécula, ya que la cadena hidrocarbonada es idéntica en ambos casos.

Las aminas utilizadas son aminas primarias de gran pureza (calidad destilada), suministradas por la sociedad Armour and Co., Chicago, Illinois, U.S.A..

Los cloruros de alquilamonio correspondientes se han obtenido mediante el método de Ralston y col (1941). Los alquilsulfonatos de sodio son del tipo:



Como vemos, en este caso, a diferencia de los alquilsulfatos, la cadena hidrocarbonada está directamente unida al átomo de azufre; ésto nos permite comprobar la influencia debida a la cabeza polar, que es lo único que diferencia a ambos tipos de colectores.

Los alquilsulfonatos de sodio han sido suministrados por la casa Merck, y tienen una riqueza mínima garantizada del 99%.

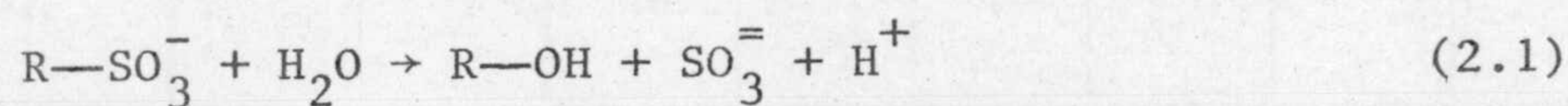
La naturaleza del grupo polar del colector determina su



carácter catiónico o aniónico y el grado de ionización que puede esperarse en disolución acuosa, mientras que la solubilidad y la concentración micelar crítica (CMC) de los surfactantes dependen en gran manera de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

En la tabla II-1 hemos reflejado algunas de las propiedades más características de los agentes tensioactivos que hemos utilizado. Los alquilsulfonatos, por ser sales de ácidos fuertes, presentan la ventaja de no hidrolizarse (Reed y Tartar, 1936; Aplan y Fuerstenau, 1962; Hanna y Somasundaran, 1976).

Sutherland y Wark (1955), sin embargo, han apuntado que los sulfonatos sufren una hidrólisis irreversible muy lenta:



De cualquier manera, en las condiciones de nuestros ensayos, ésta puede considerarse despreciable.

En la tabla II-2 presentamos los productos de solubilidad de las sales cálcicas de los alquilsulfonatos, ya que, dependiendo de las condiciones experimentales de nuestras experiencias y debido a la solubilidad de la fluorita, podría producirse la precipitación de tales sales.

En disoluciones de pH básico, los cloruros de alquilammonio se hidrolizan para formar moléculas de alquilamina, según la reacción:



TABLA II.1. PROPIEDADES DE LOS COLECTORES UTILIZADOS

Agente tensioactivo	Masa molecular (g)	P. de fusión (°C)	P.de ebullición (°C)	C.M.C. (M) a 25 °C	Solubilidad (M) a 25 °C	Ionización
Cloruro de decilamonio	193,76	--	--	$4 \cdot 10^{-2}$	--	D E B I L
Decilamina	157,30	15 - 16	220,5	--	$5,2 \cdot 10^{-4}$	
Cloruro de dodecilamonio	221,82	184 - 186	--	$1,3 \cdot 10^{-2}$	--	
Dodecilamina	185,36	28,3	247-249	--	$2,0 \cdot 10^{-5}$	
Cloruro de tetradecilamonio	249,87	--	--	$4 \cdot 10^{-3}$	--	
Tetradecilamina	213,41	37 - 38	291-292	--	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
Dodecil sulfonato de sodio	272,38	--	250	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	F U E R T E
Tetradecil sulfonato de sodio	300,43	--	--	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	
Hexadecil sulfonato de sodio	328,40	--	--	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	

17

Handbook of Chemistry and Physics (1976-77); Ralston y Hoerr (1942); McAteer y Kinnard (1964); Schubert (1967) Reed y Tartar (1936); Mukerjee y Mysels (1971); Aplan y Fuerstenau (1962).





Si suponemos que la cadena hidrocarbonada tiene 12 átomos de carbono, el pK de esta reacción en el sentido directo es de 10,62 a 25°C (Rogers, 1962). Un cálculo simple permite demostrar que a pH = 10,62 la concentración de moléculas de dodecilamina representa el 50% de la cantidad de iones dodecilamonio puestos en la disolución; a pH = 8 este porcentaje es del 0,2% y para valores inferiores se puede considerar enteramente disociado.

TABLA II.2. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DE LOS SULFONATOS DE CALCIO

número de átomos de carbono en la molécula	pK <sub>ps</sub> para (R-SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca	
	a (23°C)	b (25°C)
12	10,33	10,47
14	13,54	13,28
16	15,80	14,75

a) Fuerstenau y Miller (1967).

b) Calculados a partir de las solubilidades dadas por Reed y Tartar (1936).

En la figura II. 1 se muestra un diagrama que permite conocer la relación existente entre las concentraciones máximas de ión alquilamonio y amina neutra en función del pH. Son interesantes, en este mismo sentido, los diagramas presentados por Gaudin (1957)



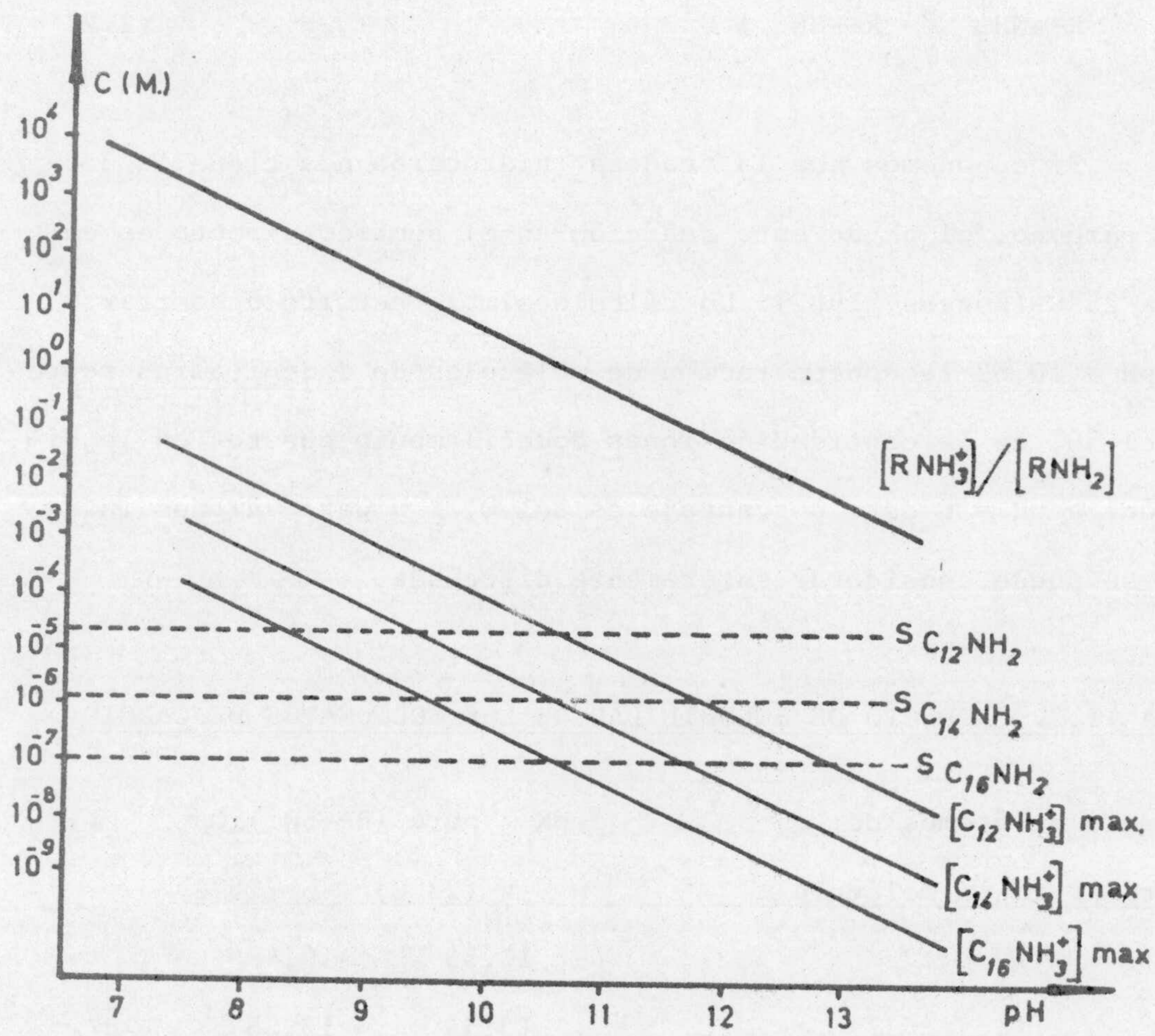


Figura II.1. Concentración de las especies iónica y molecular para distintas aminas primarias en función del pH.



y Smith (1973); en ellos se representan las concentraciones de especies iónica y molecular para distintas aminas en función del pH, y distintas concentraciones totales de alquilamonio presente.

Otra característica importante de los agentes tensioactivos es el área de la cabeza polar; en el caso de los colectores empleados en este trabajo hemos utilizado  $35 \text{ \AA}^2$  y  $27,3 \text{ \AA}^2$  para los cloruros de alquilamonio y los alquilsulfonatos, respectivamente (Hoffman y col, 1942; Somasundaran y Fuerstenau, 1966).

## II. 2. METODOS EXPERIMENTALES

### II. 2.1. DETERMINACION DEL POTENCIAL ZETA MEDIANTE MEDIDAS DE POTENCIAL DE FLUJO

El dispositivo experimental utilizado para la determinación del potencial  $\zeta$  por el método del potencial de flujo ha sido construido íntegramente en el taller de Mecánica del Departamento de Física Fundamental de la Facultad de Ciencias de Granada y en el taller de vidrio de la misma.

En esencia, el dispositivo utilizado por nosotros está basado en el de Yopps y Fuerstenau (1964) y Cases (1967) y una versión primitiva fue descrita con detalle por González-Caballero (1974). La principal diferencia de nuestro dispositivo con aquel reside en la célula de medida propiamente dicha, cuyas características esenciales han sido expuestas por Hidalgo (Tesis Doctoral, 1979) y que



presenta la gran ventaja de disponer de electrodos móviles. Esquemáticamente, el dispositivo de medida del potencial de flujo (figura II. 2 ) consta de:

- a) la célula de medida que contiene el diafragma poroso.
- b) circuito de conducción y almacenamiento del gas.
- c) instrumentación electrónica.

Para empujar al líquido se utiliza nitrógeno N 47 al que previamente se ha hecho pasar por los frascos lavadores F y G que contienen una disolución diluida de sosa y agua destilada, respectivamente. Con esta operación se eliminan las pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$  que pudiera contener el nitrógeno y que podría modificar la conductividad del medio líquido, y, consecuentemente, las propiedades electrocinéticas del sistema en estudio.

Por medio de las llaves I y C (llaves de tres vias) se hace pasar el gas hacia los recipientes (B), conectándose a su vez con un manómetro de mercurio en U; estas llaves permiten invertir el sentido del paso del líquido a través del diafragma poroso, y mediante I puede conectarse con el exterior todo el sistema, manteniéndose la presión existente en un gran recipiente de 10 litros (H).

Los recipientes (B), por último, poseen unas juntas rosca- das que permiten colocar una sonda termométrica en uno de ellos y un embudo cilíndrico para adicionar la disolución en el otro.

La diferencia de potencial eléctrico que se genera cuando la disolución fluye a través del tabique poroso contenido en la célula de medida es detectada mediante un multímetro digital Tekelec



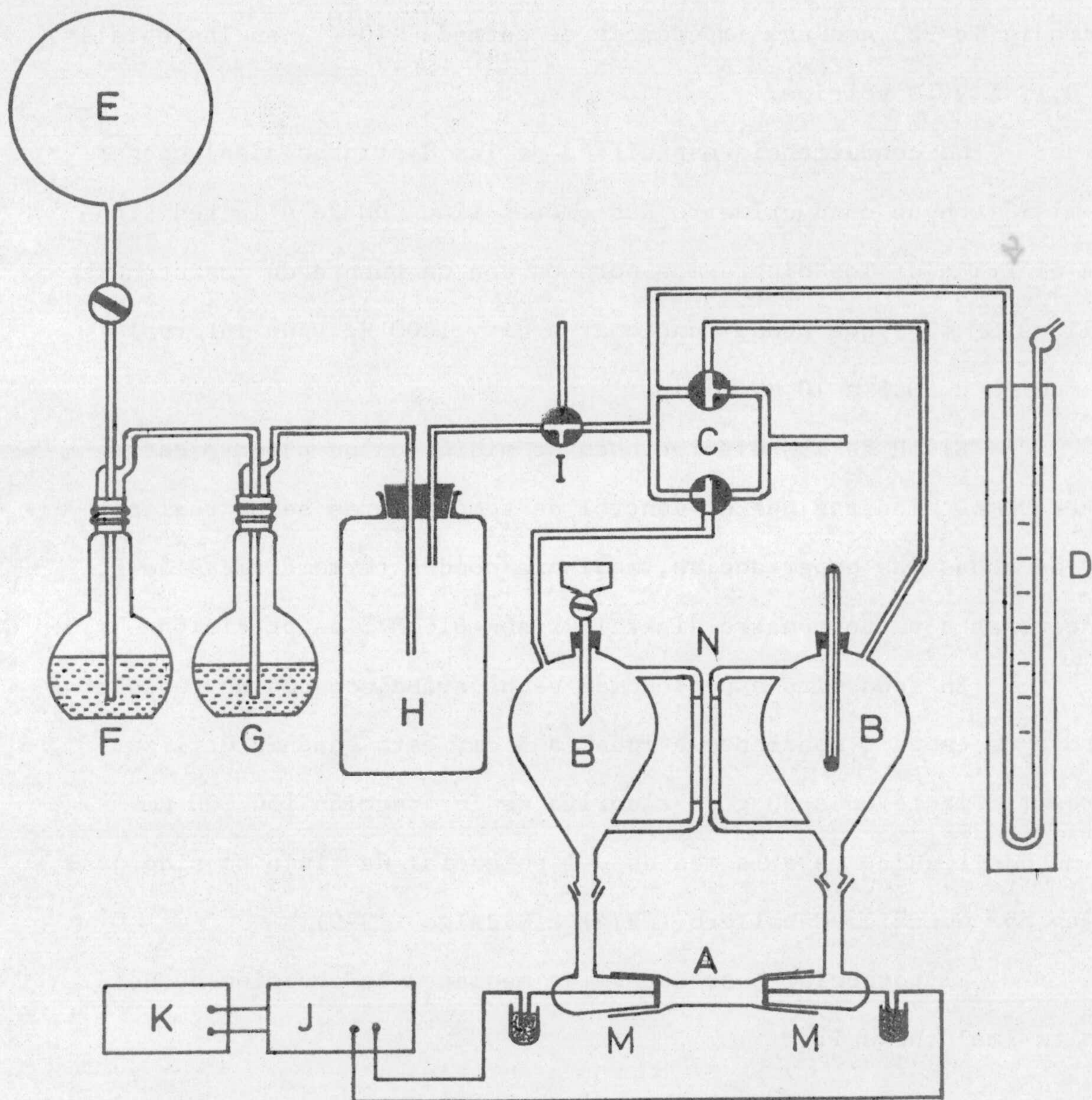


Figura II.2. Dispositivo de medida del potencial de flujo.

A, célula de medida; B, recipientes para la disolución;  
 C, llaves para cambio de flujo; D, manómetro; E, nitró-  
 geno comprimido; I, llave de expansión; J, milivoltímetro;  
 K, registrador gráfico; F y G, frascos lavadores.



Microdig Te 923 con una impedancia de entrada  $>10^{10} \Omega$  en las escalas de 0,1, 1 y 10 voltios.

La conductancia específica de las distintas disoluciones se midió con un conductímetro Radiometer tipo CDM 2e y la resistencia eléctrica de los diafragmas porosos con un puente de resistencias Philips GM 4249 que puede funcionar a 50 y 1000 Hz y un intervalo de medida de 0,5 a 10 M $\Omega$ .

El pH de las disoluciones se midió con un pHmetro Radiometer PHM64 mientras que el control de temperaturas se ha realizado, en todas las experiencias, mediante sondas termométricas de Pt conectadas a un termómetro digital Crison 616 N/3 de precisión  $\pm 0,05$  °C.

En todas las experiencias se ha trabajado con un tabique poroso de espesor constante e igual a 3 cm; ésto suponía utilizar aproximadamente unos 20 g de fluorita de la fracción 150-200  $\mu\text{m}$ . El método seguido para la medida del potencial de flujo ha sido descrito por González-Caballero (1974) e Hidalgo (1979).

El potencial  $\zeta$  se determina mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} \frac{E-E_0}{P} \lambda \quad (2.3)$$

Donde E y  $E_0$  representan, respectivamente, el potencial generado cuando la diferencia de presiones aplicadas es P y cero,  $\eta$  y  $\epsilon$  son, respectivamente, la viscosidad y la permitividad dieléctrica de la disolución utilizada, y  $\lambda$  la conductividad de la mis-



ma. A 20 °C, en disolución acuosa:

$$\zeta = 10,67 \cdot 10^4 \frac{E-E_0}{P} \lambda \quad (2.4)$$

Donde  $\zeta$ ,  $E$  y  $E_0$  se expresan en mV,  $P$  en cm de Hg y  $\lambda$ , en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Consideramos válido un ensayo cuando, para una misma presión, el valor de  $E-E_0$  es el mismo, tanto si el líquido circula de derecha a izquierda como al contrario, o bien, cuando la relación  $(E-E_0)/P$  es constante. En nuestro trabajo hemos utilizado una presión de 30 cm Hg porque consideramos que es el valor idóneo de acuerdo con la resistencia del tapón poroso y con el valor de  $E$  desarrollado.

## II. 2.2. ADSORCION EN LA INTERFASE SOLIDO-LIQUIDO

El dispositivo experimental utilizado (Fig. II.3), así como el método seguido para la obtención de las isotermas de adsorción se describe en la Tesis Doctoral de Bruque (1977).

En la célula de adsorción se colocan cuatro gramos de mineral y se agregan treinta mililitros de disolución de colector previamente ajustada al pH deseado.

Las células, una vez cerradas, se fijan al agitador, regulándose la velocidad de agitación de manera que se forme una nube de partículas en la célula. Transcurridas 48 horas se sacan las



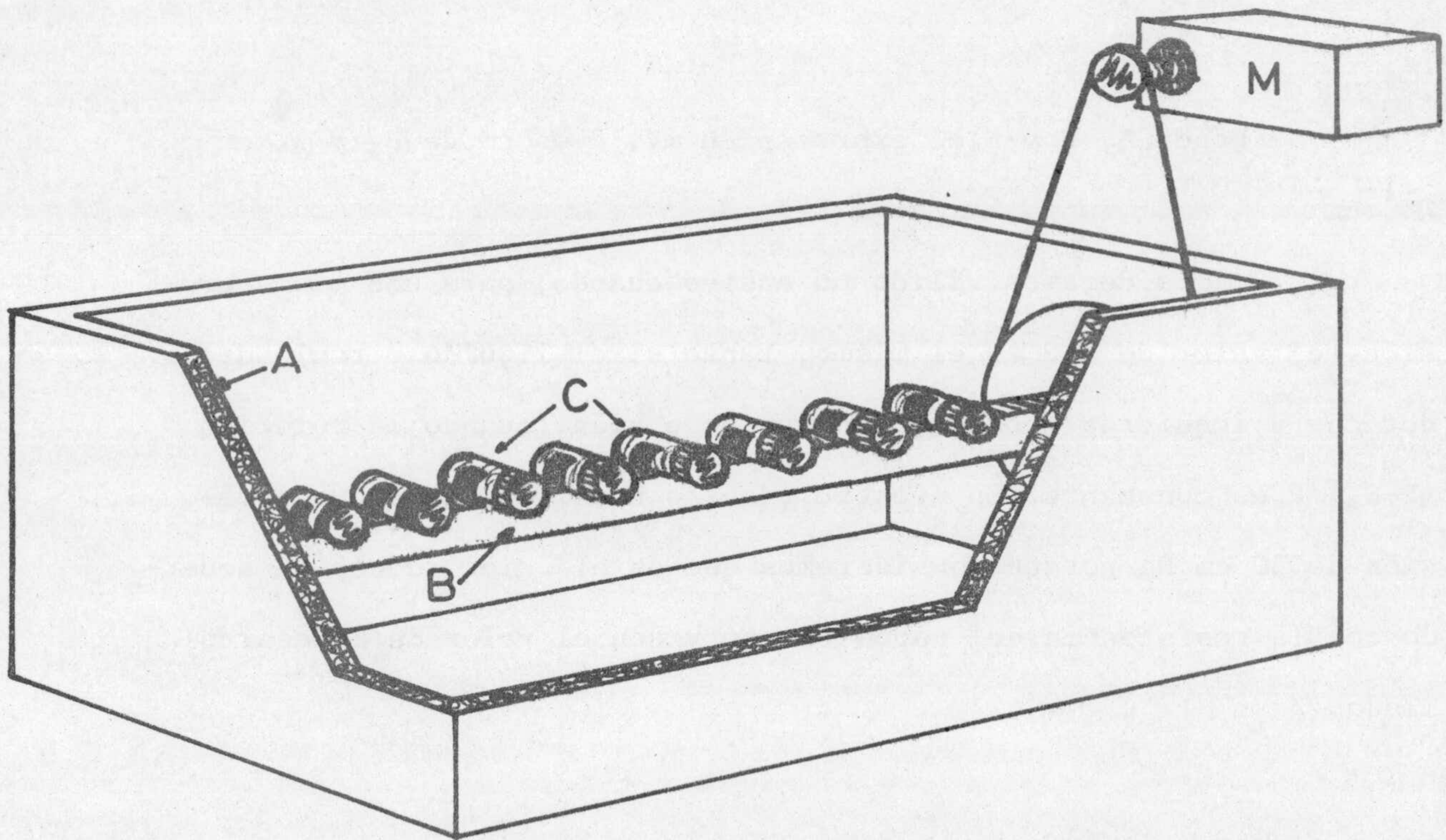


Figura II.3. Dispositivo experimental para la adsorción en la interfase sólido/líquido. A, poliestireno expandido; B, eje de aluminio anodizado; C, células de adsorción; M, motor de velocidad regulable.



células y se filtra la disolución, con objeto de eliminar las partículas de mineral, para proceder a la determinación de la concentración de equilibrio. En aquellos casos en que los ensayos de adsorción se realizaron sobre partículas de tamaño  $<40 \mu\text{m}$  las disoluciones se centrifugaron durante 30 minutos a 5000 r.p.m. en una centrifugadora Heraeus Christ, modelo Labofuge III.

Si es  $C_0$  la concentración inicial de la disolución en la cual se coloca el mineral que juega el papel de adsorbente, y llamamos  $C_e$  a la concentración de equilibrio entre la disolución y la fase superficial adsorbida sobre el mineral, la cantidad adsorbida será  $C_0 - C_e$ . El problema experimental se centra, pues, en la determinación de  $C_e$  con la mayor exactitud posible.

#### II. 2.2.1. *Determinación de la concentración de equilibrio por colorimetría*

La determinación de la concentración de equilibrio en el caso de los alquilsulfonatos de sodio se ha realizado mediante el método colorimétrico descrito por Jones (1945).

Método operativo: Se toma un volumen de disolución acuosa que contenga entre 0,1 y 0,4 mg de colector y se completa hasta  $20 \text{ cm}^3$  con agua desionizada, se neutraliza y se añaden 4 gotas de ClH 6N en exceso. Se agrega  $1 \text{ cm}^3$  de disolución acuosa de azul de metileno al 0,1%. Se añaden  $20 \text{ cm}^3$  de cloroformo y se agita el conjunto magnéticamente durante un minuto, después se traslada todo



a un embudo de decantación y se deja reposar durante 5 minutos. Decantada la parte orgánica se añaden  $20 \text{ cm}^3$  de agua desionizada y se agita durante un minuto transvasándose la mezcla a otro embudo de decantación; se filtra la fase orgánica a través de un tapón de algodón recogiendo en un matraz aforado de  $100 \text{ cm}^3$  de capacidad. A la fase acuosa sobrante de la disolución de colector se le realizan tres extracciones adicionales en la forma descrita anteriormente. Posteriormente se lava el tapón de algodón con cloroformo para completar los  $100 \text{ cm}^3$  del matraz aforado. Finalmente se determina la absorción de la disolución orgánica en un espectrofotómetro Bausch & Lomb, modelo Spectronic 70, a una longitud de onda de 652 nm, empleando una célula de 1 cm de camino óptico y un blanco preparado en la forma descrita para la disolución de colector.

#### II. 2.2.2. *Determinación de la concentración de equilibrio mediante espectrofotometría infrarroja*

Para determinar la concentración de equilibrio de los cloruros de alquilamonio hemos utilizado un método de análisis cuantitativo mediante espectroscopía infrarroja, basado en el descrito por Kim y Plitt (1975).

Con objeto de optimizar el método de análisis para el rango de concentraciones  $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-3} \text{ M}$ , utilizado en este trabajo, hemos variado las condiciones de extracción (pH de la disolución de



colector, razón disolución acuosa-tetracloruro de carbono, tiempo de agitación, etc) así como el paso óptico de la célula utilizada para medir la absorción de la fase orgánica. Después de realizar numerosos ensayos hemos obtenido unas condiciones experimentales que permiten conseguir una máxima eficacia en la extracción de las especies amina.

Método operativo: Se toman  $25 \text{ cm}^3$  de la disolución de cloruro de alquilamonio a analizar; se pone medio básico ( $\text{pH} \simeq 11$ ) y se añaden  $2 \text{ cm}^3$  de tetracloruro de carbono (calidad IR). El conjunto se agita fuertemente durante 5 horas en un agitador Selecta, modelo Vibromatic-384. A continuación se pone la mezcla en un embudo de decantación y después de haberla dejado reposar durante 30 minutos se extrae la fase orgánica.

Por último, utilizando una célula de líquidos con ventanas de fluorita y con un paso óptico de 1 mm, se obtiene el espectro diferencial de la disolución de tetracloruro de carbono.

Todos los espectros se han realizado en un espectrofotómetro Zeiss, IMR 16, de doble haz, de balance óptico nulo y que cubre la gama de longitudes de onda de 2,5 a 16  $\mu\text{m}$  ( $4000$  a  $625 \text{ cm}^{-1}$ ). En las condiciones utilizadas en este análisis la resolución del espectro es de  $10 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  para el rango de número de ondas de  $4000$ - $2000 \text{ cm}^{-1}$  y  $5 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  para el rango de  $2000$ - $625 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que las velocidades de registro son  $20$  y  $10 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$  respectivamente. La ganancia del amplificador se ha mantenido en un valor bajo con ob-



jeto de disminuir el ruido de fondo.

Para la determinación de la concentración hemos utilizado exclusivamente la banda de absorción que aparece a  $2850 \text{ cm}^{-1}$  debido a que ésta es la que mejor sigue la ley de Lambert-Beer. Para medir la absorbancia empleamos el método de la línea base, pues ésta es la técnica más utilizada para obtener una absorbancia proporcional a la concentración de los componentes que se analizan (Zichy, 1972; Olsen, 1975).

### II. 2.2.3. Calibrado de los métodos de análisis

#### II. 2.2.3.1. Calibrado del método colorimétrico

El calibrado del método colorimétrico, empleado para la determinación de la concentración de equilibrio de los alquilsulfonatos de sodio en disolución acuosa, se ha realizado representando la absorbancia relativa (A) de la muestra frente a la masa (M), en miligramos, de colector presente en ella (fig. II.4). Las ecuaciones de ajuste obtenidas por el método de mínimos cuadrados y los intervalos de confianza para la ordenada en el origen y la pendiente, calculados a un nivel de significación del 5%, son las siguientes:

##### a) Dodecilsulfonato de sodio

recta de regresión:  $A = 0,0042 + 2,115 M$

varianza de la estimación de A:  $S_{eA}^2 = 0,0002$

error de la estimación:  $S_{eA} = 0,0015$



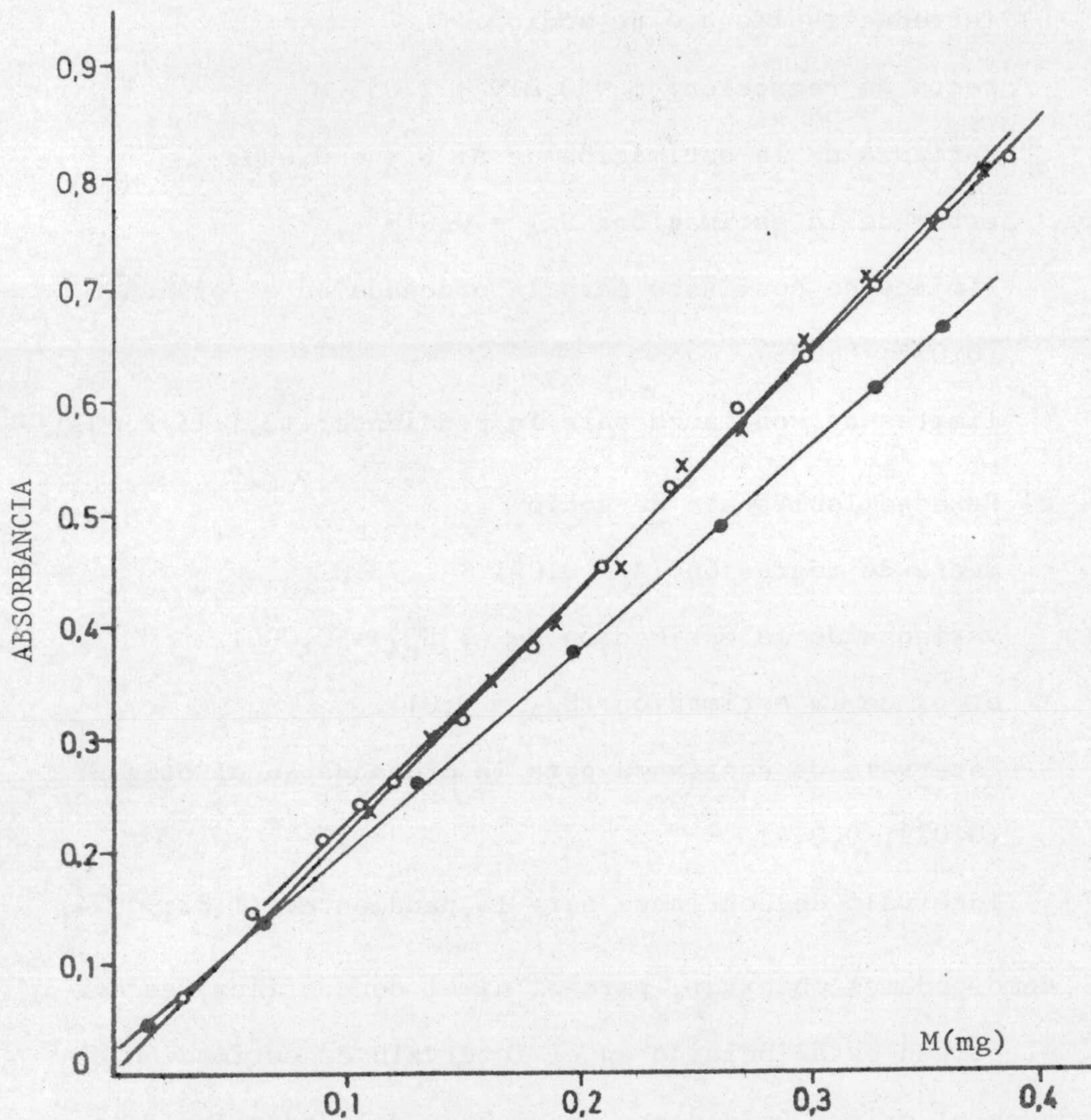


Figura II.4. Rectas de calibrado para la determinación, mediante colorimetría, de la concentración de equilibrio de los alquilsulfonatos de sodio en disolución acuosa. x  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ , o  $C_{14}H_{29}SO_3Na$ , •  $C_{16}H_{33}SO_3Na$ .



límites de confianza para la pendiente: (2,139; 2,091)

intervalo de confianza para la ordenada en el origen:

(0,013; -0,004)

b) Tetradecilsulfonato de sodio

recta de regresión:  $A = 0,019 + 2,055 M$

varianza de la estimación de A:  $S_{eA}^2 = 0,0003$

error de la estimación:  $S_{eA} = 0,016$

límites de confianza para la ordenada en el origen:

(0,032; 0,005)

límites de confianza para la pendiente: (2,111; 2,001)

c) Hexadecilsulfonato de sodio

recta de regresión:  $A = 0,021 + 1,78 M$

varianza de la estimación de A:  $S_{eA}^2 = 0,0001$

error de la estimación:  $S_{eA} = 0,01$

intervalo de confianza para la ordenada en el origen:

(0,029; 0,014)

intervalo de confianza para la pendiente: (1,82; 1,74)

Como podemos observar, para el nivel de confianza escogido (95%), el origen está incluido en el intervalo de estimación de la ordenada en el origen únicamente en el caso del dodecilsulfonato de sodio.

La aplicación de la propagación lineal de errores nos permite calcular el error relativo máximo, que se produce para las concentraciones más débiles, cometido en la determinación mediante aná-



lisis colorimétrico, de la concentración de equilibrio de los alquilsulfonatos de sodio; resultando ser del 2,2, 3,4 y 3,8% para el dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato de sodio, respectivamente.

#### II. 2.2.3.2. Calibrado del método espectrofotométrico

El calibrado del método de análisis mediante espectroscopía infrarroja, para la determinación de la concentración de equilibrio de los cloruros de alquilamonio en disolución acuosa, se ha realizado por el procedimiento descrito en el párrafo II. 2.2.2., utilizando para ello disoluciones de concentración conocida.

En la figura II.5 se pueden observar las rectas de calibrado obtenidas representando la absorbancia (A) frente a la concentración de colector (C).

Las ecuaciones de ajuste que resultan al aplicar el método de mínimos cuadrados, así como los límites de confianza para la ordenada en el origen y la pendiente, utilizando el mismo nivel de riesgo que el del apartado anterior, son las siguientes:

a) Cloruro de decilamonio

$$\text{recta de regresión: } A = 0,015 + 267,4 C$$

$$\text{varianza de la estimación de A: } S_{eA}^2 = 0,00005$$

$$\text{error de la estimación: } S_{eA} = 0,007$$

intervalo de confianza para la ordenada en el origen:

$$(0,024; 0,006)$$



intervalo de confianza para la pendiente: (288,3; 246,5)

b) Cloruro de dodecilamonio

recta de regresión:  $A = 0,01 + 431,6 C$

varianza de la estimación de A:  $S_{eA}^2 = 0,0001$

error de la estimación:  $S_{eA} = 0,01$

límites de confianza para la ordenada en el origen:

(0,022; -0,002)

límites de confianza para la pendiente: (460,2; 402,9)

c) Cloruro de tetradecilamonio

recta de regresión:  $A = 0,013 + 483,7 C$

varianza de la estimación de y:  $S_{eA}^2 = 0,00001$

error de la estimación:  $S_{eA} = 0,0033$

intervalo de confianza para la ordenada en el origen:

(0,017; 0,008)

intervalo de confianza para la pendiente: (485,9; 462,6)

Por tanto, y con un nivel de significación del 5%, únicamente en el caso del cloruro de dodecilamonio podemos considerar no significativa la ordenada en el origen. Haciendo uso de la propagación lineal de errores hemos obtenido el error relativo máximo cometido en la determinación de la concentración de equilibrio por este método de análisis, resultando ser del 5,5%.



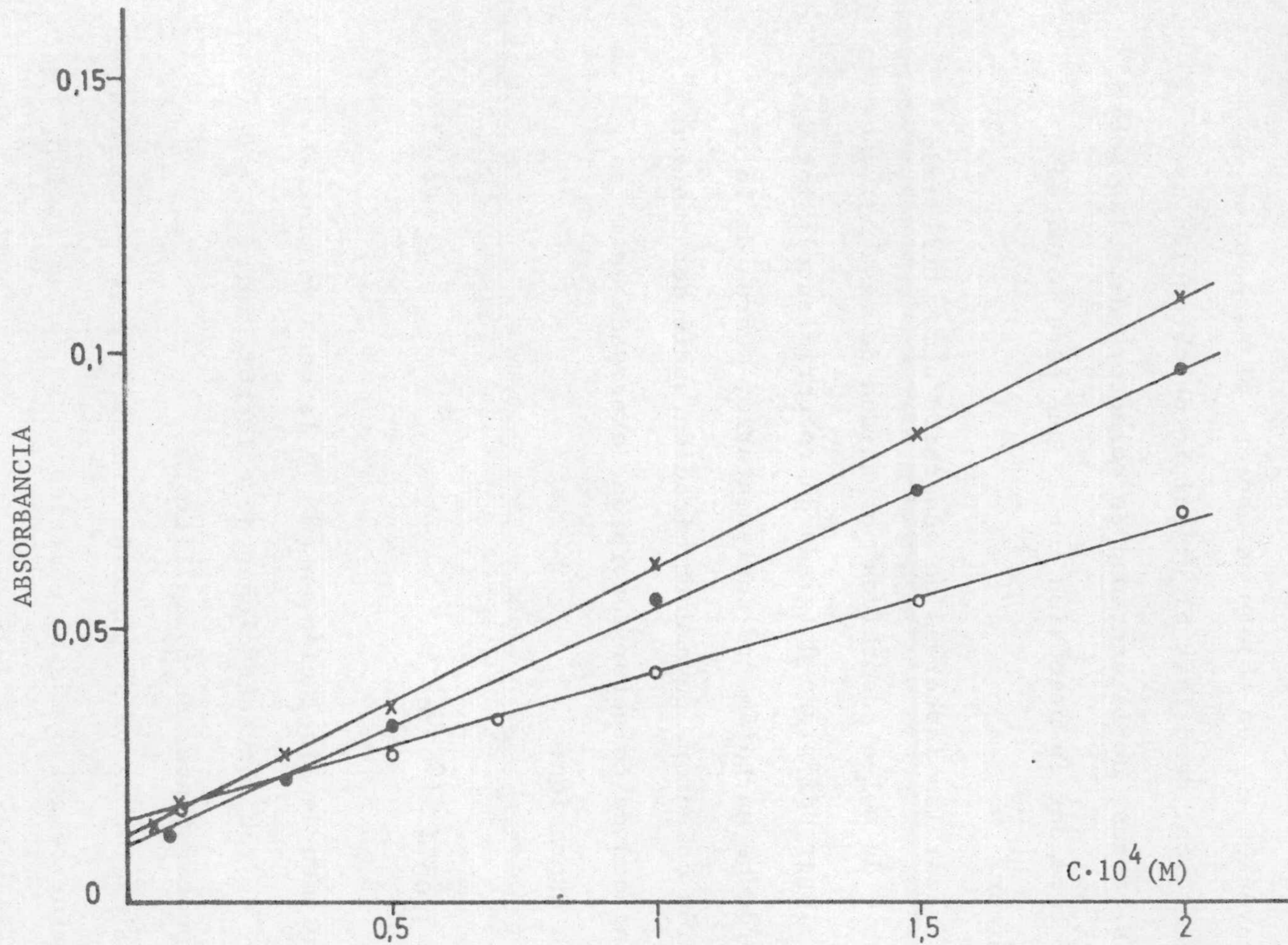


Figura II.5. Rectas de calibrado para la determinación, mediante espectroscopía infrarroja, de la concentración de equilibrio de los cloruros de alquilamonio en disolución acuosa. o  $C_{10}H_{21}NH_3Cl$ , •  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ , x  $C_{14}H_{29}NH_3Cl$ .



#### II. 2.2.4. Error en la determinación de la cantidad adsorbida

Es conveniente, con objeto de abordar el estudio de las isotermas de adsorción, describir el principio de obtención, por el método de las restas, de la cantidad de colector adsorbida sobre el mineral, así como dar la precisión con la que esta magnitud se puede determinar.

Para trazar las isotermas de adsorción hemos utilizado el plano  $\Gamma_m$  (número de moles adsorbidos por unidad de masa de mineral),  $\log C_e$  en lugar del plano  $\theta$  (grado de recubrimiento),  $\log C_e$ , ya que éste introduce un parámetro suplementario,  $\sigma$ , área de la cabeza polar del ión colector, cuya determinación suele ser ambigua.

La cantidad de colector adsorbida, expresada en moles/g está dada por la expresión:

$$\Gamma_m = \frac{V}{1000 m} (C_0 - C_e) \quad (2.5)$$

donde  $V$  es el volumen de disolución en  $\text{cm}^3$ ,  $m$  la masa de mineral en gramos y  $C_0$  y  $C_e$  las concentraciones de colector, inicial y de equilibrio, respectivamente, en moles/litro.

La aplicación de la propagación lineal de errores nos conduce a que el error relativo máximo cometido en la determinación de la cantidad adsorbida viene dado por:



$$\frac{\Delta\Gamma_m}{\Gamma_m} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta(C_o - C_e)}{C_o - C_e} \quad (2.6)$$

Si admitimos que el error cometido en la preparación de la concentración inicial, así como el cometido en la medida de m son despreciables, se tiene que:

$$\frac{\Delta\Gamma_m}{\Gamma_m} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta C_e}{C_o - C_e} \quad (2.7)$$

Para todos los casos  $\frac{\Delta V}{V} = 0,02$ , por lo tanto la expresión (2.7) queda:

$$\frac{\Delta\Gamma_m}{\Gamma_m} = \frac{\Delta C_e}{C_o - C_e} + 0,02 \quad (2.8)$$

Si particularizamos la ecuación precedente para los alquil-sulfonatos de sodio, tendremos:

$$\left| \frac{\Delta\Gamma_m}{\Gamma_m} \right|_{n=12} = 0,022 \frac{C_e}{C_o - C_e} + 0,02 \quad (2.9)$$

$$\left| \frac{\Delta\Gamma_m}{\Gamma_m} \right|_{n=14} = 0,034 \frac{C_e}{C_o - C_e} + 0,02 \quad (2.10)$$

$$\left| \frac{\Delta\Gamma_m}{\Gamma_m} \right|_{n=16} = 0,038 \frac{C_e}{C_o - C_e} + 0,02 \quad (2.11)$$

donde n representa el número de átomos de carbono en la molécula



de colector.

Para los cloruros de alquilamonio la expresión (2.8) queda:

$$\frac{\Delta\Gamma_m}{\Gamma_m} = 0,055 \frac{C_e}{C_0 - C_e} + 0,02 \quad (2.12)$$

Como podemos observar, para un determinado colector, el error relativo cometido en la determinación de  $\Gamma_m$  depende del cociente  $\frac{C_e}{C_0 - C_e}$ .

Si  $C_e < C_0 - C_e$ , el error es inferior al 6% para los colectores de tipo aniónico y menor del 7,5% para los cloruros de alquilamonio. Si  $C_e > C_0 - C_e$ , el error relativo de  $\Gamma_m$  puede tomar valores relativamente grandes.

En conclusión, se puede decir, que un pequeño error en  $C_e$  introduce un error en  $\Gamma_m$ , que es muy grande en el dominio de pequeños grados de recubrimiento.

## II. 2.3. ADSORCION EN LA INTERFASE AIRE/DISOLUCION

El estudio de la adsorción de surfactantes en la interfase aire/disolución se ha realizado mediante determinaciones experimentales de la tensión superficial de las disoluciones acuosas de tales compuestos.

Hemos de destacar, sin embargo, que la tensión superficial de una disolución de surfactante cambia ligeramente de valor con el



tiempo, hasta alcanzar un valor de equilibrio. Este efecto ha sido repetidas veces citado en la bibliografía (Powney, 1935; Reed y Tartar, 1936; Matijevic y col, 1966; Somasundaran, 1968; Tajima y col, 1970; Ikeda y col, 1978; etc.) y, en cualquier caso, debe tenerse presente a la hora de seleccionar el método de medida más adecuado.

Los inconvenientes que presenta el "método del anillo" para la determinación de  $\gamma$  han sido discutidos por Reed y Tartar (1936) y Somasundaran (1968), mientras que el "método de la gota", a pesar de haber sido ampliamente utilizado (Pethica, 1954; Matijevic y Pethica, 1958; Van Voorst Vader, 1960; Haydon y Taylor, 1960a; Rehfeld, 1967; Tamaki, 1967; Waligóra y Góralczyk, 1974; Góralczyk, 1978; Aratono y col, 1980), puede conducir a valores incorrectos debido a que en los tiempos relativamente cortos utilizados en la medida (tiempo durante el cual se está creando la interfase aire/líquido, al formarse la gota) no es posible obtener para  $\gamma$  un valor de equilibrio.

En el presente trabajo hemos empleado el "método de la lámina de platino" (método de Wilhelmy) por considerar que es el más adecuado para determinar la tensión superficial de los agentes tensioactivos.

En este sentido, Tajima (1971) ha comparado los valores de la densidad de adsorción en la interfase aire/disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio, obtenidos directamente a través de la utilización de moléculas marcadas radiactivamente, con los obtenidos



mediante determinaciones de la tensión superficial, utilizando los métodos de la gota y el de la lámina de Wilhelmy. Este último método siempre ofrecía valores correctos de la tensión superficial mientras que el de la gota daba valores incorrectos, salvo que se trabajase con fuerzas iónicas superiores a  $10^{-2}$  M.

### II. 2.3.1. Dispositivo experimental y método de medida

Las medidas de tensión superficial,  $\gamma$ , se han realizado con un tensiómetro "Rosano Biolar", que en esencia es una balanza de precisión con una carga máxima de 500 mg, y una sensibilidad de 0,2 mg. La lámina utilizada es de platino, de dimensiones 25x10x0,1 mm.

La disolución cuya tensión superficial va a medirse se coloca en un vaso termostataado cuya temperatura se controla con un termostato de inmersión Selecta, Termotronic S-339 y un refrigerador Selecta, modelo 398.

La tensión superficial, en dinas/cm, se obtiene mediante la ecuación:

$$\gamma = \frac{0,980 F}{2L} = 0,196 F \quad (2.13)$$

donde F es la lectura de la balanza, en miligramos, y L la longitud de la lámina en centímetros. En todos los casos se han hecho entre ocho y diez determinaciones de  $\gamma$  para la misma disolución, tomando el



valor medio de las mismas.

La presión superficial ( $\Pi$ ) se ha calculado a partir de la expresión,  $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ , donde  $\gamma_0$  y  $\gamma$  son las tensiones superficiales del disolvente y de la disolución de colector, respectivamente. No se han hecho correcciones para considerar el efecto de la pared del vaso que contiene la disolución (Furlong y Hartland, 1979) ni el de la flotabilidad de la lámina, puesto que ésta es muy delgada.

La reproducibilidad de las medidas es del 5% en los casos más desfavorables (rango de concentraciones mayores).

## II. 2.4. FLOTACION EN CELULA DE LABORATORIO

En la práctica de la flotación de menas complejas, el problema con el que nos enfrentamos es el de optimizar el efecto de un gran número de variables. Por ello, para obtener un conocimiento exacto de las influencias de los factores físico-químicos que condicionan esta operación unitaria, es decir, para encontrar las condiciones, muy críticas en algunos casos, en que se consiguen separaciones óptimas, es necesario disponer de un dispositivo a escala de laboratorio que permita el control rígido de cada uno de los parámetros.

Un dispositivo muy adecuado es el llamado tubo Hallimond, diseñado originalmente por Hallimond (1944; 1945) y modificado posteriormente, primero por Ewers (Sutherland y Wark, 1955) y luego por Fuerstenau y col (1957).



### II. 2.4.1. Dispositivo experimental y método de medida

En la figura II.6 se muestra el esquema general del dispositivo utilizado en la realización de las experiencias de flotación. Todo el dispositivo, así como el método seguido en las experiencias de flotación han sido descritos con detalle por Bruque (Tesis Doctoral, 1977). Los parámetros propios del aparato, como son la naturaleza del gas utilizado, porosidad del fondo, forma de agitación, así como los parámetros de funcionamiento, flujo de gas, tiempos de flotación y acondicionamiento, etc, se fijan arbitrariamente y se mantienen constantes a lo largo de la serie de experiencias. Por ello, la información que se obtiene de estas experiencias es totalmente relativa, y de carácter cualitativo.

Las condiciones utilizadas en los ensayos son:

masa de muestra: 3 gramos

tiempo de acondicionamiento: 3 minutos

tiempo de flotación: 3 minutos

flujo de nitrógeno: 10 litros/hora

Si es  $F$  la cantidad de mineral flotada y  $S$  la cantidad total de mineral introducida en el tubo Hallimond, la recuperación viene dada por:

$$R(\%) = \frac{F}{S} 100 \quad (2.14)$$

Los ensayos de reproducibilidad realizados muestran que el



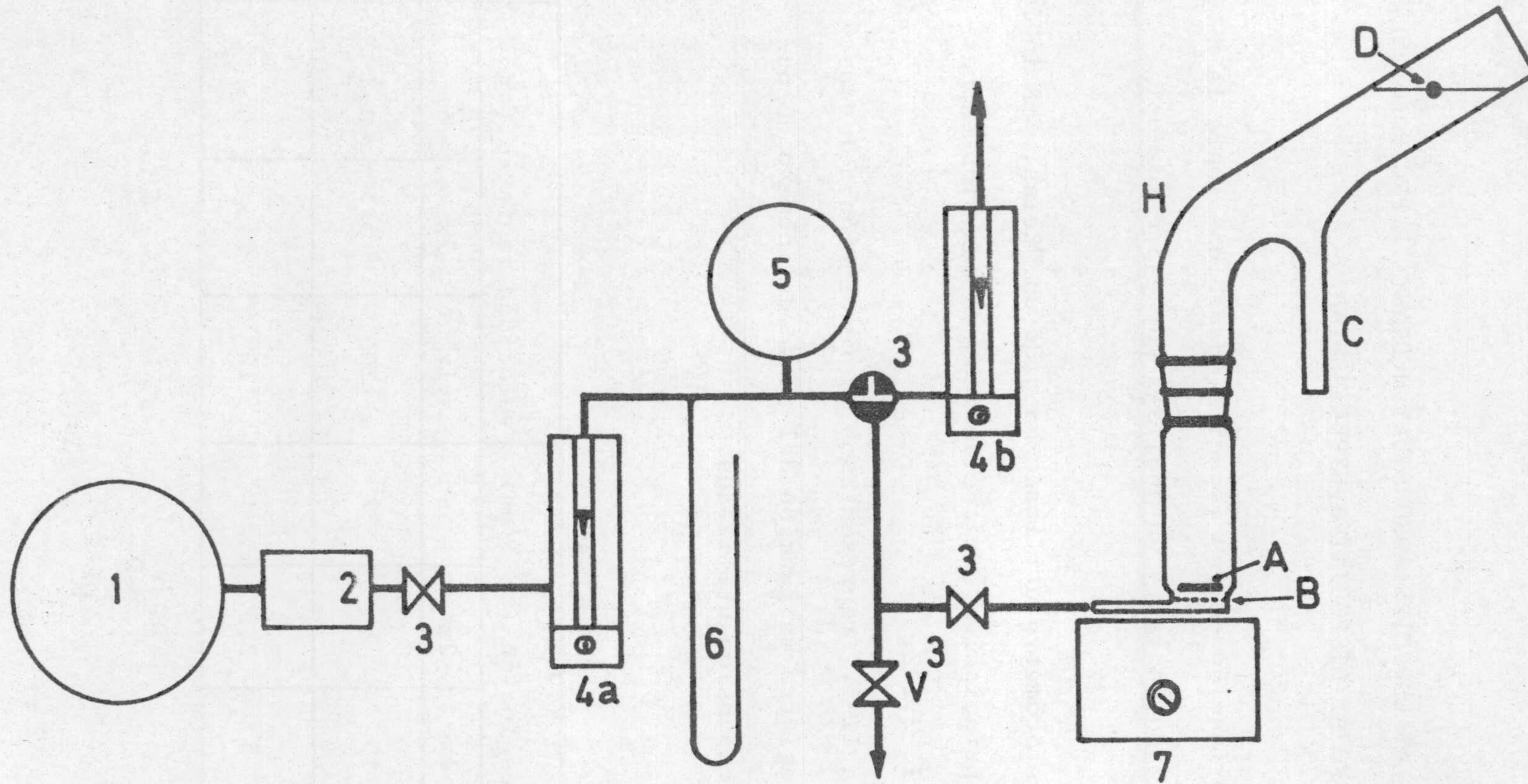


Figura II.6. Esquema general del dispositivo utilizado en la realización de las experiencias de flotación. 1, nitrógeno comprimido; 2, manorreductor; 3, válvula de regulación; 4 a y b, rotámetros; 5, recipiente de 10 litros; 6, manómetro de mercurio; 7, agitador magnético; A, imán revestido de teflón; B, placa porosa; C, colector del producto flotado; D, nivel de llenado; H, tubo Hallimond.



error en la determinación de la cantidad de mineral flotado es como máximo el 5%.

## II. 2.5. ESTUDIO DE LAS ESPECIES ADSORBIDAS MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA: DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

La caracterización de las especies adsorbidas sobre la fluorita se ha realizado mediante un análisis por espectroscopía infrarroja.

El espectrofotómetro utilizado ha sido un "Zeiss, IMR 16", de doble haz, cuyas principales características ya han sido expuestas en el apartado II. 2.2.2.

En la tabla II-3, representamos la resolución del espectro y velocidad de registro en función del rango del número de ondas y del factor de expansión utilizados.

TABLA II.3

número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	resolución ( $\text{cm}^{-1}/\text{mm}$ )			velocidad registro ( $\text{cm}^{-1}/\text{s}$ )		
	1x	2x	5x	1x	2x	5x
4000-2000	10	5	2	20	5	0,8
2000-625	5	2,5	1	10	2,5	0,4



En el presente trabajo hemos utilizado dos técnicas de análisis: la espectroscopía de transmisión y la reflexión total atenuada (ATR).

En todas las experiencias se ha utilizado un programa de rendija ancha y la ganancia del amplificador se ha mantenido relativamente baja con objeto de disminuir el ruido de fondo.

Los análisis de transmisión se han realizado con el factor de expansión 1x y de forma diferencial; para ello hemos colocado en el haz de referencia una de las ventanas de fluorita, completamente limpia.

Los experimentos de reflexión total atenuada se han llevado a cabo con partículas de fluorita como adsorbente, de tamaño  $<20 \mu\text{m}$ . La puesta a punto de esta técnica ha requerido, el diseño y la realización en nuestro Departamento de una célula de medida que nos permitiera investigar la naturaleza de las especies adsorbidas sobre las partículas de fluorita provenientes directamente de la flotación, o de las células de adsorción.

En la figura II.7 representamos un esquema de dicha célula. La unidad de ATR (fig. II.8) ha sido suministrada por la Spectroscopic Accessory Co., Orpington (England); en esencia es un sistema formado por cuatro espejos cóncavos, aluminizados, con dos de los cuales se consigue desviar la radiación procedente de la fuente, y enfocarla hacia la entrada del prisma de ATR, mientras que con los otros dos se reúne y se hace volver al espectrofotómetro.



Todos los espejos se pueden girar en el plano horizontal e inclinarse en el vertical.

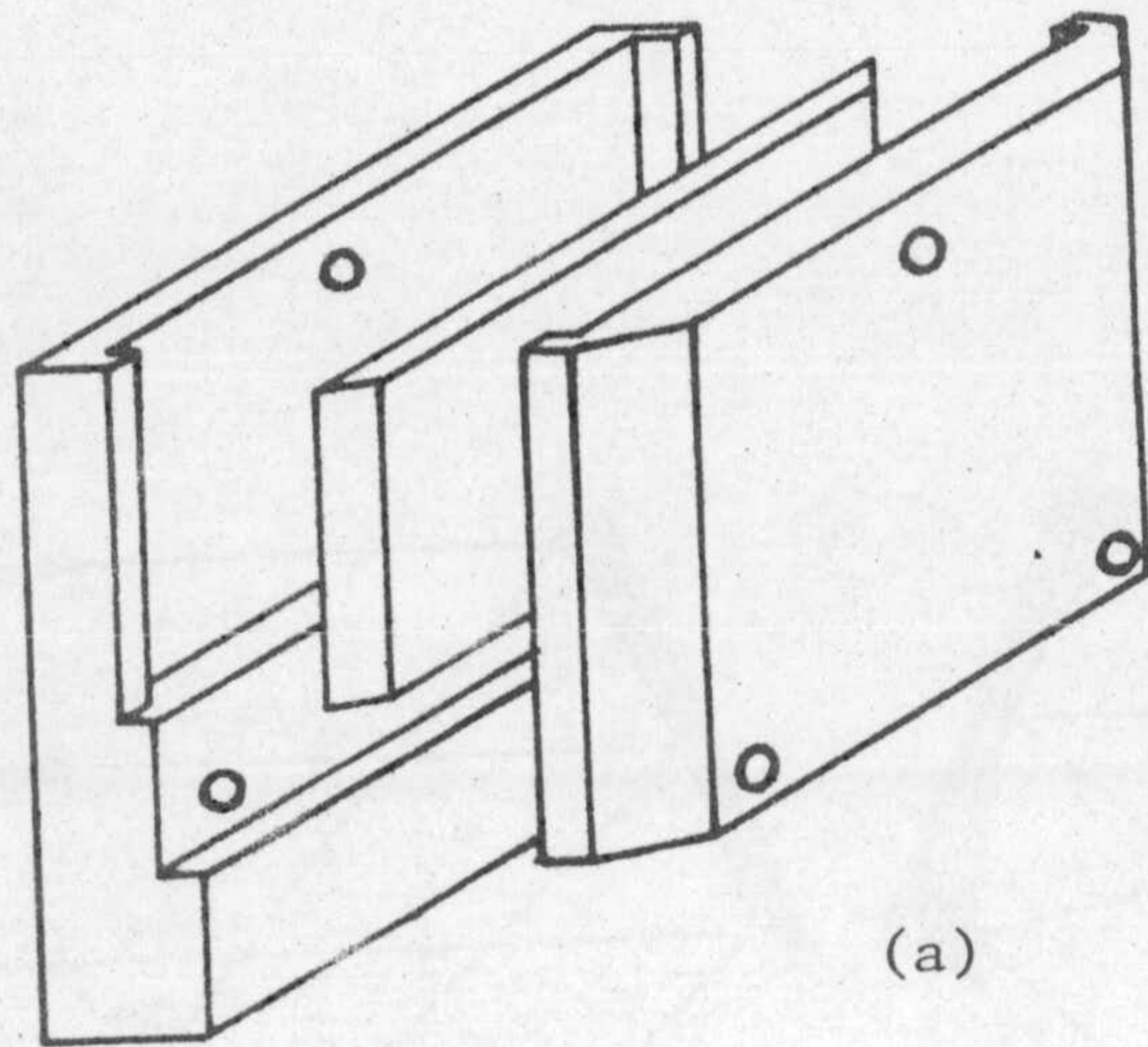
El cristal de reflexión interna es un prisma de "KRS-5" (yoduro y bromuro de talio) de dimensiones 52,5x20x2 mm, cuyos extremos están biselados a 45° y que proporciona 25 reflexiones internas (fig.II.7b). El ángulo de incidencia de la radiación sobre el prisma puede variarse entre 30 y 60° mediante un tornillo micrométrico que mueve el soporte sobre el que el prisma va montado.

El "KRS-5" es no higroscópico, insoluble en agua y con un buen rango de transmisión (1-38  $\mu\text{m}$ ), lo que lo hace material ideal para trabajar con esta técnica; su índice de refracción es 1,37.

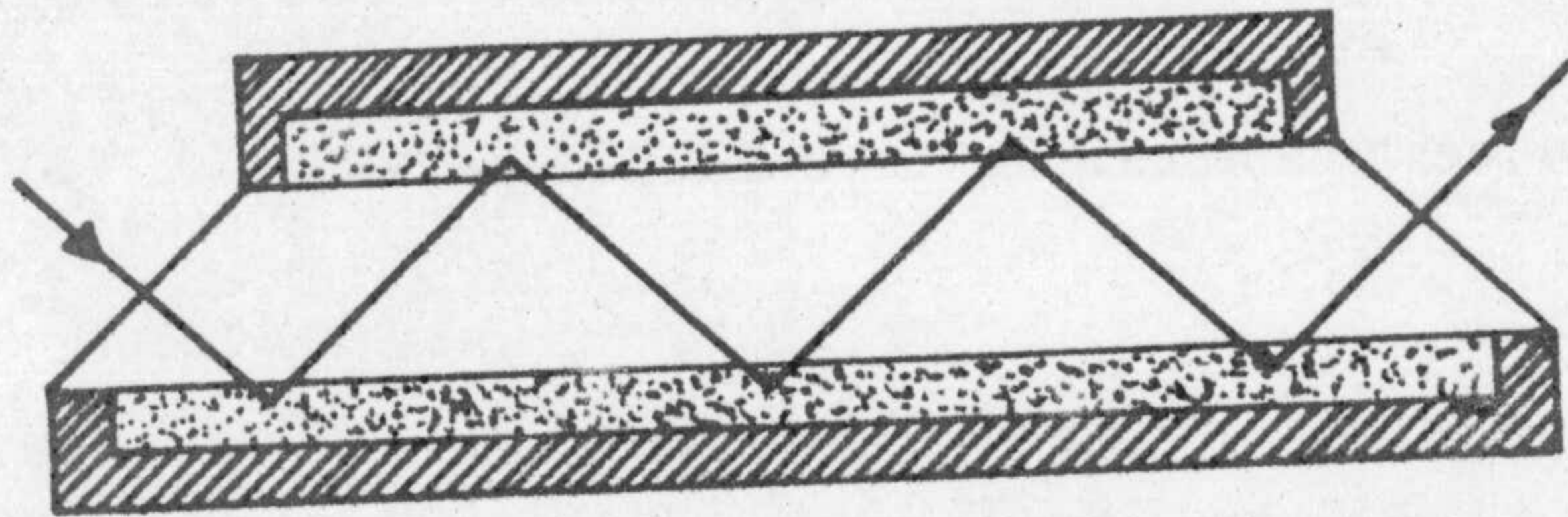
En el método de análisis por ATR se ha utilizado fundamentalmente el factor de escala 1x, aunque en las ocasiones en que interesaba una información más exacta se empleó el factor 2x.

En todos los espectros obtenidos mediante esta técnica hemos utilizado un atenuador en el haz de referencia, de manera que en la mayoría de los casos hemos partido de una transmisión alrededor del 35%.





(a)



(b)

Figura II.7. Esquema de la célula de medida utilizada para caracterizar las especies adsorbidas sobre la fluorita mediante ATR.



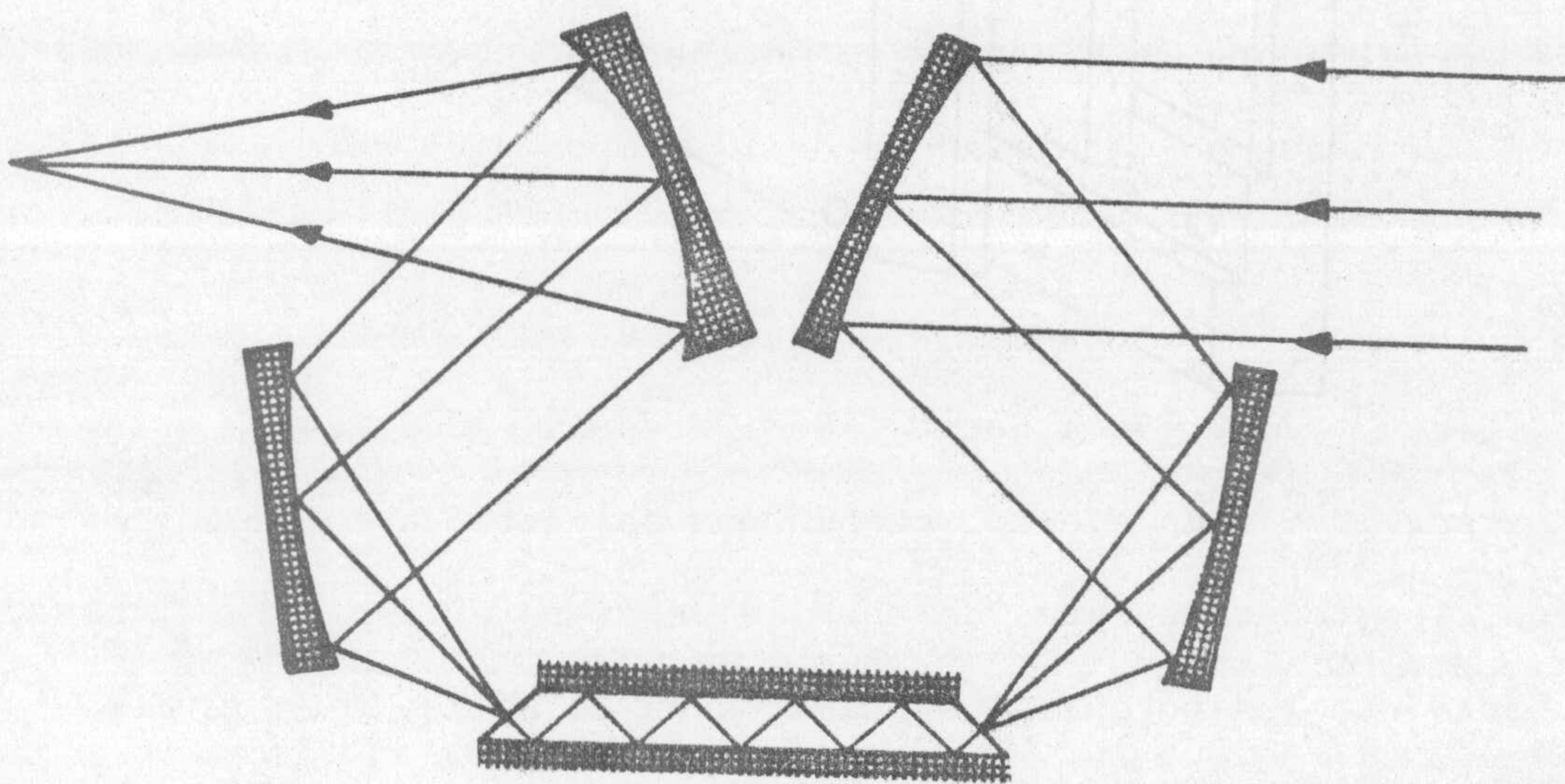


Figura II.8. Esquema general de la unidad de ATR.



CAPITULO III

PROPIEDADES ELECTROKINETICAS



... en un momento de transición, en un momento de transición, en un momento de transición...

... uno de los aspectos más importantes de este proceso es el papel de los factores...

... la importancia de los factores en el proceso de desarrollo de los recursos humanos...

... en un momento de transición, en un momento de transición, en un momento de transición...

... la importancia de los factores en el proceso de desarrollo de los recursos humanos...

III. LA EDUCACIÓN EN DISCAPACIDAD

III. PROBLEMAS EDUCACIONALES



### III. PROPIEDADES ELECTROKINETICAS

#### III.1 LA FLUORITA EN DISOLUCION

La solubilidad de los minerales es de una gran importancia, desde el punto de vista de su influencia sobre el proceso de flotación, ya que es determinante de la composición química de la fase acuosa, así como de la carga eléctrica en la interfase mineral/disolución. Este hecho ha sido puesto de manifiesto repetidas veces (Blazy y col, 1964a; Houot, 1968; Prédali, 1969; Hanna y Somasundaran, 1976). En efecto, cuando una sal está en contacto con el agua, los constituyentes de aquella se transferirán a la disolución hasta que los potenciales químicos en el sólido y en la disolución, de las especies que componen ambas fases, sean idénticos.

La fluorita es un mineral cuya solubilidad, aunque pequeña ( $2 \cdot 10^{-4}$  M, Handbook of Chemistry and Physics, 1976-77), no se puede considerar despreciable en un proceso como la flotación, en que la efectividad de ésta depende de la formación de una capa de moléculas de colector, adsorbidas sobre la superficie del mineral.

Uno de los hechos que frecuentemente se han obviado en el estudio electrocinético de los minerales de tipo semisoluble, como es el caso de la fluorita, es la carbonatación de la superficie cuando ésta se pone en contacto suficiente tiempo con el anhídrido carbónico atmosférico. En nuestros ensayos de flotación, las



disoluciones de surfactante están siempre en contacto con la atmósfera, y por ello es preciso, al interpretar los resultados, tener en cuenta la posible existencia de carbonato cálcico precipitado sobre la superficie.

En la figura III.1 se muestra gráficamente la dependencia con el pH de la concentración de las distintas especies iónicas presentes en el sistema ternario fluorita/disolución acuosa/ $\text{CO}_2$  atmosférico (Roche, 1973).

### III. 1.1. CINÉTICA DE LA DISOLUCION

Debido a la individualidad de cada especie mineralógica, ha sido necesario realizar la cinética de disolución de la fluorita con objeto de conocer la solubilidad de las muestras utilizadas en el presente estudio.

La técnica empleada para la determinación de la concentración de los iones fluoruro en la disolución, ha sido descrita por Bruque (1977). En la figura III.2 se muestran los resultados obtenidos al calibrar la diferencia de potencial entre el electrodo específico de  $\text{F}^-$  y el de referencia, empleando disoluciones estándar de FK.

Las figuras III.3 y III.4, en las que se ha representado la concentración de iones fluoruro en disolución en función del tiempo, resumen los resultados obtenidos. Se puede observar que



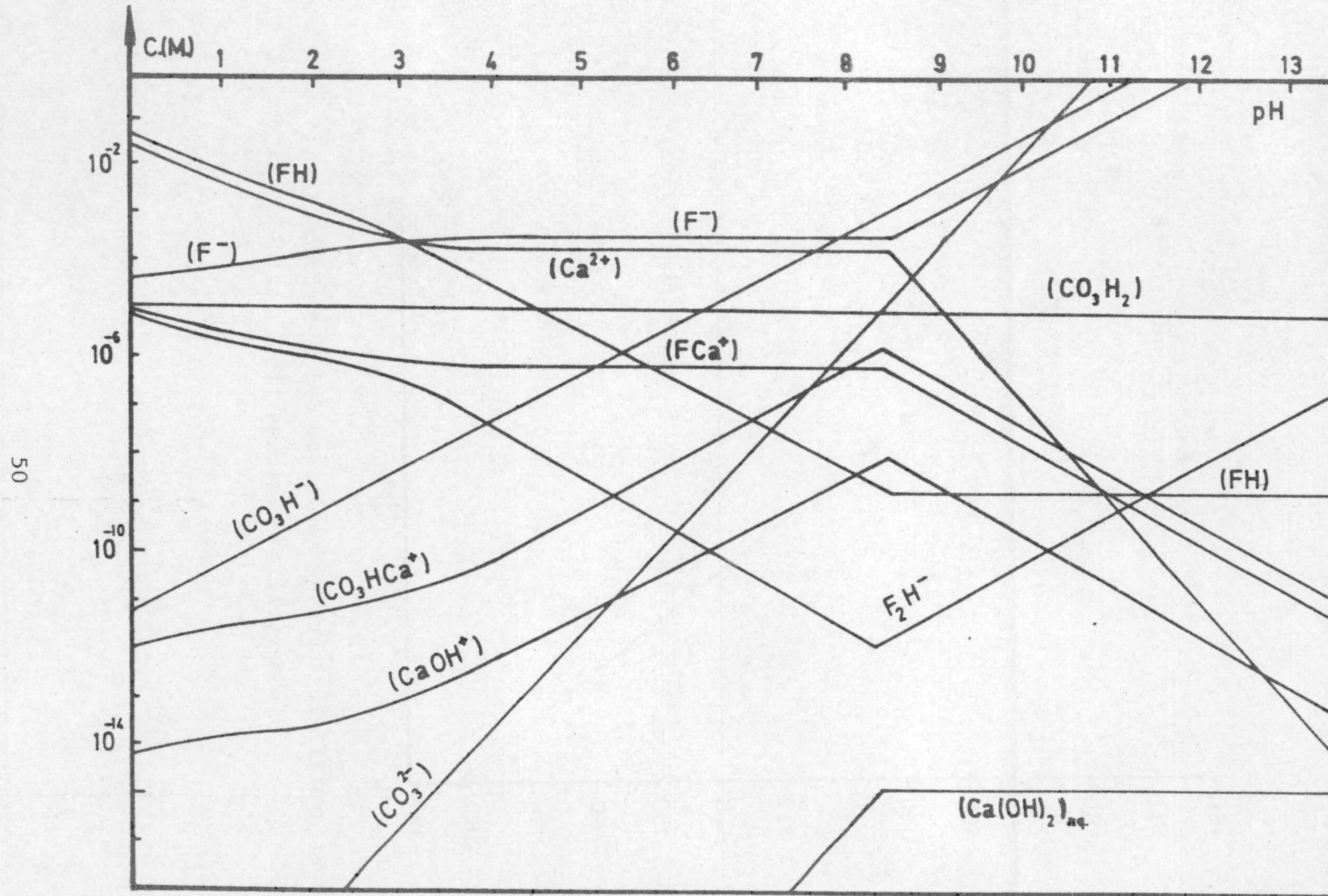


Figura III.1. Concentración de las especies iónicas presentes en el sistema fluorita/disolución acuosa/ $CO_2$  atmosférico, en función del pH.



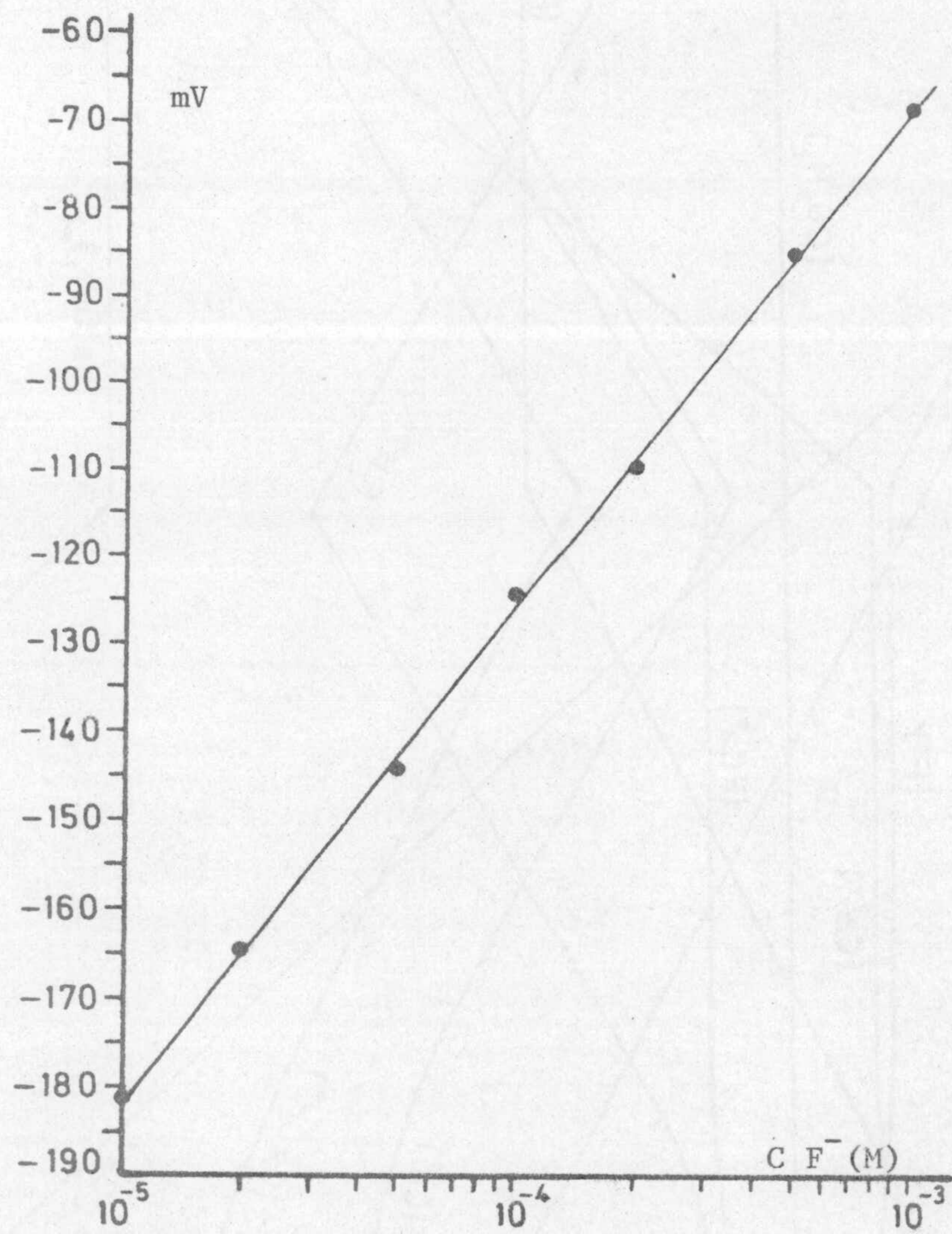


Figura III.2. Recta de calibrado del electrodo específico de iones fluoruro.



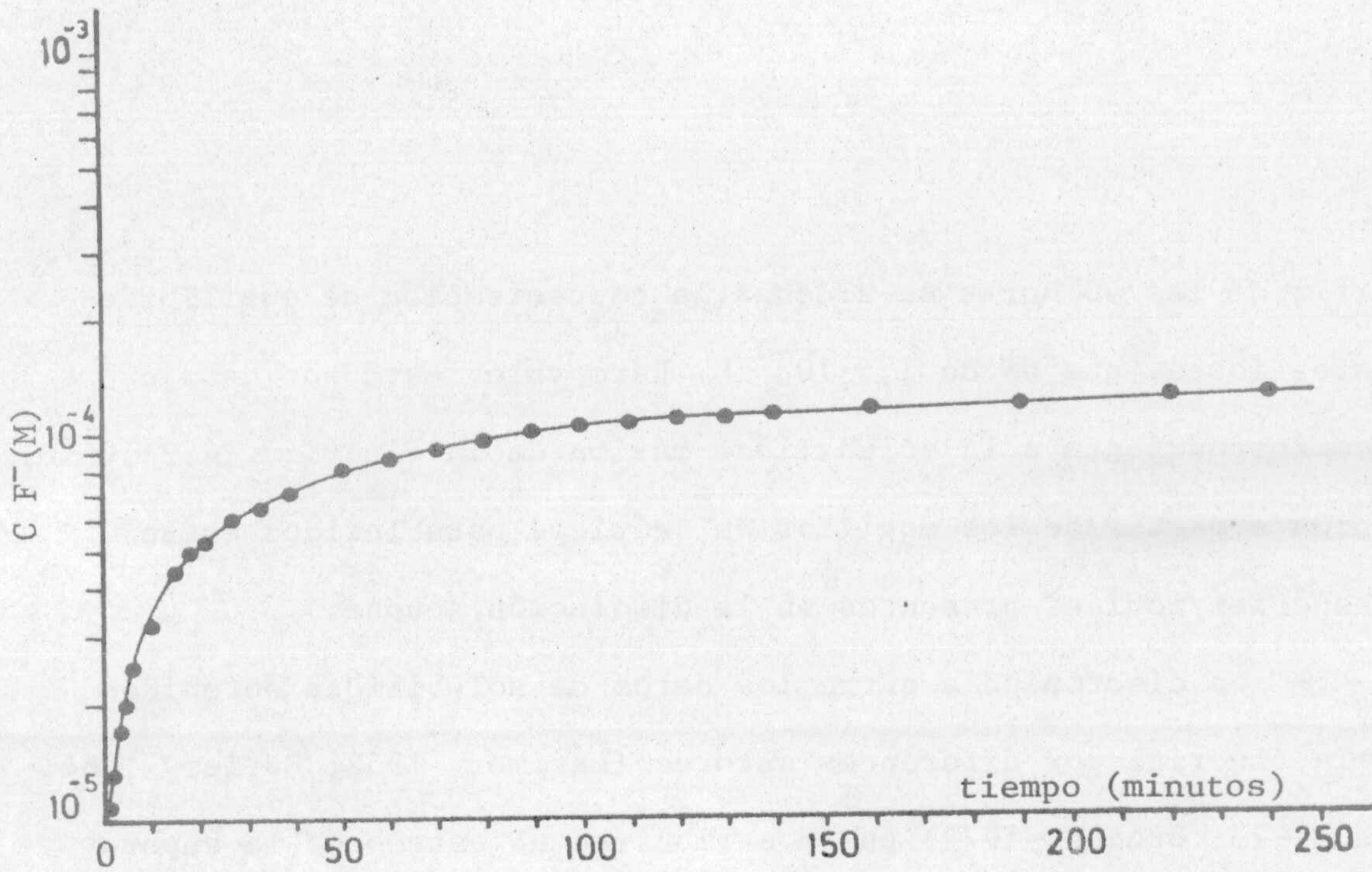


Figura III.3. Cinética de disolución de la fluorita (150-200 $\mu$ m) en agua desionizada. pH=6,2 $\pm$ 0,2; temperatura, 25°C.

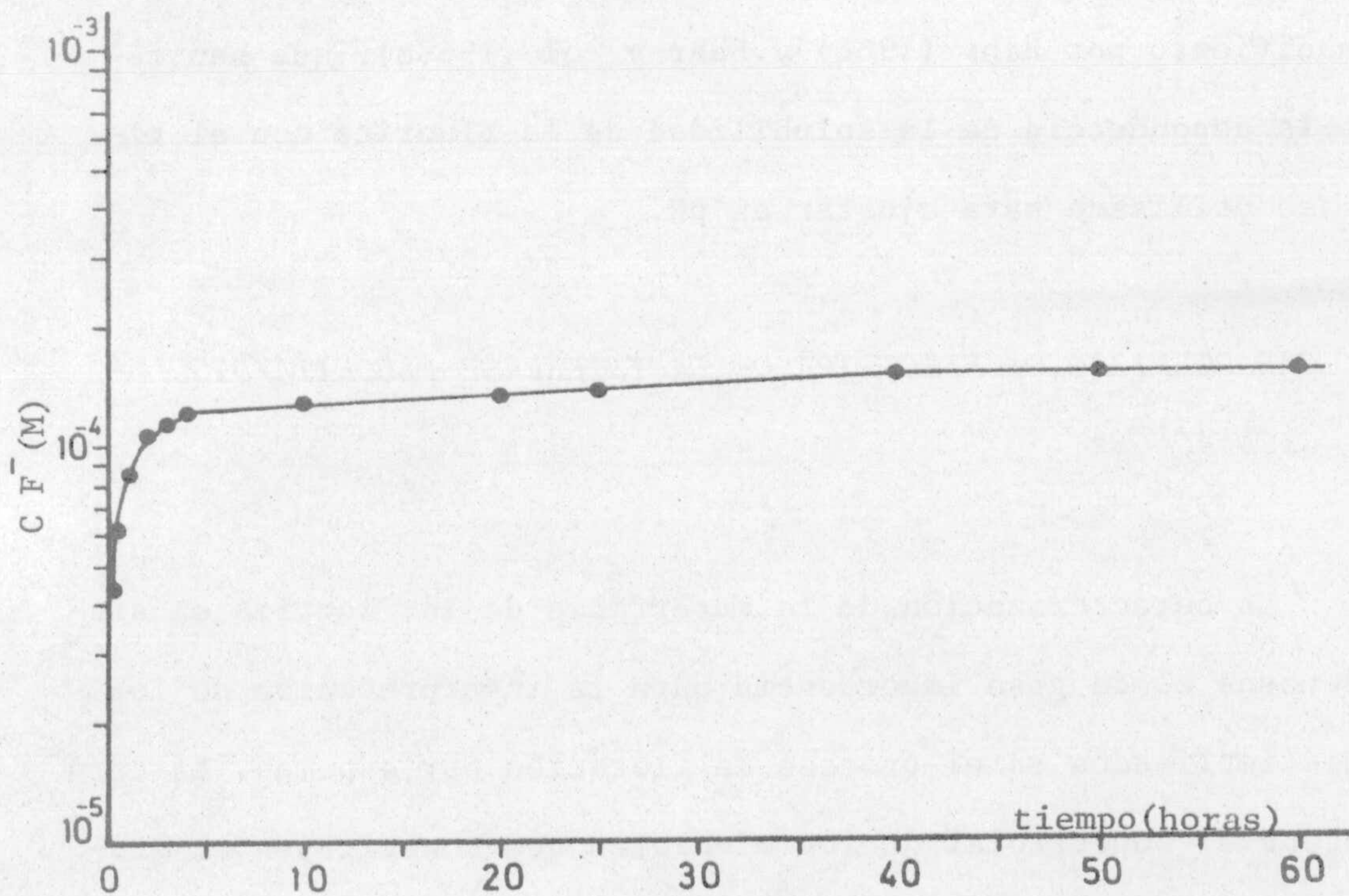


Figura III.4. Cinética de disolución de la fluorita (150-200 $\mu$ m) en agua desionizada. pH=6,2  $\pm$  0,2; temperatura, 25°C.



a partir de las 40 horas se alcanza la concentración de equilibrio de estos iones, que es de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M. Este valor está por debajo del correspondiente a la solubilidad máxima de la fluorita ( $4,2 \cdot 10^{-4}$  M) obtenida a partir de los equilibrios teóricos establecidos entre las especies iónicas presentes en la disolución acuosa.

La discrepancia entre los datos de solubilidad obtenidos para la fluorita por diferentes autores (Latimer, 1952; Butler, 1964; Roche, 1973; Bruque, 1977) puede atribuirse al estado de la superficie, determinado principalmente por el sistema de molido, a las impurezas y defectos en la estructura cristalina y a las especies iónicas presentes en la disolución. Este último efecto ha sido puesto de manifiesto por Bahr (1966) y Bahr y col (1968a), que han estudiado la dependencia de la solubilidad de la fluorita con el tipo de base utilizada para ajustar el pH.

### *III. 2. CARACTERIZACION ELECTRICA DE LA INTERFASE FLUORITA/DISOLUCION ACUOSA*

La caracterización de la superficie de la fluorita en sistemas acuosos es de gran importancia para la interpretación de los fenómenos implicados en el proceso de flotación por espumas. La carga o potencial superficial de los minerales que constituyen el grupo de las sales semisolubles no pueden medirse, con precisión, directamente. En este caso, es el potencial zeta ( $\zeta$ ), determinado me-



diante distintos métodos electrocinéticos, el que se utiliza para caracterizar el estado eléctrico de estas superficies inmersas en la disolución. Los métodos electrocinéticos dan cuenta de la evolución global de la carga superficial, pero son incapaces de poner en evidencia, para minerales que han sido sometidos a un proceso de molido, la heterogeneidad superficial. Es más que probable, en este caso, que cada dominio homogéneo de la superficie posea su propio punto de carga nula (Cases, 1979). Hay que dejar constancia de que en los estudios electrocinéticos de los minerales semisolubles aparecen algunas complicaciones que no se presentan en el caso de los óxidos y silicatos. Un ejemplo es la dependencia del potencial zeta con el tiempo, puesta de manifiesto por Somasundaran y Agar (1967) para el sistema calcita/disolución acuosa. Otra complicación citada anteriormente es la carbonatación de sistemas expuestos al CO<sub>2</sub> atmosférico.

En el presente estudio, empleando el método de potencial de flujo, hemos calculado  $\zeta$  haciendo uso de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} \frac{E-E_0}{P} \lambda \quad (3.1)$$

La identificación de los distintos términos que aparecen en la ecuación precedente quedó reflejada en el capítulo anterior. Ahora debemos añadir, que la validez de esta expresión requiere el



cumplimiento de las siguientes hipótesis:

- a) La conductividad superficial es despreciable frente a la conductividad de la disolución.
- b) El flujo de líquido es laminar. Debido a que la velocidad de paso del líquido es pequeña, esta hipótesis se cumple siempre en nuestras condiciones experimentales.
- c) Tanto en la doble capa como en el resto del sistema la constante dieléctrica y la viscosidad tienen el mismo valor.
- d) El espesor de la doble capa es despreciable comparado con el diámetro de las partículas y el de los poros del tapón formado por el mineral. El error introducido por esta hipótesis es despreciable si las partículas son pequeñas.

A pesar de estas restricciones, han sido varios los investigadores (Fuerstenau, 1953; Li y de Bruyn, 1966; Cases, 1967) que han demostrado la plena validez de la ecuación (3.1) en el dominio de utilización de nuestras experiencias.

La complejidad de los cálculos necesarios para la obtención del potencial zeta a partir de datos de movilidad electroforética, como afirma Mackenzie (1971), contrasta con la aparente simplicidad de la ecuación (3.1); ello refleja, sin duda alguna, que los modelos físicos y matemáticos desarrollados para los procesos electrocinéticos son mucho más rigurosos en el primer caso que en el segundo.

Por último, hemos de hacer constar que no se han hecho co-



recciones adicionales para considerar los efectos de la conductividad superficial, ya que éstos resultaron despreciables.

### III. 2.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### III. 2.1.1. *Determinación del punto de carga nula (PCN)*

Según Cases (1979) el punto de carga nula de un mineral depende del pK de los grupos funcionales, es decir, de la composición química de la superficie. Sin embargo, como la fluorita es un mineral del grupo de los semisolubles, ello será determinante tanto de la composición química de la fase acuosa como de las características eléctricas de la interfase.

Para mostrar la relevancia de este efecto sobre el PCN de la fluorita, hemos realizado dos series de medidas del potencial zeta en función de la concentración de iones  $H^+$  y  $OH^-$ . En ambas hemos utilizado agua desionizada como medio soporte, pero los tiempos de acondicionamiento han sido distintos, 3 minutos y 24 horas, respectivamente. En el primer caso, como puede verse en la figura III.5, podemos distinguir dos tramos bien diferenciados en la curva que nos da la variación del potencial zeta con el pH; en uno de ellos, el comprendido entre los valores 2 y 4 de pH, se observa una rápida disminución del potencial zeta a medida que nos desplazamos hacia los valores de pH menos ácidos, invirtiéndose el signo a  $pH = 2,9$ ; en el otro tramo, el correspondiente a valores de  $pH > 4$ , el potencial zeta



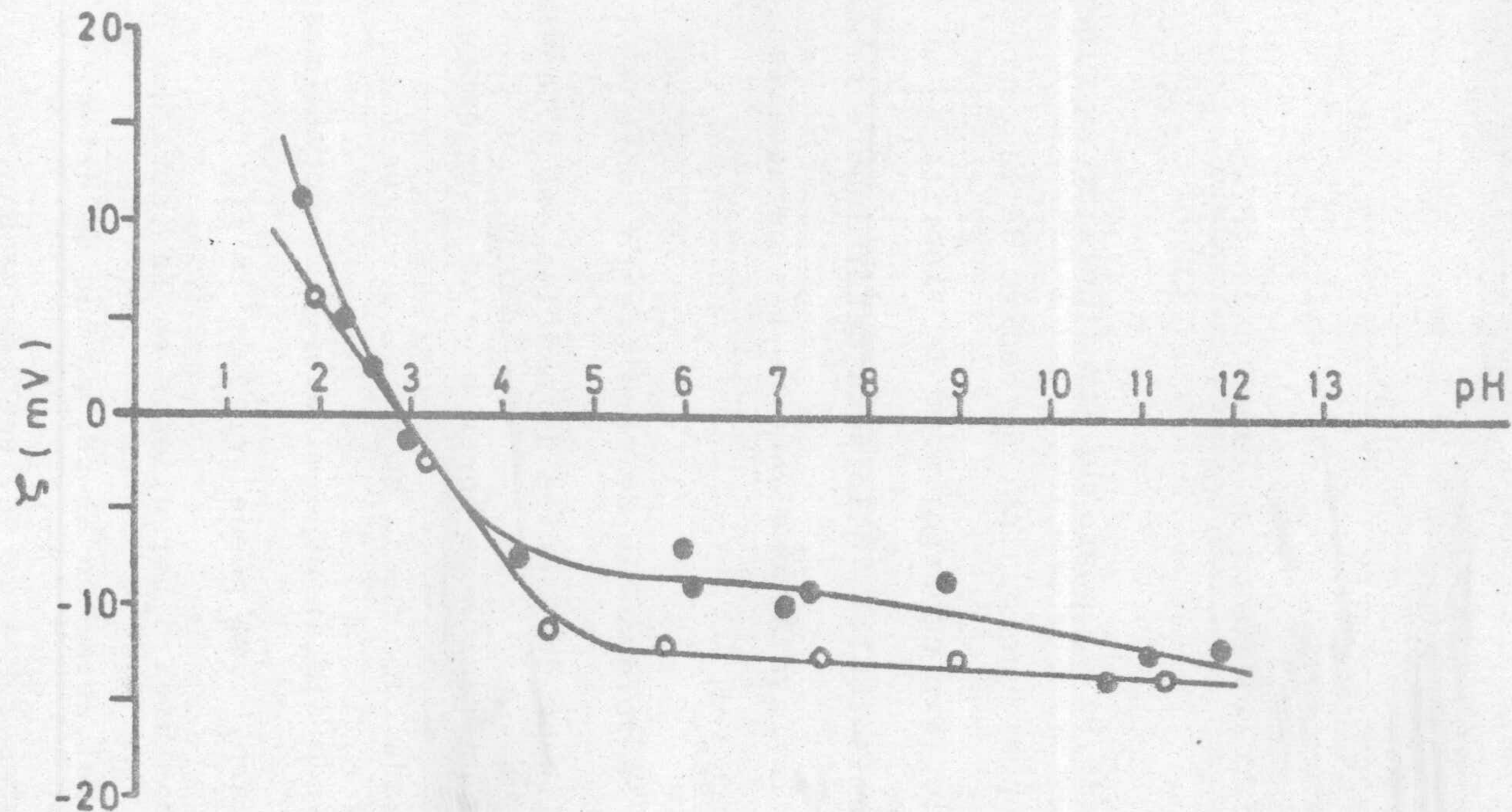


Figura III.5. Determinación del punto de carga nula de la fluorita para un tiempo de acondicionamiento de 3 minutos. ● agua desionizada, ○ disolución  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa.



disminuye lentamente a medida que nos movemos hacia los pH básicos, pasando desde -7,5 mV a pH = 4,2 hasta -12 mV a pH = 11,9.

Cuando se utiliza un tiempo de acondicionamiento de 24 horas (fig. III.6), el potencial zeta de la fluorita es negativo en todo el rango de pH (2-11), manteniéndose prácticamente constante alrededor de -10 mV.

Por último, como puede observarse en la figura III.5, hemos realizado una serie de medidas del potencial zeta en función del pH, pero en este caso, utilizando una disolución  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa como medio soporte. Tanto los valores de  $\zeta$  como su dependencia con la concentración de iones  $H^+$  son muy similares a los conseguidos en ausencia de ClNa. También se puede ver que la inversión del signo del potencial zeta se produce al mismo valor de pH (2,9), lo que demuestra que el ClNa se comporta como un electrolito indiferente. Por ello, en el presente trabajo, hemos utilizado este compuesto para ajustar la fuerza iónica de las distintas disoluciones.

En todas las experiencias realizadas mediante el método del potencial de flujo, la temperatura ha oscilado en un intervalo de 16 a 19 °C.

### III. 2.1.2. Efecto del pH sobre el potencial zeta en disoluciones de alquilsulfonato de sodio

Se ha realizado una serie de medidas del potencial zeta en



función del pH, manteniendo constante la concentración de colector y para un tiempo de acondicionamiento de 3 minutos.

En las figuras III.7-9 se representan los valores obtenidos para las concentraciones  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-6}$  y  $1,5 \cdot 10^{-6}$  M de dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato de sodio, respectivamente.

Como se puede ver, en todos los casos el signo del potencial zeta es negativo en todo el rango de pH, siendo su valor prácticamente igual para las tres longitudes de cadena y para las concentraciones utilizadas.

### *III. 2.1.3. Influencia de la concentración de surfactante sobre el potencial zeta*

El cambio producido en el potencial zeta de un mineral, debido a la adición de un agente surfactante, es un dato muy útil para conocer el mecanismo involucrado en la adsorción de dicho compuesto sobre la superficie del mineral. La figura III.10 muestra la dependencia del potencial zeta con la concentración de dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato de sodio para un valor constante de  $\text{pH} = 3,0 \pm 0,2$ .

Los tiempos de acondicionamiento del mineral con las disoluciones de colector han sido de 3 minutos para todas las experiencias, ya que éste es el tiempo utilizado en los ensayos de flotación.

Como puede verse, se ha obtenido una tendencia similar pa-



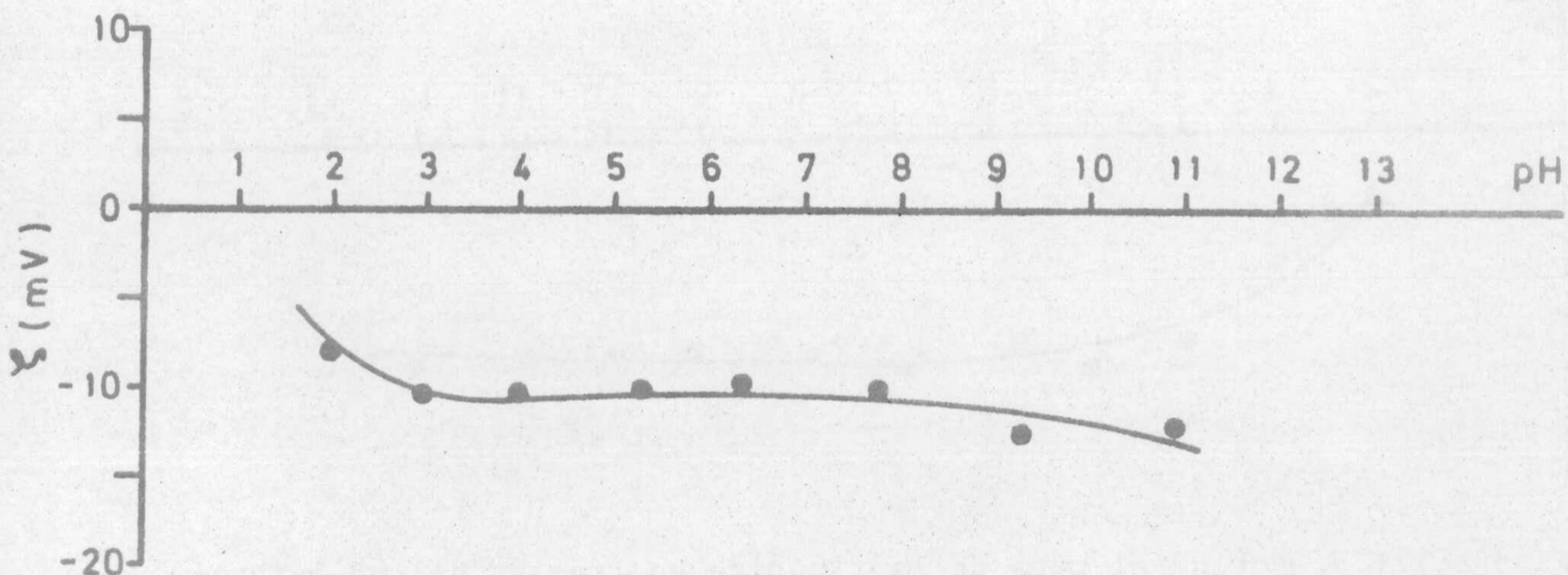


Figura III.6. Potencial zeta de la fluorita en agua desionizada en función del pH para un tiempo de acondicionamiento de 24 horas.

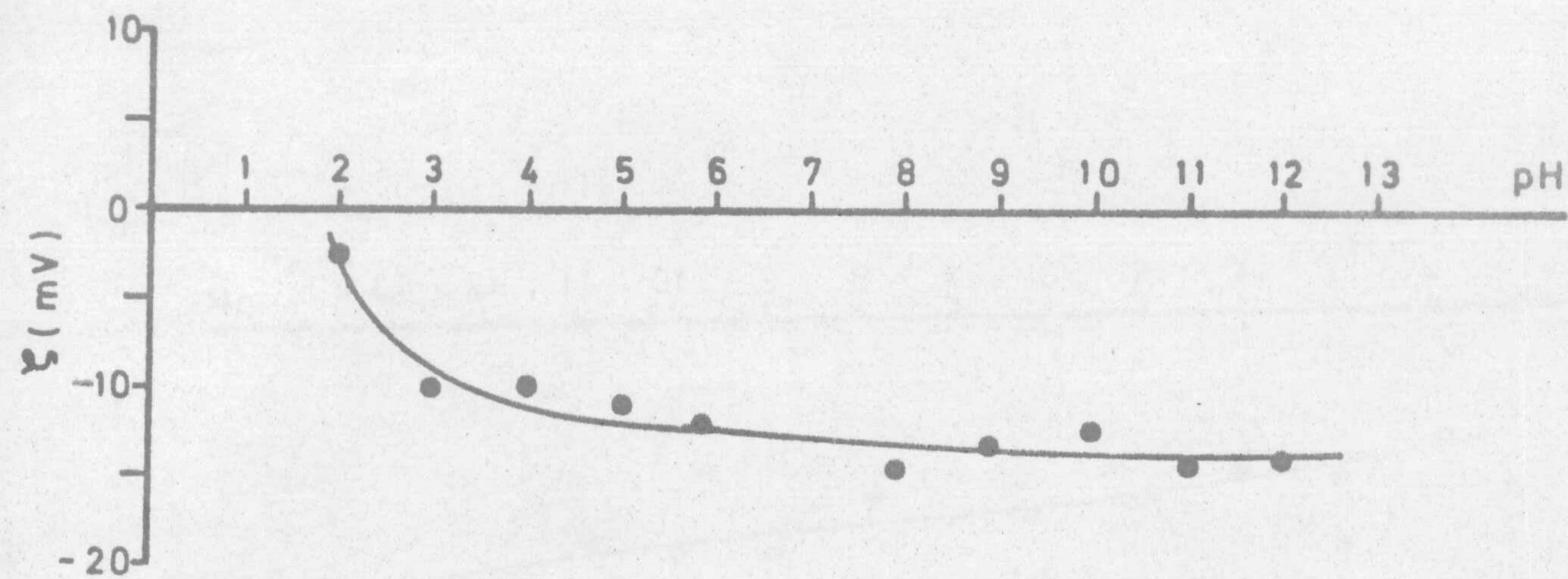


Figura III.7. Potencial zeta de la fluorita en función del pH inicial de la disolución, para una concentración constante  $2 \cdot 10^{-5}$  M de  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ . Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $ClNa$ .



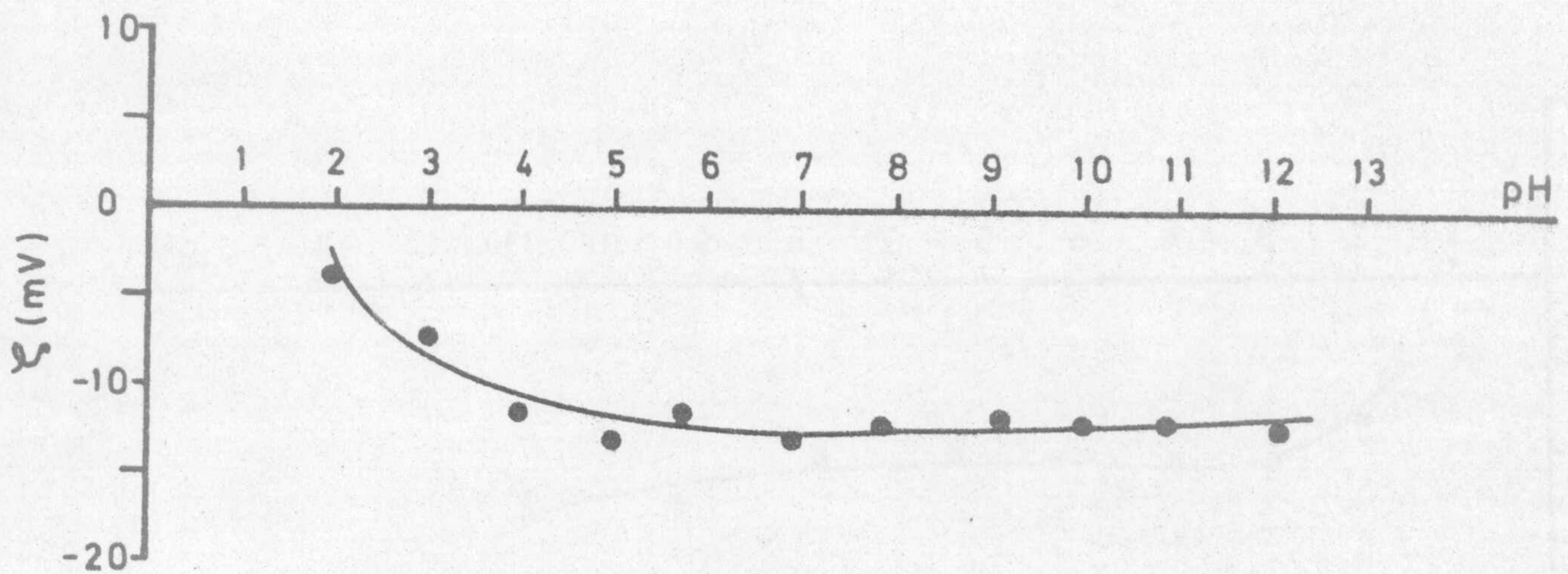


Figura III.8. Potencial zeta de la fluorita en función del pH inicial de la disolución, para una concentración constante  $5 \cdot 10^{-6}$  M de  $C_{14}H_{29}SO_3Na$ . Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $ClNa$ .

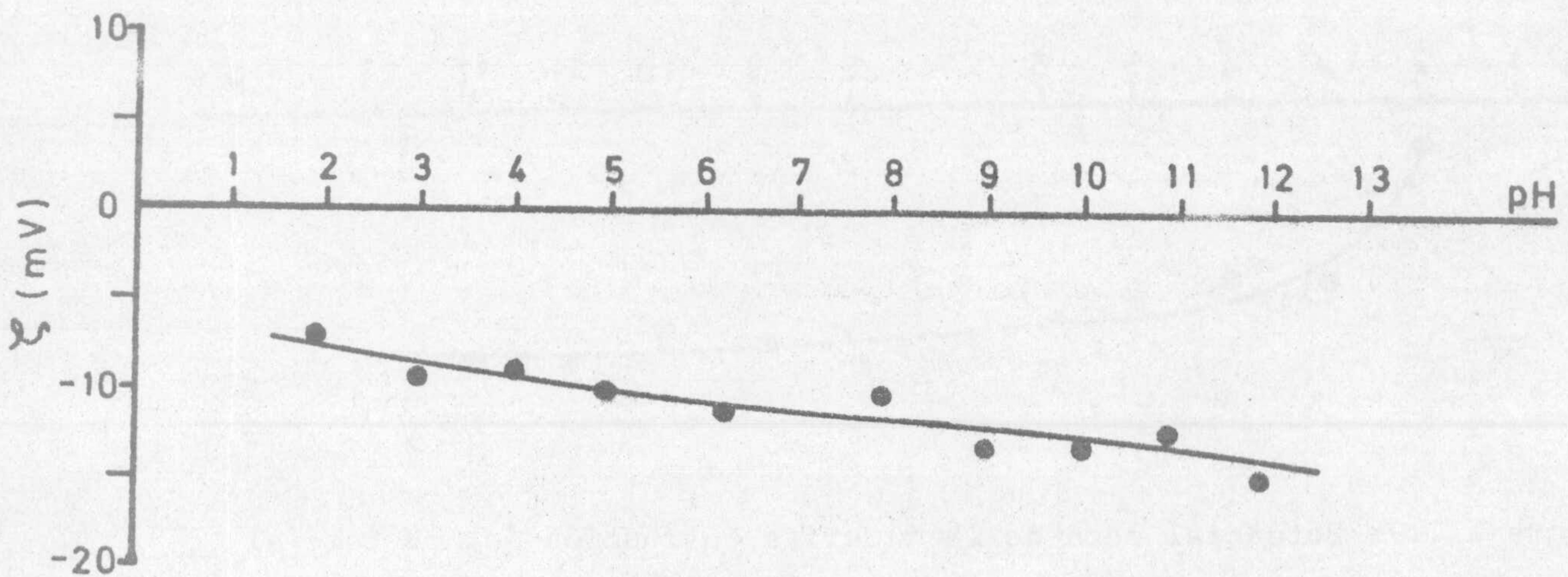


Figura III.9. Potencial zeta de la fluorita en función del pH inicial de la disolución, para una concentración constante  $1,5 \cdot 10^{-6}$  M de  $C_{16}H_{33}SO_3Na$ . Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $ClNa$ .



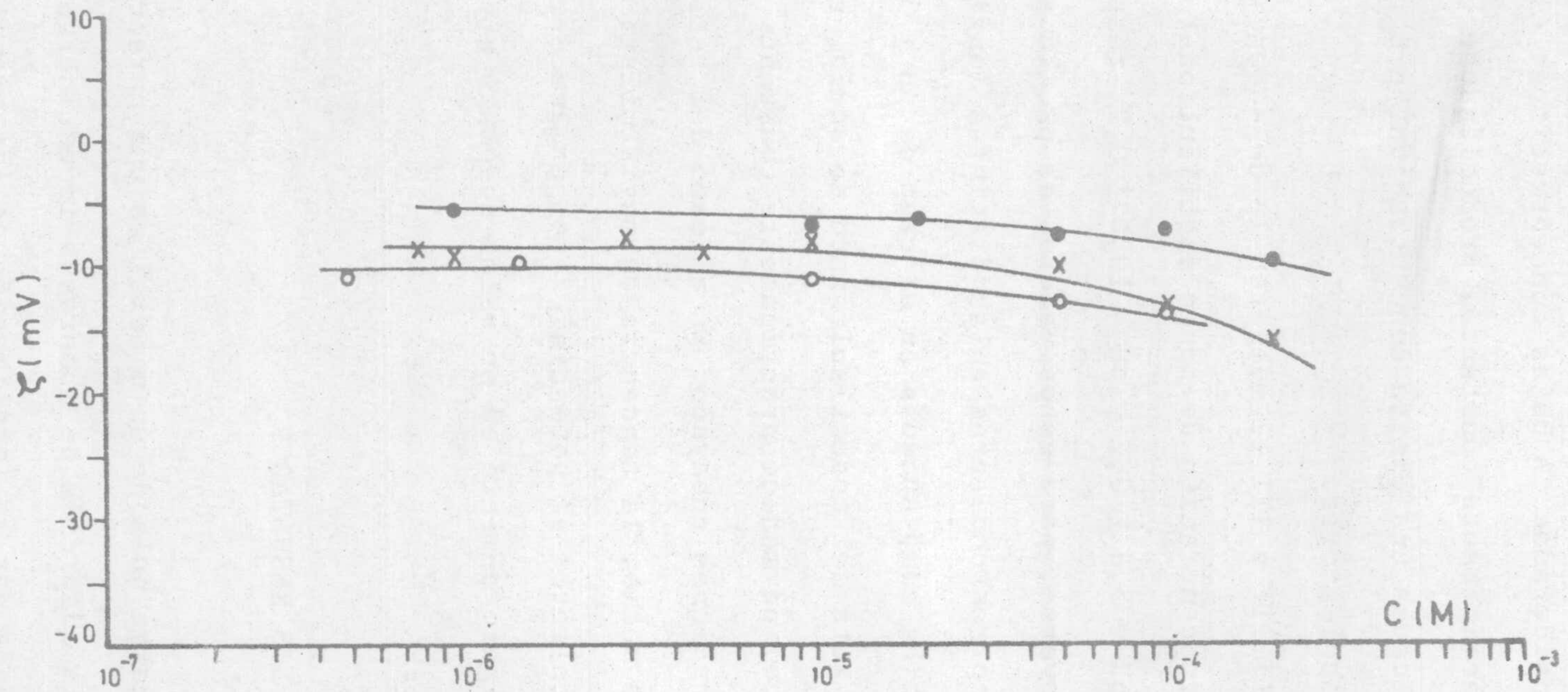


Figura III.10. Dependencia del potencial zeta de la fluorita con la concentración de alquilsulfonato de sodio a  $\text{pH} = 3,0 \pm 0,2$ . Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $\text{ClNa}$ . ●  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ , x  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ , o  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ .



ra las tres cadenas consideradas. A bajas concentraciones el potencial zeta permanece prácticamente constante, produciéndose un ligero aumento cuando se alcanza una cierta concentración, prácticamente igual para los tres colectores.

Las figuras III.11 y III.12 muestran la dependencia del potencial zeta con la concentración de iones alquilsulfonato para valores constantes de  $\text{pH} = 5,8 \pm 0,2$  y  $\text{pH} = 10,0 \pm 0,2$ , respectivamente. Como puede observarse, para estos valores de pH, la separación entre las curvas correspondientes a las distintas longitudes de cadena no es tan nítida como sucedía en el caso de  $\text{pH} = 3,0 \pm 0,2$ .

El potencial zeta del dodecilsulfonato de sodio, tanto para pH neutro como básico, permanece prácticamente constante para todo el rango de concentraciones ensayado. En el caso del tetradecil y hexadecilsulfonato de sodio, la tendencia es muy similar; a concentraciones bajas de colector el potencial zeta permanece constante, produciéndose un ligero aumento en su valor absoluto a partir de una concentración  $\approx 10^{-5}$  M.

### III. 2.2. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El punto de carga nula de un mineral es una característica importante, ya que la adsorción de numerosos iones inorgánicos y orgánicos está gobernada por la localización de las propiedades de la disolución (como por ej. el pH) con respecto al PCN (Somasun-



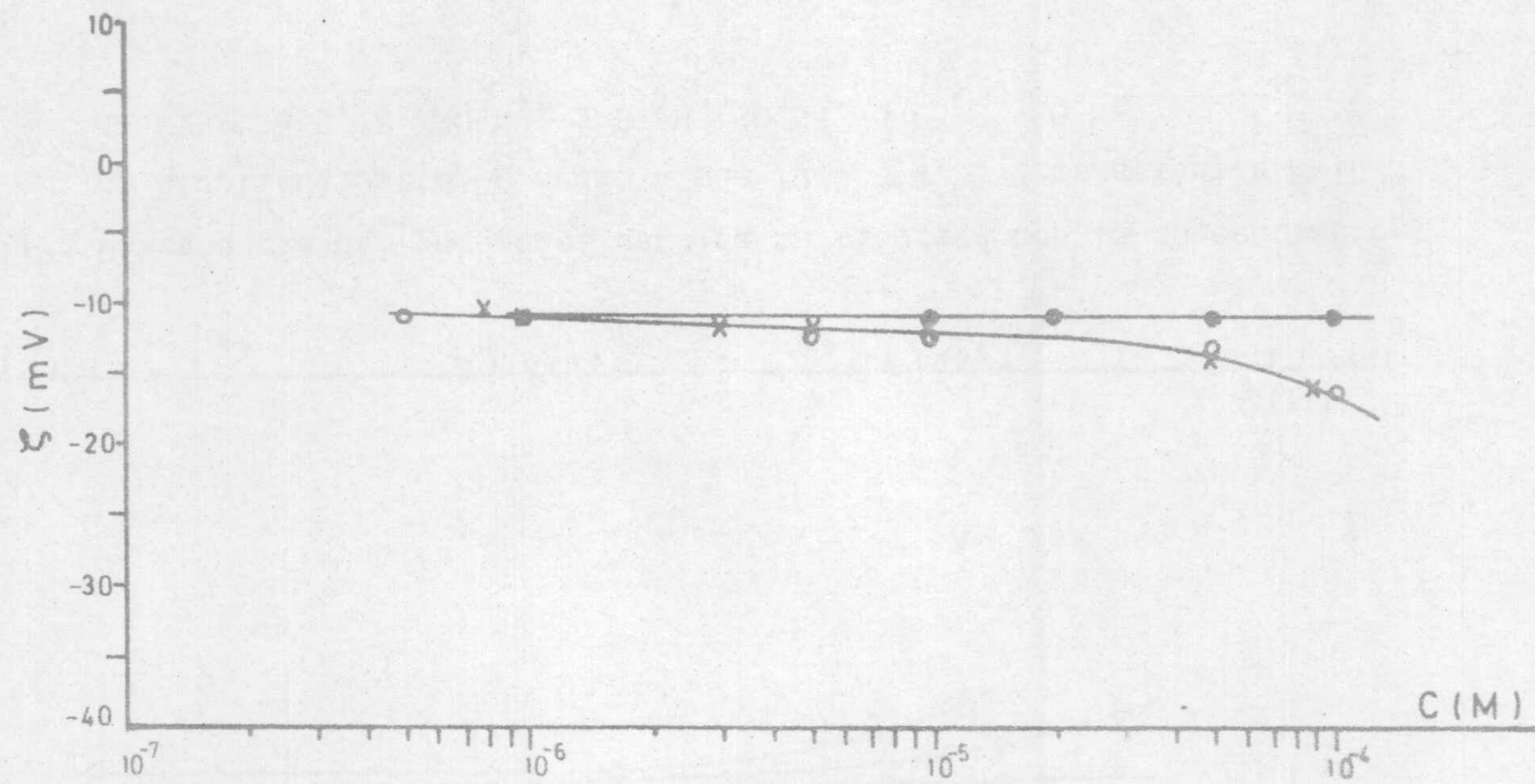


Figura III.11. Potencial zeta de la fluorita a  $\text{pH} = 5,8 \pm 0,2$ , en función de la concentración de alquilsulfonato de sodio. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $\text{ClNa}$ . ●  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ , x  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ , ○  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ .



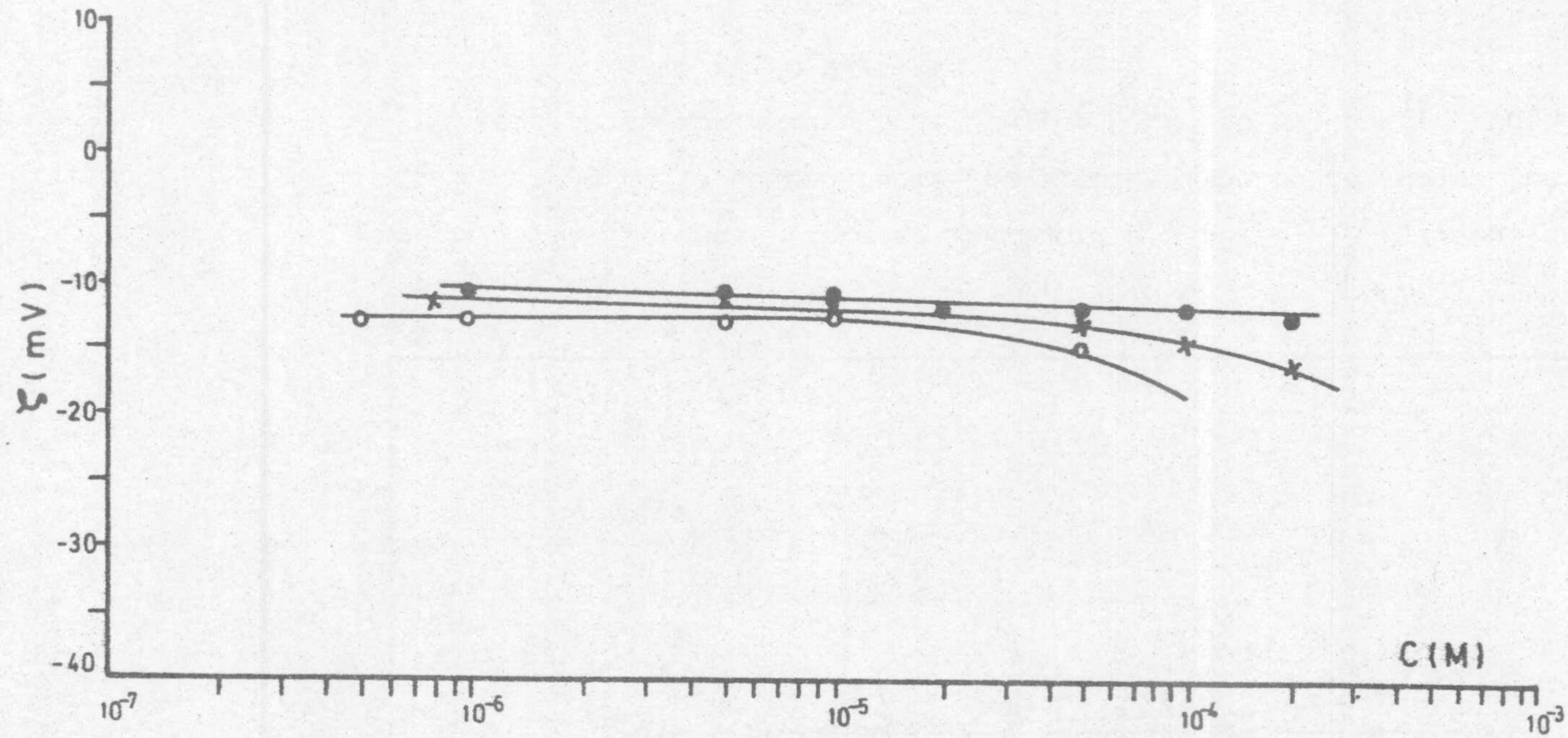


Figura III.12. Dependencia del potencial zeta de la fluorita con la concentración de alquilsulfonato de sodio a  $\text{pH} = 10,0 \pm 0,2$ . Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa. ●  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ , x  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ , o  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ .



darán, 1975a). Si en el caso de los óxidos y silicatos insolubles existe un buen acuerdo entre los distintos valores del punto de carga nula encontrados por diferentes autores (Parks, 1965; 1967; Cases, 1968) no sucede lo mismo con los minerales semisolubles, como es el caso de la fluorita, para la cual los resultados obtenidos en varias investigaciones difieren considerablemente (Tabla III.1). En la mayoría de estos estudios se observa una gran dependencia del potencial zeta con el pH. Sin embargo, hay casos excepcionales donde no se muestra esta dependencia. Por ejemplo, Sun (1943) ha presentado un estudio, según el cual el potencial zeta de la fluorita es positivo para todos los valores de pH, mientras que Rao (1967) obtiene un potencial zeta, negativo en todo el rango de pH.

Según Parks (1965), el punto de carga nula se podría desplazar hacia valores de pH más ácidos al aumentar la cristalinidad del mineral o cuando se encuentran impurezas aniónicas en la superficie del mismo.

Para Roche (1973), la obtención de PCN diferentes para dos fluoritas que hayan sido sometidas al mismo tipo de preparación podría ser debido al distinto porcentaje de superficies de exfoliación obtenidas durante el molido.

La importancia de la solubilidad de la fluorita se ha puesto de manifiesto en la determinación del punto de carga nula para dos tiempos de acondicionamiento distintos. Al aumentar éste desde 3 minutos hasta 24 horas se produce un desplazamiento del PCN hacia los



TABLA III-1. PCN DE LA FLUORITA

AUTORES	PCN	METODO	OBSERVACIONES
DOUGLAS Y ADAIR (1954)	<6,0	electroósmosis	Partículas de 40 $\mu\text{m}$ Disolución saturada de $\text{F}_2\text{Ca}$
DOBIAS Y SPURNY (1960)	7,7	electroósmosis	Partículas de 100-200 $\mu\text{m}$ Prelavado con $\text{ClH}$ diluido a 50 °C
CHOI (1963)	7,0	electroforesis	Acondicionamiento: 30 min Prelavado con $\text{ClH}$ caliente
HEJL Y SKRIVAN (1965)	9,6	electroósmosis	Acondicionamiento: 30 min Partículas de 100-200 $\mu\text{m}$
RAO (1967)	9,75	electroforesis	$\text{F}_2\text{Ca}$ sintética
DOBIAS (1968)	8,25 2,5-3	Potencial de flujo	Sin lavado previo Después de lavar con $\text{SO}_4\text{H}_2$
FUERSTENAU Y COL. (1968)	10,0	electroforesis	Partículas < 3 $\mu\text{m}$
MILLER Y HISKEY (1972)	10,2	electroforesis	Acondicionamiento: 10 min Partículas de tamaño <1,4 $\mu\text{m}$
BILSING Y GRUNER (1973)	6,5	Potencial de flujo	_____
CLEMENT Y COL. (1973)	9,2	electroforesis	_____
ROCHE (1973)	4,0 6,9 8,15 6,9	Potencial de flujo	Acondicionamiento: 30 min mineral de Montroc " de Hamman Acondicionamiento: 48 horas mineral de Montroc " de Hamman
GONZALEZ-CABALLERO Y COL. (1976)	8,4	Potencial de flujo	Acondicionamiento: 48 horas Partículas de tamaño 150-200 $\mu\text{m}$
ALIAGA Y ANFRUNS (1977)	10,6	electroforesis	Acondicionamiento: 5 min



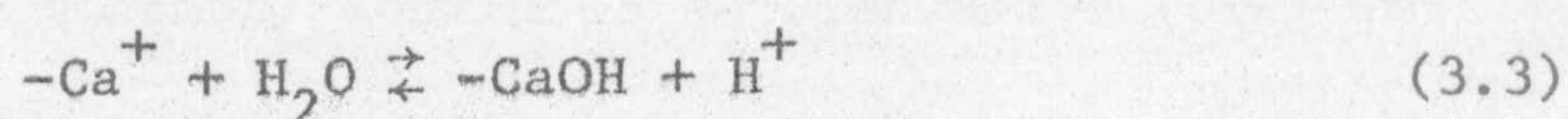
valores de pH más ácidos.

Este comportamiento se podría justificar si se tienen en cuenta los valores de la energía libre de hidratación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{F}^-$  en estado gaseoso. En efecto, de Bruyn y Agar (1962) fueron los primeros en sugerir que el signo de la carga superficial de un mineral, podría explicarse a partir de medidas de la energía libre de hidratación de los iones que constituyen su red cristalina. Este método ha dado resultados que concuerdan con los observados experimentalmente, para el caso de los haluros de plata (Miller y Callara, 1976) y los haluros alcalinos (Roman y col, 1968). En el caso de la fluorita, las energías libres de hidratación para los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{F}^-$  en estado gaseoso son, respectivamente, -362 y -110 Kcal/mol (Hunt, 1965). Estos valores implicarían que en ausencia de interacciones químicas específicas, la fluorita debería poseer una superficie cargada negativamente, y justificarían el desplazamiento sufrido por el PCN hacia valores de pH más ácidos al aumentar el tiempo de acondicionamiento, ya que la hidratación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  es energéticamente más favorable que la de los iones  $\text{F}^-$ . Por otra parte, algunos autores (Roche, 1973; Bruque, 1977) han puesto de manifiesto que al aumentar el tiempo de acondicionamiento el desplazamiento del PCN se produce hacia los valores de pH más básicos. En cualquier caso, tanto estos resultados como los reflejados en la tabla III.1 vendrían a confirmar la individualidad de cada especie mineralógica.

La generación de la carga superficial de la fluorita, im-



plica la disolución y posterior hidrólisis de las especies superficiales, así como, generalmente, las reacciones de éstas con los constituyentes de la disolución (Somasundaran y Hanna, 1977). Debido al proceso de molido y a la solubilidad de la fluorita, se producirán sobre la superficie de la misma numerosos defectos (defectos de coordinación, de Frenkel, de Schottky, etc.), algunos de los cuales pueden saturarse de moléculas de agua según las ecuaciones:



Al aumentar el pH, el equilibrio (3.2) se desplaza hacia la izquierda, aumentando el carácter negativo de la superficie. Al disminuir el pH aumentará el carácter positivo de la superficie, de acuerdo con la ecuación (3.3).

Según Roche (1973) la carga positiva de la superficie puede ser debida a la adsorción de protones, según las ecuaciones:



Los equilibrios (3.2) a (3.5) nos indican que los iones  $H^+$  y  $OH^-$  son determinantes del potencial, de acuerdo también con



Douglas y Adair (1954) y con Dobias (1968).

En cuanto al papel ejercido por los iones que constituyen la red cristalina ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{F}^-$ ), González-Caballero y col (1976) han encontrado que el ión fluoruro es determinante del potencial, mientras que el ión calcio se comporta como indiferente a  $\text{pH} = 5,6 \pm 0,2$ .

Hay que dejar constancia de que si se utilizan tiempos de acondicionamiento del mineral con la disolución suficientemente grandes y en atmósfera abierta, puede tener lugar la carbonatación de la superficie de la fluorita para valores de  $\text{pH} > 8$ . Esto daría lugar a la aparición, en el equilibrio, de carbonato cálcico en fase sólida (Miller y Hiskey, 1972).

Generalmente se acepta que cuando un electrolito se adsorbe químicamente en la interfase sólido/líquido, provoca un desplazamiento notable en el punto de carga nula del mineral (Han y col, 1973; Osseo-Asare y Fuerstenau, 1973; Fuerstenau y Wakamatsu, 1975; Fridriksberg y col, 1979).

De los datos presentados en las figuras III.7-9, se observa que la forma de las curvas de dependencia del potencial zeta con el pH, cuando las concentraciones de alquilsulfonato de sodio utilizadas son relativamente bajas, es la misma que la obtenida en ausencia de surfactante (Fig. III.5), excepto en un desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores inferiores de pH. Esta conducta permite asegurar que los iones alquilsulfonato se adsorben fuertemente sobre la fluorita y que existe una interacción de tipo químico entre



la cabeza polar del colector y la superficie del mineral, en este sistema.

Resultados semejantes han sido descritos por Shergold y Mellgren (1969) para el sistema hematita-dodecilsulfato de sodio, Osseo-Asare y col (1975) para la interfase yoduro de plata-alquil-sulfonato de sodio y Mishra y col (1980) en el caso del sistema hidroxiapatito-dodecilsulfonato de sodio.

En las figuras III.10 a III.12 se puede observar la dependencia del potencial zeta con la concentración de surfactante, cada una de ellas para un valor característico de pH. A bajas concentraciones el potencial zeta en presencia de iones alquilsulfonato permanece prácticamente constante. Este comportamiento puede ser debido a la acción de dos procesos que se contrarrestan:

- 1) La adsorción de surfactante, que provocaría un incremento en la carga negativa de la superficie.
- 2) La compresión de la parte difusa de la doble capa eléctrica debido a la presencia de contraiones  $\text{Na}^+$ , que produciría una disminución de  $|\zeta|$ .

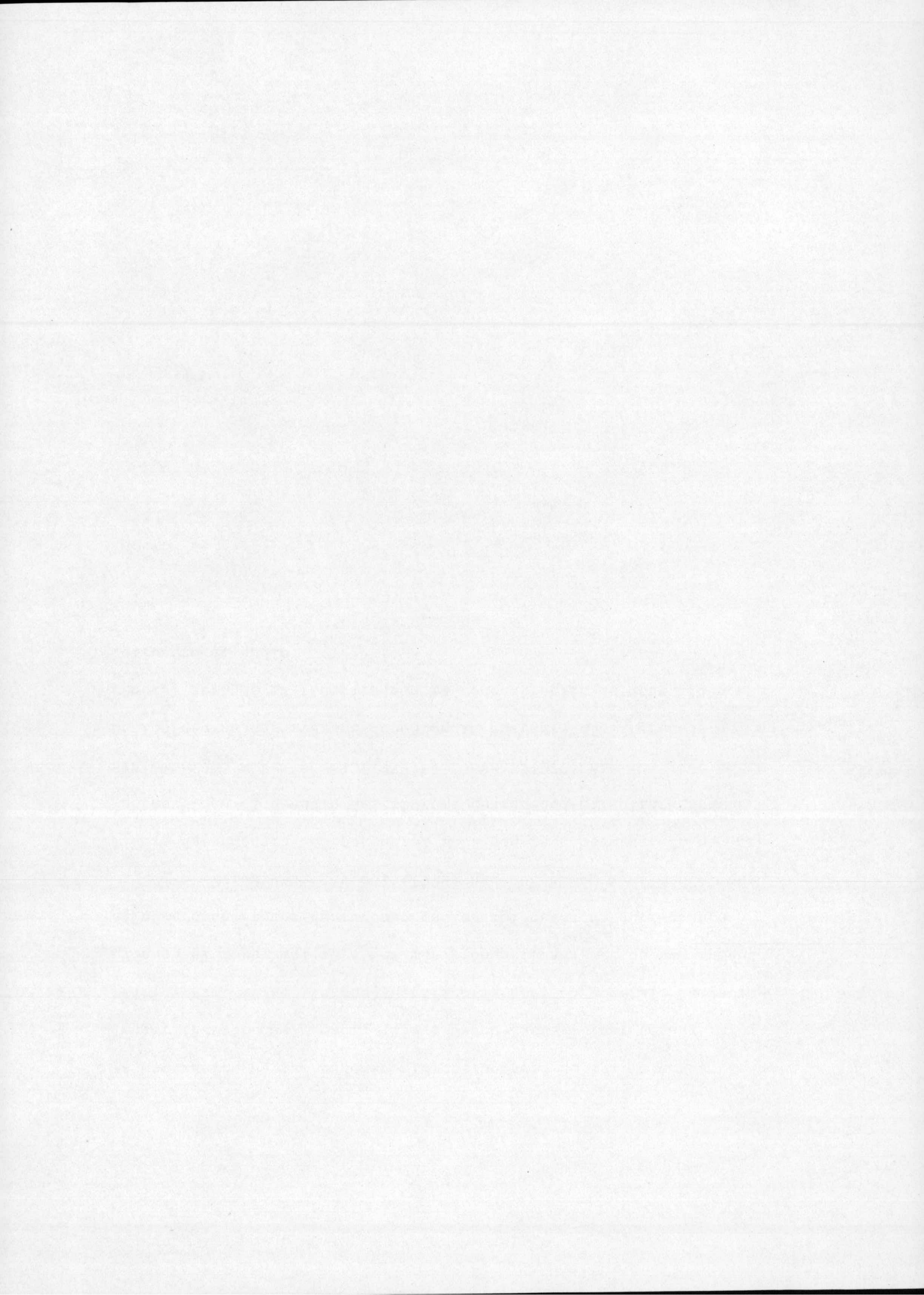
Sólo en el caso del dodecilsulfonato de sodio a pH neutro y básico el potencial zeta permanece constante en todo el rango de concentraciones ensayado. En los demás casos estudiados, se produce un ligero cambio en la pendiente de la gráfica ( $\zeta$ ,  $\log C$ ) cuando se alcanza una cierta concentración ( $\approx 10^{-5}$  M). Esto podría deberse a



la asociación de las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de colector (Fuerstenau y Modi, 1959 ; Osseo-Asare y Fuerstenau, 1973; Plitt y Kim, 1974), lo que justificaría que, en general, la variación en el potencial zeta sea más pronunciada a medida que aumenta el número de átomos de carbono en las moléculas de surfactante.

Fridriksberg y col (1979) han obtenido, igualmente, una ligera dependencia del potencial zeta con la concentración de surfactante, en el estudio del sistema cuarzo-dodecilsulfato sódico. Sin embargo, Mukai y col (1959) y Dobias (1977) han mostrado datos en los que se observa una dependencia bastante más acentuada del potencial zeta de la fluorita con la concentración de dodecilibencenosulfonato de sodio.







CAPITULO IV

ADSORCION EN LA INTERFASE FLUORITA-DISOLUCION ACUOSA DE SURFACTANTE







#### IV. ADSORCION EN LA INTERFASE FLUORITA/DISOLUCION ACUOSA DE SURFACTANTE

##### IV. 1. INTRODUCCION

La adsorción de agentes tensioactivos en la interfase sólido/líquido es de una gran importancia tecnológica en campos muy diversos, tales como la clarificación y purificación de medios líquidos, detergencia, flotación de minerales, corrosión, estabilización de dispersiones coloidales, lubricación, etc. En tales interfases, la adsorción de surfactante puede ser el resultado de una interacción química o física con la superficie, o de una combinación de ambas. La complejidad del proceso está determinada, en todo caso, por factores tales como la naturaleza del adsorbato y del sólido adsorbente, así como por la composición química de la disolución acuosa. Si el surfactante es iónico, la doble capa eléctrica que se forma en la interfase puede afectar significativamente al proceso de adsorción. En este caso, la concentración de iones determinantes del potencial en la disolución acuosa controla la adsorción, debido a que estos iones determinan tanto el signo como la cuantía de la carga superficial.

Las investigaciones realizadas hasta ahora para obtener una mejor comprensión del mecanismo de adsorción de los agentes tensioactivos en la interfase sólido/líquido, no han alcanzado todavía el nivel de desarrollo, tanto teórico como experimental, conseguido



en el estudio de la adsorción de gases sobre superficies sólidas ( Hill, 1946;1947;1963; Halsey y Champion, 1953; Fowler y Guggenheim, 1960; Thomy, 1968), y esto por varias razones:

- En primer lugar, es necesario trabajar con adsorbatos puros que no contengan más que un número determinado de grupos  $\text{CH}_2$  en la cadena alquílica. Estos adsorbatos de tal pureza han sido, incluso hasta recientemente, difíciles de obtener.
- Hay que aplicar métodos analíticos cuantitativos para el control de las especies adsorbidas sobre adsorbentes cuya superficie específica es inferior a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- Las moléculas de surfactante, así como el adsorbente, están inmersas en disoluciones acuosas, lo que implica la necesidad de conocer adecuadamente la interfase sólido/agua así como la estructura de ésta en las proximidades de la interfase.

Por otra parte, en lo que respecta a los resultados obtenidos con los colectores aniónicos del tipo alquilsulfonato o alquilsulfato, éstos no han permitido hasta ahora establecer criterios definidos sobre el mecanismo de interacción entre estos compuestos y los minerales "semisolubles". En efecto, mientras algunos autores han sugerido la formación de sales entre los cationes del retículo mineral y los iones del colector (Schulman y Smith, 1953; Cumming y Schulman, 1959; Shergold, 1972), otros consideran que la interacción electrostática es el principal mecanismo de adsorción, basándose en la correlación obtenida entre la respuesta a la flota-



ción y la evolución de la carga eléctrica superficial de los minerales (Mukai y col, 1959; Choi, 1963; Somasundaran y Agar, 1972). Es necesario, por tanto, contribuir con nuevas experiencias a la clarificación del mecanismo de adsorción que se da en este tipo de sistemas. Con esta finalidad, en el presente capítulo aportamos datos sobre la adsorción en la interfase fluorita/disolución acuosa de alquilsulfonato de sodio. Se ha investigado el efecto de la longitud de la cadena alquílica del colector y de su concentración, así como la influencia del pH de la disolución, la temperatura y el tamaño de la muestra. La dependencia de las isotermas de adsorción con los factores anteriormente citados se interpreta en términos de los modelos de Stern-Grahame, de la doble capa eléctrica, y de Cases, sobre la adsorción localizada en superficies heterogéneas. A la luz de estos modelos se ha examinado y discutido la termodinámica del proceso de adsorción.

Finalmente, y con objeto de aportar nuevos datos que permitan profundizar en el estudio del mecanismo de adsorción en el sistema fluorita/disolución acuosa de cloruro de alquilamonio, se han realizado isotermas de adsorción para varios pHs de la disolución considerada.



#### IV. 2. FUNDAMENTOS

La adsorción de un agente tensioactivo en la interfase sólido/líquido es el resultado de una interacción favorable de tipo químico o físico entre el adsorbato y el adsorbente u otras especies intermedias que se acumulan en la interfase.

A partir de las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente se puede conseguir información sobre los aspectos termodinámicos de la adsorción del colector en la interfase sólido/líquido. Varios son los modelos que se han propuesto para explicar la naturaleza de la adsorción de los iones surfactantes en dicha interfase. Sin embargo, únicamente dos de estos modelos han sido los más utilizados durante los últimos años. Uno de ellos, debido a Fuerstenau y col (1964) y el otro a Cases (1968), Prédali y Cases (1973) y Cases y col (1975). La interpretación de Fuerstenau está basada en el modelo de Stern-Grahame de la doble capa eléctrica (Stern, 1924; Grahame, 1947). Según este modelo, en la región de bajas concentraciones se llega a producir un cambio brusco en la pendiente de la isoterma, que es debido a la asociación de las cadenas hidrocarbonadas de los iones adsorbidos, con formación de un agregado bidimensional denominado "hemimicela". Por otra parte, el tratamiento de Cases, aunque también supone una condensación bidimensional de los iones adsorbidos a través de interacciones laterales de las cadenas, interpreta los resultados en términos de las



isotermas teóricas establecidas por Frumkin, Fowler, Hill y Halsey. A continuación pasamos a discutir brevemente estos dos modelos de adsorción:

a) Modelo de Stern-Grahame

Un sistema heterogéneo está en equilibrio, a unas condiciones dadas de presión y temperatura, cuando el potencial químico de las distintas especies presentes, es igual en todas las fases. Para un ión colector  $i$ , el potencial químico en el seno de la disolución viene dado por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4.1)$$

donde  $\mu_i^0$  es el potencial químico en el estado estándar y  $a_i$  la actividad del ión en disolución. El potencial químico de la misma especie, adsorbida en la superficie,  $\mu_i^s$ , es:

$$\mu_i^s = (\mu_i^0)^s + RT \ln a_i^s \quad (4.2)$$

donde  $(\mu_i^0)^s$  y  $a_i^s$  tienen el mismo significado que  $\mu_i^0$  y  $a_i$ , pero referidas a la superficie. En el equilibrio se ha de cumplir que  $\mu_i = \mu_i^s$ , por tanto:

$$\frac{a_i^s}{a_i} = \exp \frac{\mu_i^0 - (\mu_i^0)^s}{RT} \quad (4.3)$$



Esta relación puede transformarse en la conocida ecuación de Stern-Grahame, con las siguientes aproximaciones:

$$a_i = C \quad (4.4)$$

donde C es la concentración de la especie i en el seno de la disolución, que se supone muy diluida.

y

$$a_i^s = \frac{\Gamma_\delta}{2r} \quad (4.5)$$

donde  $\Gamma_\delta$  es la densidad de adsorción en el plano de Stern y r el radio efectivo del ión adsorbido. Si definimos la energía libre molar estándar,  $\Delta G_{ads}^0$ , como:

$$\Delta G_{ads}^0 = (\mu_i^0)^s - \mu_i^0 \quad (4.6)$$

entonces, sustituyendo estas tres últimas ecuaciones en la (4.3) se obtiene la ecuación de Stern-Grahame:

$$\Gamma_\delta = 2rC \exp(-\Delta G_{ads}^0/RT) \quad (4.7)$$

Esta ecuación nos permite obtener la energía libre molar estándar de adsorción a partir de las isothermas experimentales. Con la ecuación precedente podemos poner  $\Delta G_{ads}^0$  en forma explícita me-



diante la expresión:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -RT \ln \left\{ \frac{\Gamma_{\delta} \cdot 10^{11}}{2rC} \right\} \quad (4.8)$$

donde  $\Gamma_{\delta}$  viene dada en moles/cm<sup>2</sup>, r en Å y C, concentración de equilibrio, en moles/l.

Al proceso de adsorción pueden contribuir numerosos factores, tales como la interacción electrostática, enlaces de tipo covalente, enlaces por puentes de hidrógeno, interacción no-polar entre el adsorbato y los "sitios" hidrófobos del sólido, interacción lateral entre las especies adsorbidas y desolvatación o solvatación de las especies debido al proceso de adsorción. Por lo tanto,  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  es la suma de un determinado número de términos, que caracterizan cada uno de los anteriores factores, y se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = & \Delta G_{\text{elec}}^{\circ} + \Delta G_{\text{quím}}^{\circ} + \Delta G_{\text{C-C}}^{\circ} + \Delta G_{\text{C-S}}^{\circ} + \\ & + \Delta G_{\text{H}}^{\circ} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \dots \end{aligned} \quad (4.9)$$

$\Delta G_{\text{elec}}^{\circ}$  representa el término de interacción electrostática y es igual a  $zF\psi_{\delta}$ , donde z es la valencia del adsorbato, F la constante de Faraday y  $\psi_{\delta}$  el potencial en el plano de Stern;  $\Delta G_{\text{quím}}^{\circ}$  es el término químico debido al enlace covalente;  $\Delta G_{\text{C-C}}^{\circ}$  es el término de-



bido a la interacción lateral cadena-cadena entre las especies de surfactante adsorbidas;  $\Delta G_{C-S}^{\circ}$  representa una interacción similar entre las cadenas hidrocarbonadas y la superficie hidrófoba del sólido;  $\Delta G_H^{\circ}$  es el término debido al enlace por puentes de hidrógeno y  $\Delta G_{H_2O}^{\circ}$  representa el término correspondiente a la hidratación de las especies de surfactante o de cualquier especie desplazada de la interfase, debido a la adsorción. Para cada sistema colector/mineral, uno o varios de los términos anteriormente citados pueden contribuir al proceso de la adsorción, dependiendo del tipo de mineral y colector, de la concentración de éste, de la temperatura, del pH de la disolución, etc. Para los minerales no-metálicos, la atracción electrostática y los efectos debidos a la interacción lateral son los que determinan en mayor medida la adsorción de agentes tensioactivos; sin embargo, para los minerales que constituyen el grupo de los "semisolubles", tales como la fluorita y calcita, el término de interacción química puede hacerse significativo (Goddard y Somasundaran, 1976; Somasundaran y Hanna, 1977; Somasundaran y Ananthapadmanabhan, 1979).

b) Modelo de Cases sobre la adsorción localizada

El modelo propuesto por Cases y sus colaboradores (1968; 1975) considera el proceso de adsorción como una condensación sobre una superficie homogénea, o heterogénea, similar a la que se produce en la adsorción de gases sobre superficies sólidas, a temperaturas moderadamente bajas. La expresión general de la ecuación de equi-



librio entre una capa adsorbida sobre una superficie energéticamente homogénea, y su medio ambiente, se puede escribir en la forma:

$$kT \ln C = -kT \ln W_a - \phi_a + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4.10)$$

donde C es la concentración molar de equilibrio del adsorbato en disolución,  $k \ln W_a$  representa la contribución de todos los términos entrópicos para una molécula adsorbida, excepto el de configuración, que es  $k \ln \{\theta/(1-\theta)\}$ . k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y  $\theta$  el grado de recubrimiento de la superficie.  $\phi_a$  es la energía diferencial de desorción por molécula,

$$\phi_a = \frac{\partial T_a}{\partial N_a} \quad (4.11)$$

donde  $T_a$  es el trabajo integral de desorción de  $N_a$  moléculas adsorbidas.

Suponiendo que  $\phi_a$  es independiente del grado de recubrimiento, es decir, si admitimos que no existen interacciones laterales, la ecuación anterior se puede escribir en la forma conocida como "isoterma de Langmuir":

$$\theta = \frac{C}{C + (1/B)} \quad (4.12)$$

donde B viene dada por:



$$B = W_a \exp \{ \phi_a^0 / kT \} \quad (4.13)$$

con  $\phi_a \equiv \phi_a^0$ , siendo ésta únicamente dependiente de las interacciones normales entre la molécula adsorbida y la superficie.

En el caso particular  $\theta \ll 1$ , entonces  $C \ll (1/B)$ , y se tiene:  $\theta = B \cdot C$ , que es la conocida expresión de la ley de Henry.

En presencia de enlaces laterales, se pueden hacer las siguientes suposiciones:

1)

$$\phi_a = \phi_a^0 + w\theta \quad (4.14)$$

donde  $\phi_a^0$  es, como hemos dicho, la energía de interacción normal entre una molécula adsorbida y la superficie, y  $w\theta$  representa las interacciones laterales entre las especies adsorbidas.

2) En la capa adsorbida el número de coordinación y las interacciones laterales son las mismas que las que se dan en un plano reticular de la fase condensada; esto conduce a la expresión:

$$\phi_o = \phi_o^0 + (w/2) \quad (4.15)$$

donde  $\phi_o$  es la energía de desorción para una molécula situada en la "posición de semicristal" (fuera de la capa de moléculas adsorbidas aunque formando parte del retículo que constituye la "fase condensada") y  $\phi_o^0$  representa la energía de interacción normal de una molécula



la del plano escogido en dicha fase, con las moléculas del retículo situadas fuera de dicho plano.

3) Las contribuciones entrópicas de la capa adsorbida,  $W_a$ , son idénticas a las de un plano reticular dado de la fase condensada,  $W_o$ .

Para el equilibrio fase condensada-disolución se puede obtener, utilizando análogos razonamientos a los que se consideraron para la ecuación (4.10) una expresión de la forma:

$$kT \ln C_o = -kT \ln W_o - \phi_o \quad (4.16)$$

donde  $k \ln W_o$  representa la contribución de todos los términos entrópicos para una molécula situada en la "posición de semicristal" y  $C_o$  es la concentración de saturación del colector en la fase condensada, que será, en general, proporcional (aunque no igual) a la concentración micelar crítica.

Restando (4.16) de la (4.10), es decir, comparando la ecuación de equilibrio de la fase adsorbida con la correspondiente ecuación para la fase condensada en equilibrio, así mismo, con la disolución (lo que equivale a considerar la fase condensada como referencia para el estudio de la adsorbida), se obtiene:

$$kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} = (\phi_a^o - \phi_o^o) - \frac{w}{2}(1-2\theta) + \Delta\mu \quad (4.17)$$



donde  $\Delta\mu = kT \ln (C/C_0)$ , es una medida de la "subsaturación" del colector en disolución acuosa.

La ecuación (4.17) es la isoterma de Frumkin-Fowler para una capa de moléculas adsorbidas, con interacciones laterales. Esta ecuación tiene un punto de inflexión para  $\theta = 0,5$ ; en este punto, para valores de la energía de interacción lateral tales que  $w < 4kT$  la pendiente de la isoterma tiene valor finito. Por otra parte, cuando  $w > 4kT$ , la pendiente de la isoterma es infinita para  $\theta = 0,5$ .

Cases (1968) generalizó la ecuación (4.17) para el caso de superficies heterogéneas, obteniendo como resultado para la isoterma de adsorción una pendiente constante y finita hasta un valor de  $\theta$  próximo a la unidad.

En este caso, la superficie se puede considerar formada por un conjunto de dominios equienergéticos  $i$ , para cada uno de los cuales se pueden aplicar las siguientes ecuaciones:

$$kT \ln C = -kT \ln W_a - \phi_{a,i} + kT \ln \frac{\theta_i}{1-\theta_i} \quad (4.18)$$

y

$$\phi_{a,i} = \phi_{a,i}^0 + \theta_i w \quad (4.19)$$

Las ecuaciones (4.18) y (4.19) son equivalentes a las (4.10) y (4.14), obtenidas para el caso de una superficie homogénea,

Cuando sobre el dominio  $i$  se forma una fase condensada, se puede aplicar una ecuación similar a la (4.17):



$$kT \ln \frac{\theta_i}{1-\theta_i} = (\phi_{a,i}^0 - \phi_o^0) - \frac{w}{2}(1-2\theta_i) + \Delta\mu_i \quad (4.20)$$

En el caso de superficies heterogéneas, la condensación del adsorbato sobre cada uno de los dominios de energías distintas,  $\phi_{a,i}^0$ , se realizará a diferentes subsaturaciones,  $\Delta\mu_i$ , y por lo tanto, la isoterma estará compuesta de un cierto número de tramos, en forma de escalón, en el dominio de la monocapa. Por otra parte, si el número de dominios es elevado, y además suponemos que  $w > 4kT$ , las diferencias  $\Delta\mu_{i+1} - \Delta\mu_i$  tenderán a cero y la isoterma puede representarse por una línea recta, cuya pendiente será independiente de la longitud de la cadena alquílica. En este caso, cada uno de los puntos de la isoterma representa un dominio  $i$  homogéneo.

Los resultados experimentales obtenidos por numerosos autores (Cases, 1968; 1970; 1979; Prédali, 1971; Cases y col, 1975; Goujon y col, 1976; González-Caballero y col, 1980) se interpretan bastante bien mediante la isoterma teórica de Frumkin-Fowler. Sin embargo, hay que hacer constar que la suposición, en este modelo, de que los términos entrópicos de la capa adsorbida en el seno de un medio acuoso son iguales a los que se obtendrían, supuesta la adsorción en fase gaseosa (hipótesis necesaria para el cálculo de  $W_a$ ), es algo muy cuestionable. En efecto, la estructura del agua juega un importante papel en la adsorción, ya que cualquier molécula de agua liberada durante el proceso modificaría significativamente la entropía del sistema.



#### IV. 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

##### IV. 3.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El trazado de las isothermas de adsorción exige la obtención de la concentración de equilibrio, es decir, la concentración de surfactante en la disolución cuando se ha alcanzado el equilibrio adsorbato-adsorbente. Por lo tanto, es necesario conocer el tiempo requerido para alcanzar este valor. Para ello, hemos realizado un estudio de la cinética de adsorción utilizando disoluciones de alquilsulfonato de sodio en las condiciones experimentales en que posteriormente serían realizadas las isothermas de adsorción, es decir,  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$  y temperaturas de 278, 298 y 323 K. En las figuras IV.1-4 se muestran los resultados obtenidos al representar la cantidad de surfactante adsorbida, por unidad de masa de mineral ( $\Gamma_m$ ), frente al tiempo. Las concentraciones iniciales se han elegido de forma tal que corresponden, aproximadamente, a los máximos valores utilizados en la construcción de las isothermas de adsorción. Como se puede observar, a excepción hecha del hexadecilsulfonato de sodio, en todos los demás casos el tiempo requerido para que se alcance el equilibrio está comprendido entre 20 y 40 minutos. En el caso del colector de mayor longitud de cadena, no ha sido posible construir las isothermas de adsorción debido a que el intervalo de concentraciones de equilibrio se encuentra en el límite de detección



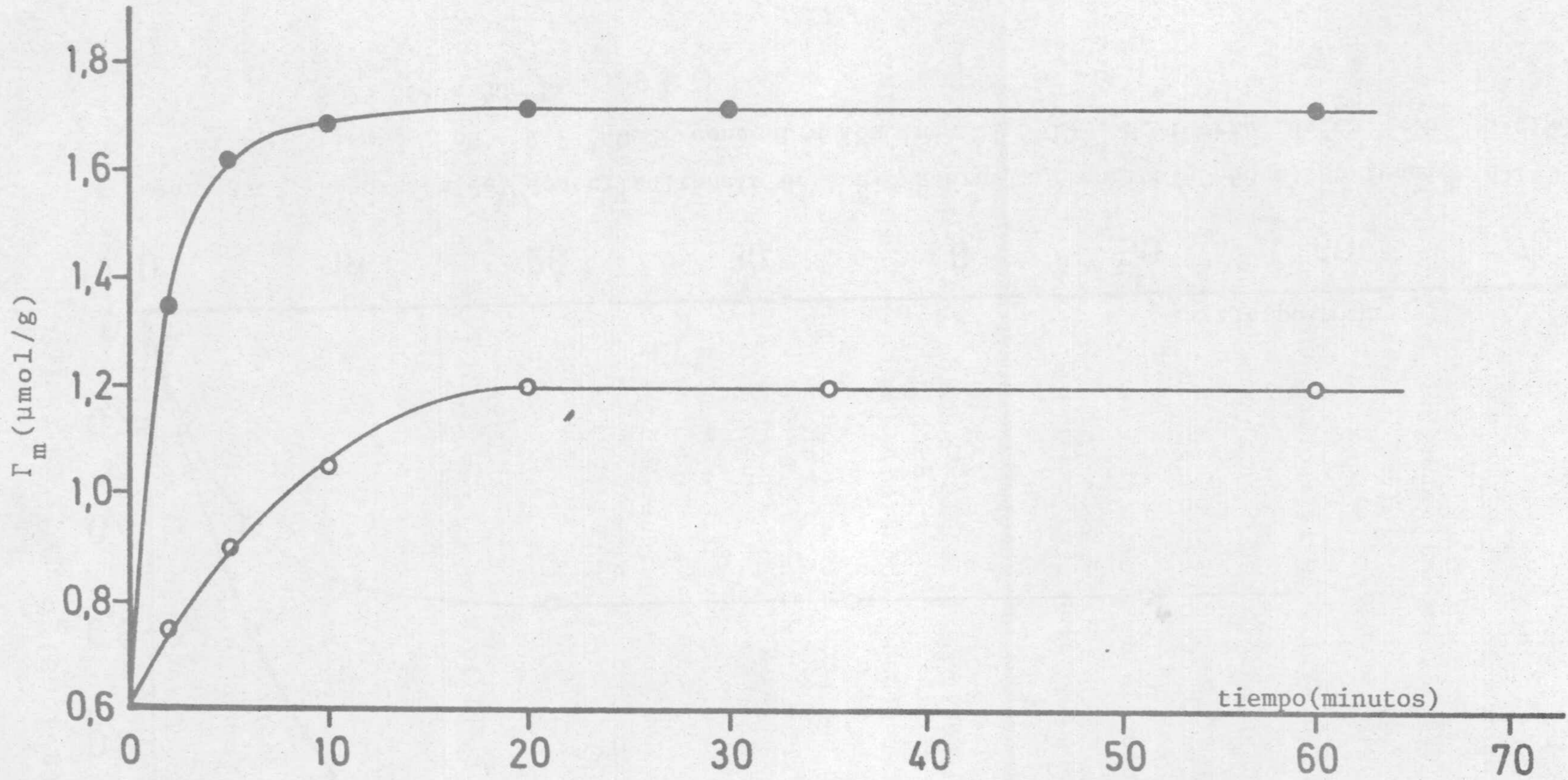


Figura IV.1. adsorción del dodecilsulfonato de sodio sobre la fluorita(20-40 $\mu\text{m}$ ) en función del tiempo. pH= 7,2  $\pm$  0,2; concentración inicial,  $5 \cdot 10^{-4}$  M, fuerza iónica,  $8 \cdot 10^{-4}$  N ClNa; o, 25 °C; ●, 50 °C.



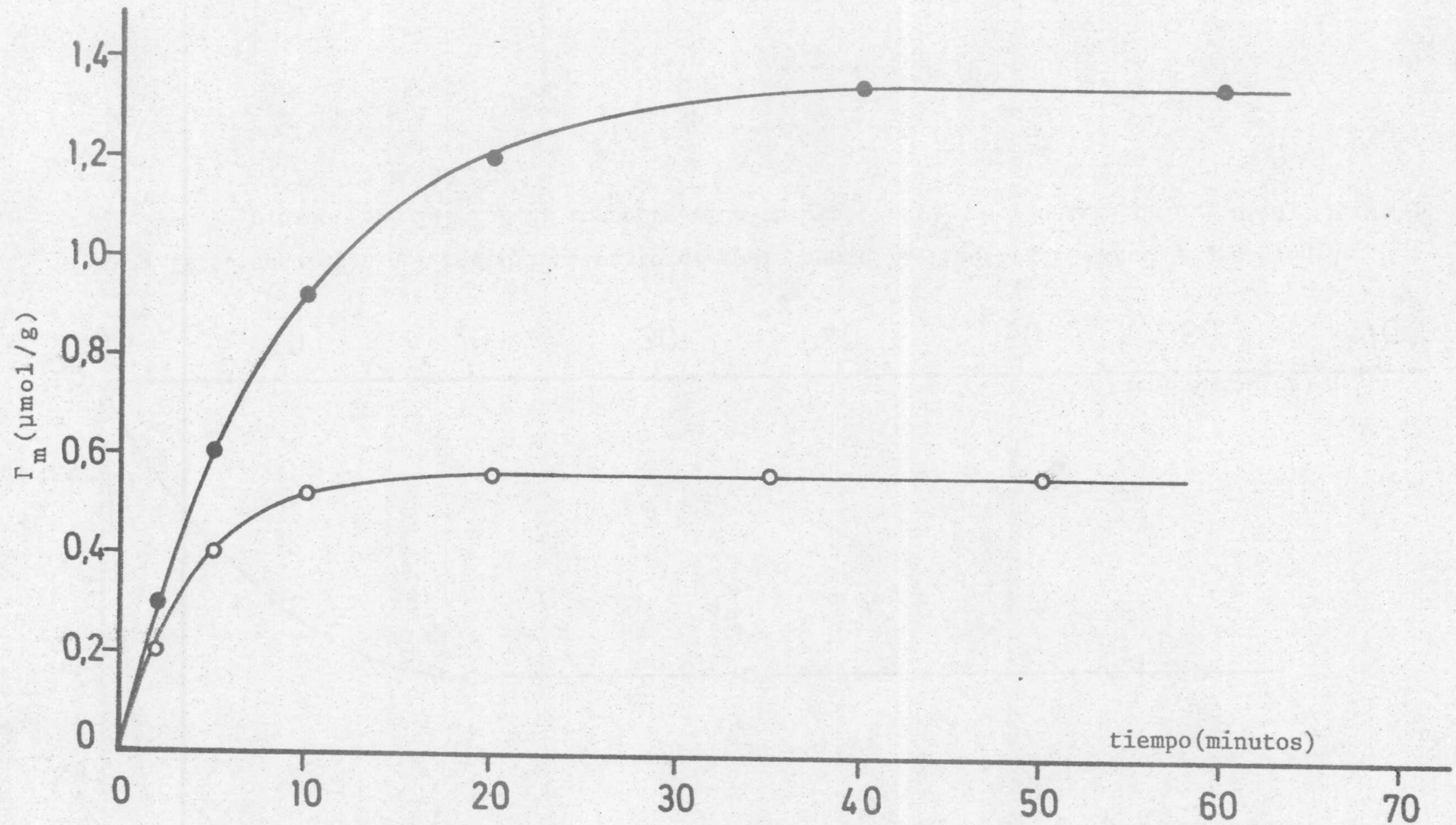


Figura IV.2. Adsorción del dodecilsulfonato de sodio sobre la fluorita(40-80 $\mu\text{m}$ ) en función del tiempo . pH = 7,2  $\pm$  0,2; concentración inicial  $5 \cdot 10^{-4}$  M; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N ClNa; o 25 °C; • 50 °C.



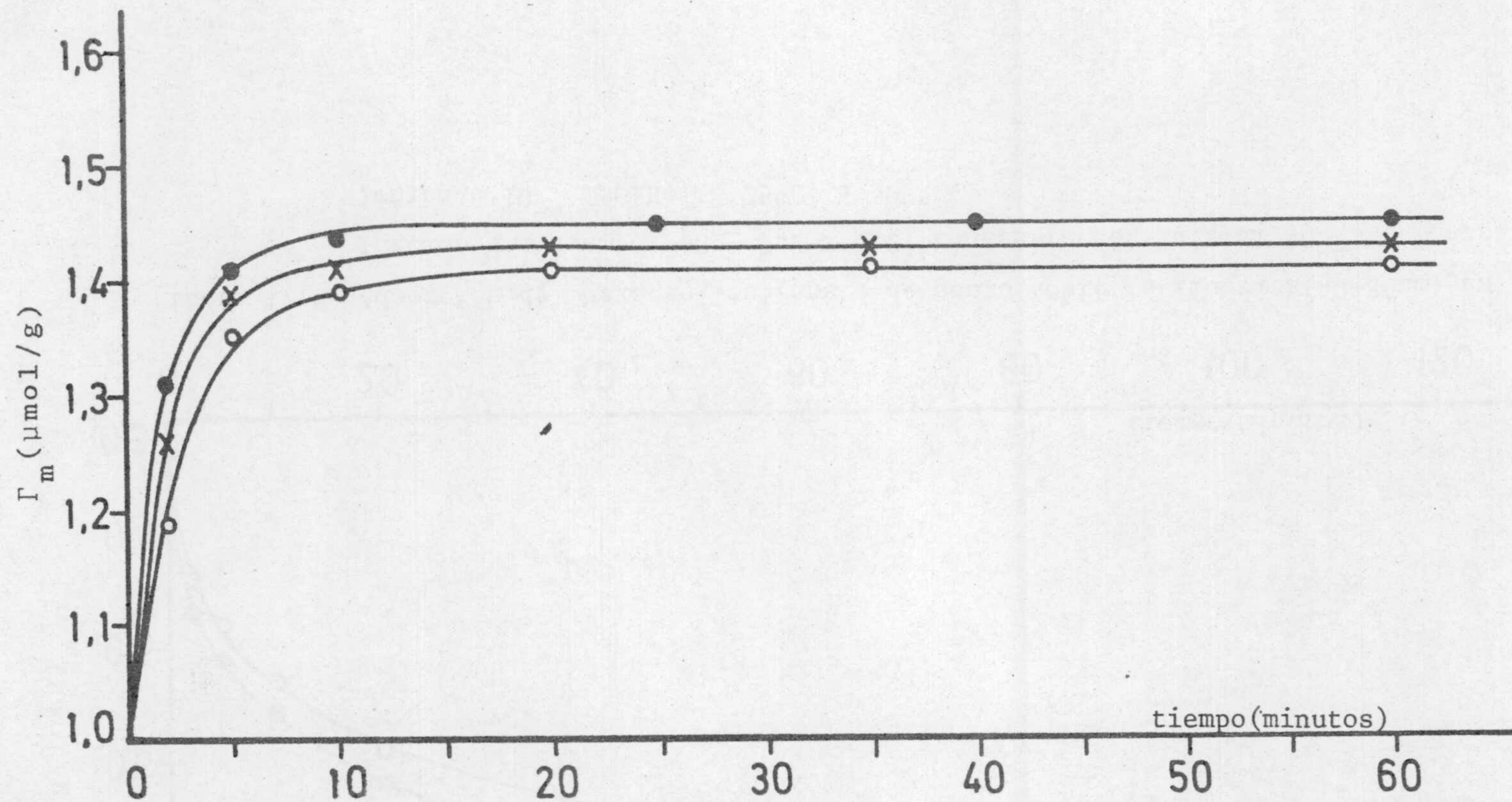


Figura IV.3. Adsorción del tetradecilsulfonato de sodio sobre la fluorita (40-80  $\mu\text{m}$ ) en función del tiempo.  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$ ; concentración inicial  $2 \cdot 10^{-4}$  M; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N ClNa; ● 5 °C; ○ 25 °C; x 50 °C.



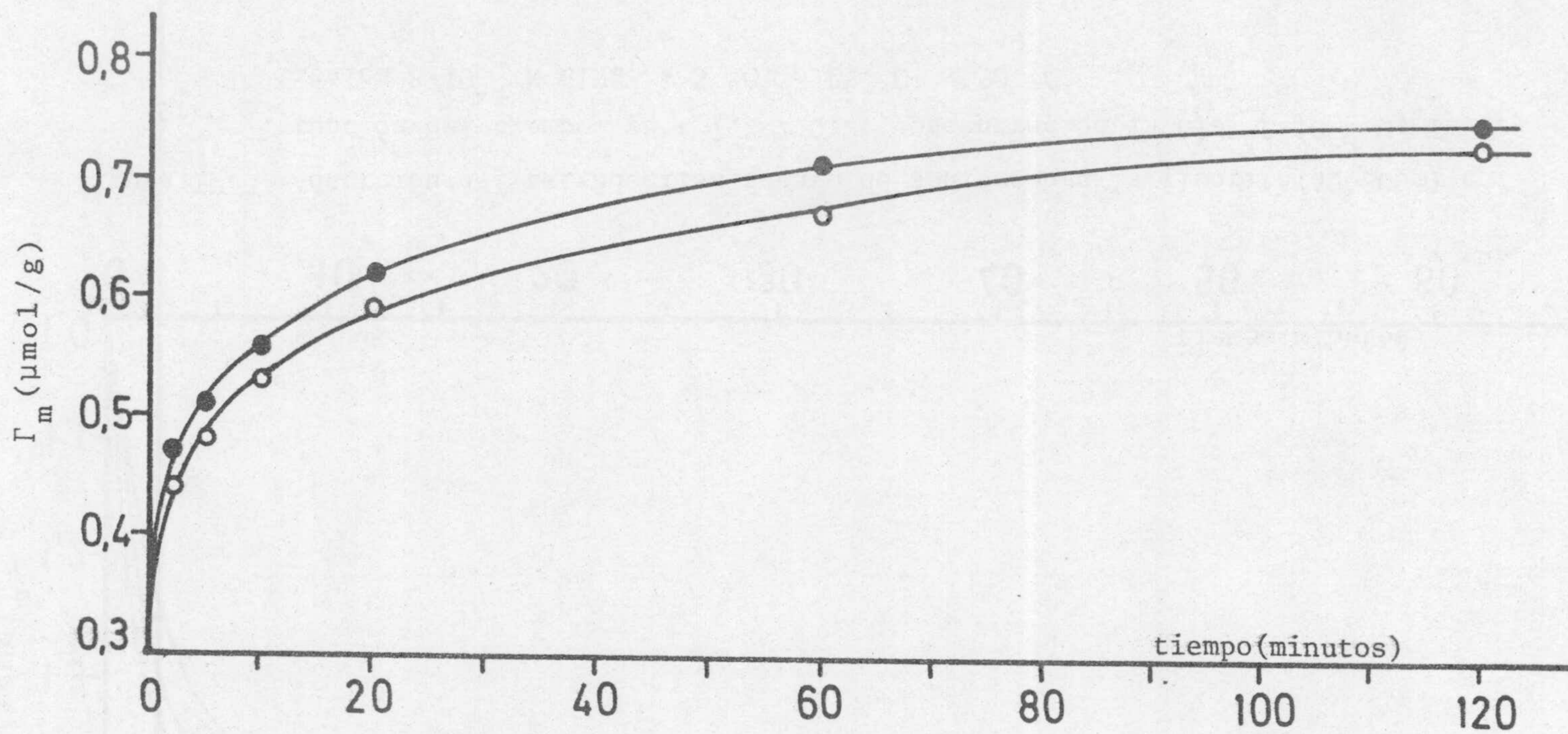


Figura IV.4. Adsorción del hexadecilsulfonato de sodio sobre la fluorita (40-80 μm) en función del tiempo. pH = 7,2 ± 0,2; concentración inicial  $10^{-4}$  M; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N ClNa; o 25°C; ● 50 °C.



del método de análisis utilizado en el presente trabajo.

#### IV. 3.2. ISOTERMAS DE ADSORCION DE LOS ALQUILSULFONATOS DE SODIO

##### IV. 3.2.1. *Influencia de la concentración de colector*

Las isotermas de adsorción del dodecil y tetradecilsulfonato de sodio sobre la fluorita a  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$ , en función del logaritmo de la concentración de surfactante se muestran en las figuras IV.5-7. La adsorción del colector de menor longitud de cadena se ha realizado sobre fluorita de dos tamaños diferentes, uno de granulometría 20-40  $\mu\text{m}$  (fig IV.5) y otro de 40-80  $\mu\text{m}$  (fig IV.6), mientras que la adsorción del tetradecilsulfonato de sodio únicamente se ha llevado a cabo con el tamaño de 40-80  $\mu\text{m}$  (fig IV.7). Las isotermas de adsorción se han realizado a tres temperaturas distintas, 278, 298 y 323 K, salvo en el caso de la adsorción del dodecilsulfonato sobre fluorita de granulometría 40-80  $\mu\text{m}$ , que se ha realizado a 298 y 323 K. Como se observa en las figuras IV.6,7, las isotermas obtenidas para los dos colectores de distinta longitud de cadena alquílica son prácticamente paralelas, siendo los valores de  $C_e$  más pequeños en el caso del tetradecil que en el del dodecilsulfonato de sodio. Este hecho es, por otra parte, general y ha sido referido repetidas veces en la bibliografía (Fuerstenau y col, 1964; Wakamatsu y Fuerstenau, 1968; Cases, 1968; Prédali, 1971).



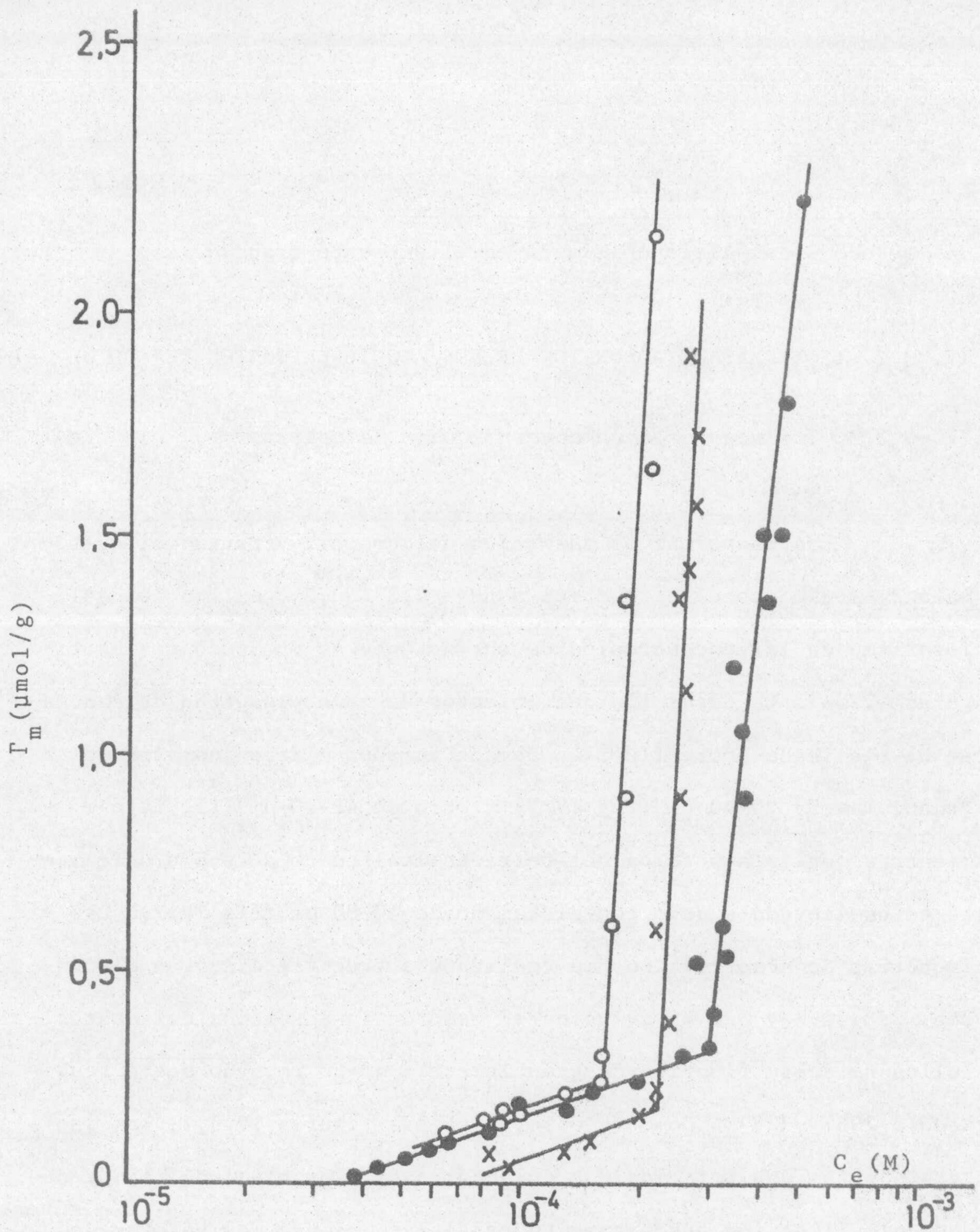


Figura IV.5. Isothermas de adsorción del dodecilsulfonato de sodio sobre la fluorita (20-40  $\mu\text{m}$ ).  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$ ; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N ClNa;  $\circ$  5 °C;  $\bullet$  25 °C;  $\times$  50 °C.



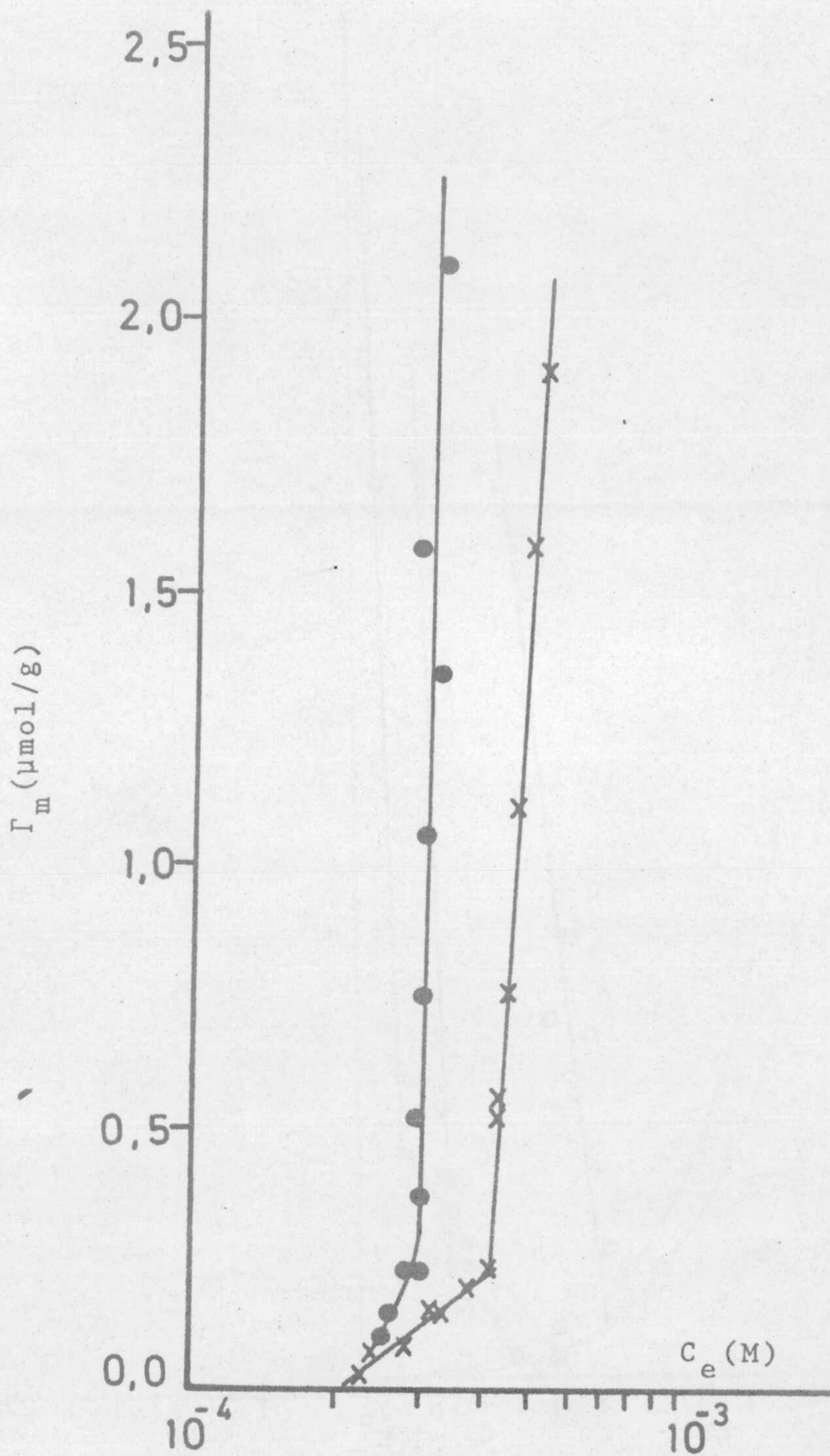


Figura IV.6. Isothermas de adsorción del dodecilsulfonato de sodio sobre la fluorita (40-80 $\mu\text{m}$ ). pH = 7,2  $\pm$  0,2; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N ClNa; x 25 °C; • 50 °C.



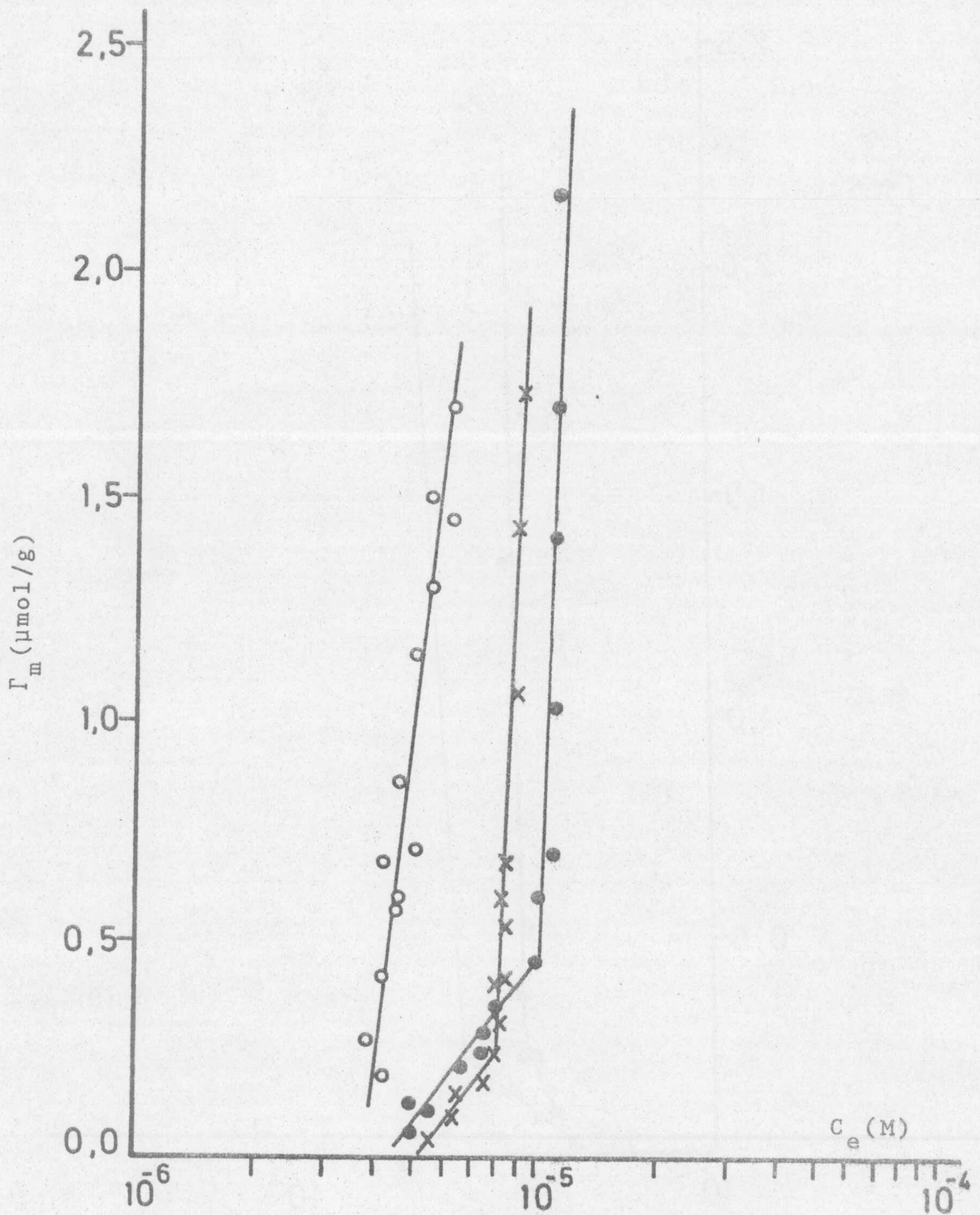


Figura IV.7. Isothermas de adsorción del tetradecilsulfonato de sodio sobre la fluorita (40-80  $\mu\text{m}$ ).  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$ ; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N ClNa; o 5 °C; • 25 °C; x 50 °C.



Puede observarse, además, que las isothermas presentan dos tramos perfectamente definidos, el segundo de los cuales es prácticamente vertical. Las rectas de regresión para cada uno de los tramos, obtenidos mediante ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales, se dan en la tabla IV-1.

Se puede observar que las isothermas de 298 y 323 K se cortan en la región de pequeñas densidades de adsorción ( $\Gamma_m < 0,4 \mu\text{mol/g}$ ). Esto es debido a que generalmente el cambio de pendiente en la isoterma a 298 K se produce para valores de  $\Gamma_m$  mayores que los correspondientes a la otra temperatura.

En la tabla IV-2 se presentan las concentraciones a las que tiene lugar el cambio en la pendiente de las distintas isothermas (que aquí denominaremos "de formación de la hemimicela",  $C_{HM}$ ), es decir, las concentraciones a las que aquellas se hacen casi verticales. De la observación de estos tramos verticales se puede destacar el hecho de que el correspondiente a 323 K se presenta a una concentración de equilibrio intermedia entre los de las isothermas a 278 y 298 K (figs IV.5,7). Este comportamiento será discutido ampliamente en otro apartado del presente capítulo.

En las figuras IV.5,6 se puede ver que cuando el tamaño de las partículas disminuye se produce un ligero desplazamiento de las isothermas hacia las concentraciones de equilibrio más pequeñas.

A la vista de las isothermas obtenidas, se podría pensar, de acuerdo con Fuerstenau y Wakamatsu (1975), que las condiciones



TABLA IV-1

<u>COLECTOR</u>	<u>T(K)</u>	<u>TAMAÑO (μm)</u>	<u>PRIMER TRAMO</u>	<u>SEGUNDO TRAMO</u>
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> Na	278	20-40	$\Gamma_m = 1,42 + 0,31 \log C_e$	$\Gamma_m = 50,92 + 13,34 \log C_e$
"	298	"	$\Gamma_m = 1,44 + 0,32 \log C_e$	$\Gamma_m = 31,72 + 8,91 \log C_e$
"	323	"	$\Gamma_m = 1,13 + 0,27 \log C_e$	$\Gamma_m = 46,46 + 12,57 \log C_e$
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SO <sub>3</sub> Na	278	40-80		$\Gamma_m = 37,52 + 6,90 \log C_e$
"	298	"	$\Gamma_m = 6,40 + 1,19 \log C_e$	$\Gamma_m = 140,15 + 27,96 \log C_e$
"	323	"	$\Gamma_m = 5,92 + 1,12 \log C_e$	$\Gamma_m = 99,25 + 19,43 \log C_e$
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> Na	298	40-80	$\Gamma_m = 2,71 + 0,73 \log C_e$	$\Gamma_m = 58,42 + 17,20 \log C_e$
"	323	"	$\Gamma_m = 6,23 + 1,70 \log C_e$	$\Gamma_m = 79,96 + 22,40 \log C_e$

Rectas de regresión de las isotermas de adsorción de los alquilsulfonatos de sodio



TABLA IV-2

Colector	T(K)	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	$C_{\text{HM}} \cdot 10^4$ (M)	$\text{CMC}/C_{\text{HM}}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	278	20-40	1,6	—
"	298	"	3	33
"	323	"	2,2	57
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$	298	40-80	0,1	260
"	323	"	0,08	412
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	298	40-80	4,2	24
"	323	"	3	42

para que se inicie la formación de la "hemimicela" en la interfase fluorita/disolución pueden suministrar una base adecuada para normalizar todos los resultados. En efecto, como se puede observar en las figuras IV.8,9, cuando se toma como variable  $\log (C_e/C_{\text{HM}})$  se obtienen unas isothermas reducidas que describen razonablemente bien los resultados obtenidos.

#### IV. 3.2.2. Influencia del pH de la disolución

En las figuras IV.10,11 se presentan las isothermas de adsorción del dodecil y tetradecilsulfonato de sodio, respectivamente, sobre la fluorita en función de la concentración de iones  $\text{H}^+$  en disolución. En ambos casos la granulometría utilizada ha sido de 40-80  $\mu\text{m}$  y la temperatura de 298 K. Las concentraciones iniciales



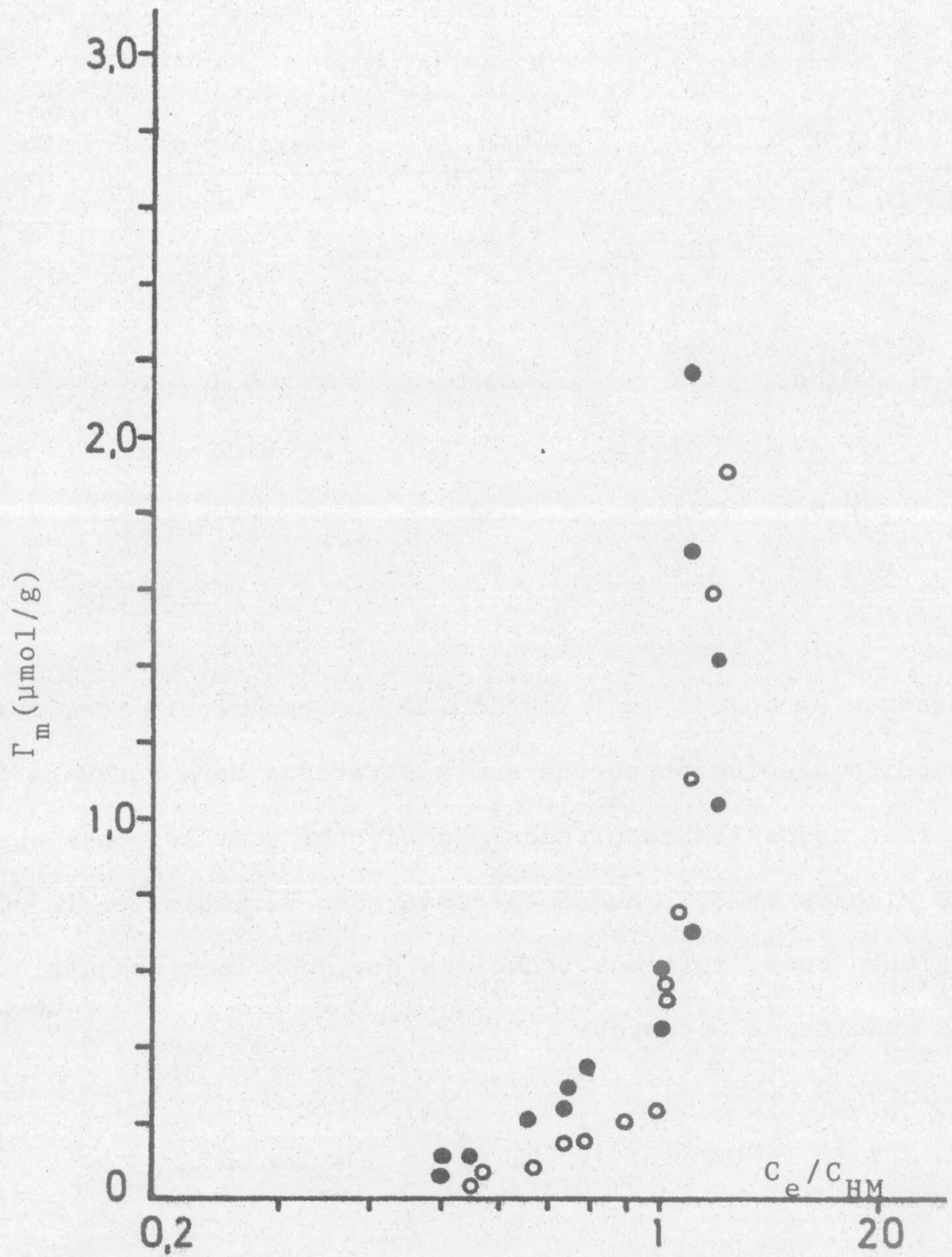


Figura IV.8. Isotherma de adsorción reducida para los alquilsulfonatos de sodio sobre la fluorita(40-80 $\mu\text{m}$ ). Temperatura 25 °C.

○  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ; ●  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ .



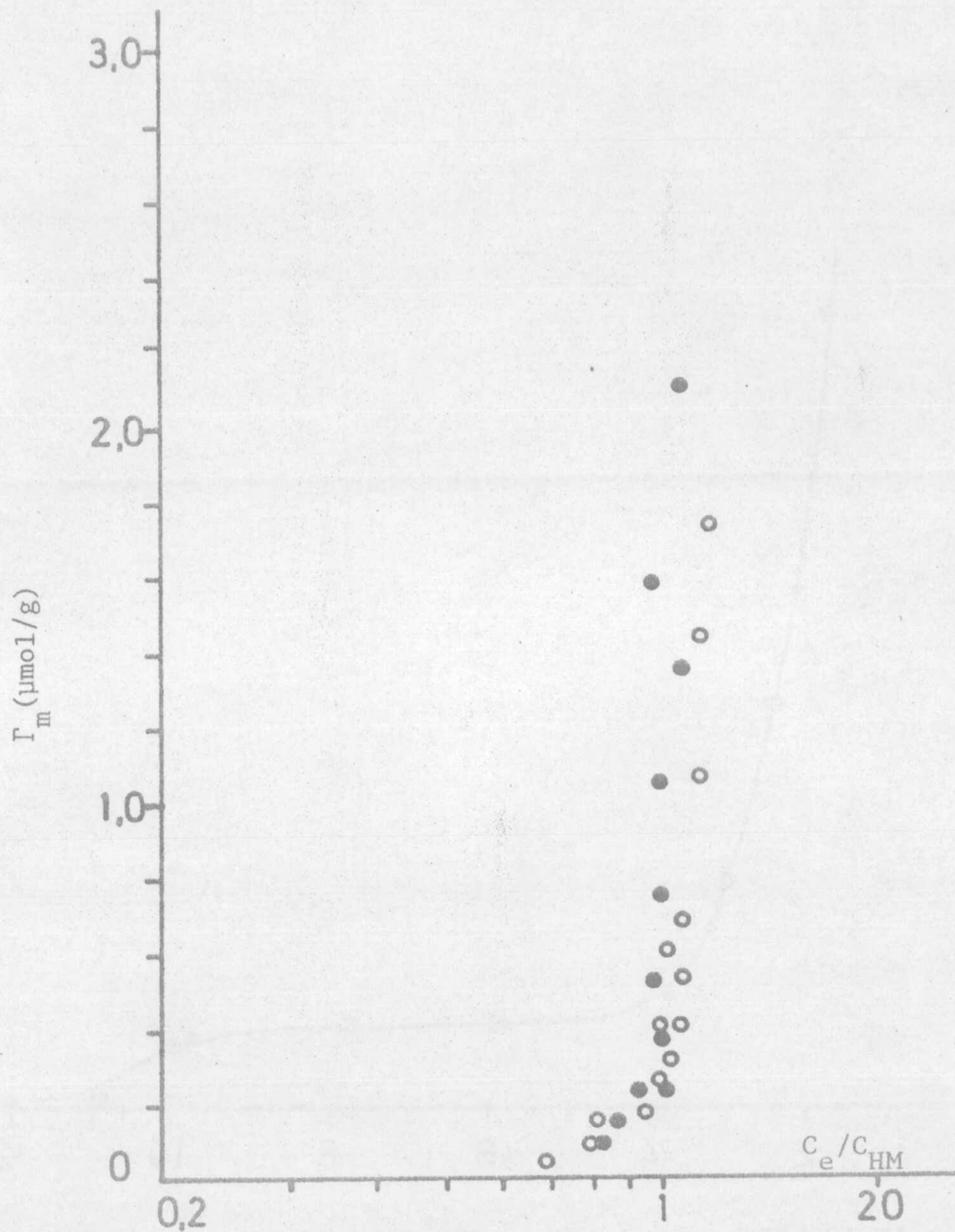


Figura IV.9. Isotherma de adsorción reducida para los alquilsulfonatos de sodio sobre la fluorita(40-80 $\mu\text{m}$ ).Temperatura 50 °C.

●  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ; ○  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ .



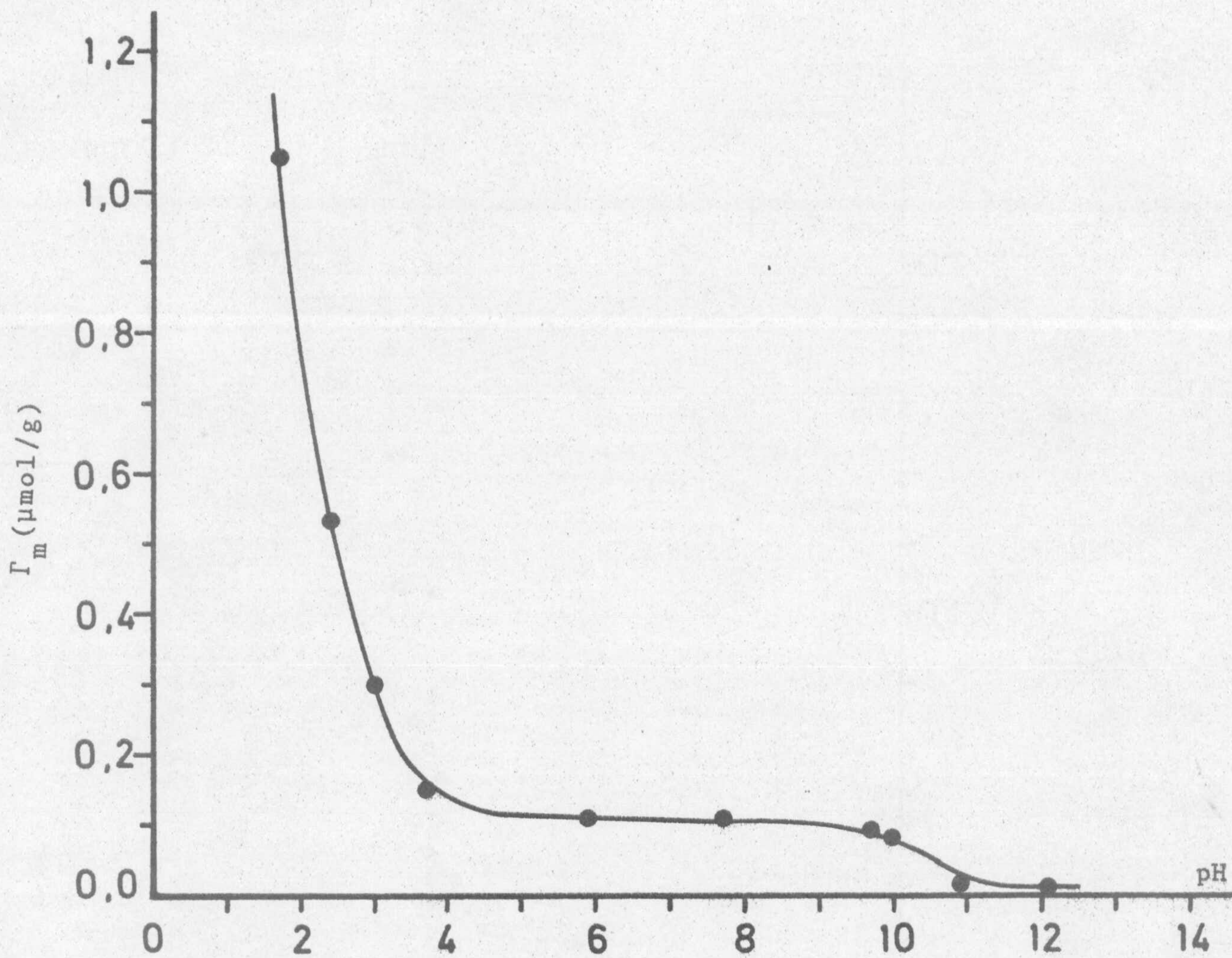


Figura IV.10. Isoterma de adsorción del dodecilsulfonato de sodio sobre la fluorita (40-80 $\mu\text{m}$ ) en función del pH a 25 °C. Concentración inicial  $3,5 \cdot 10^{-4}$  M; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N ClNa.



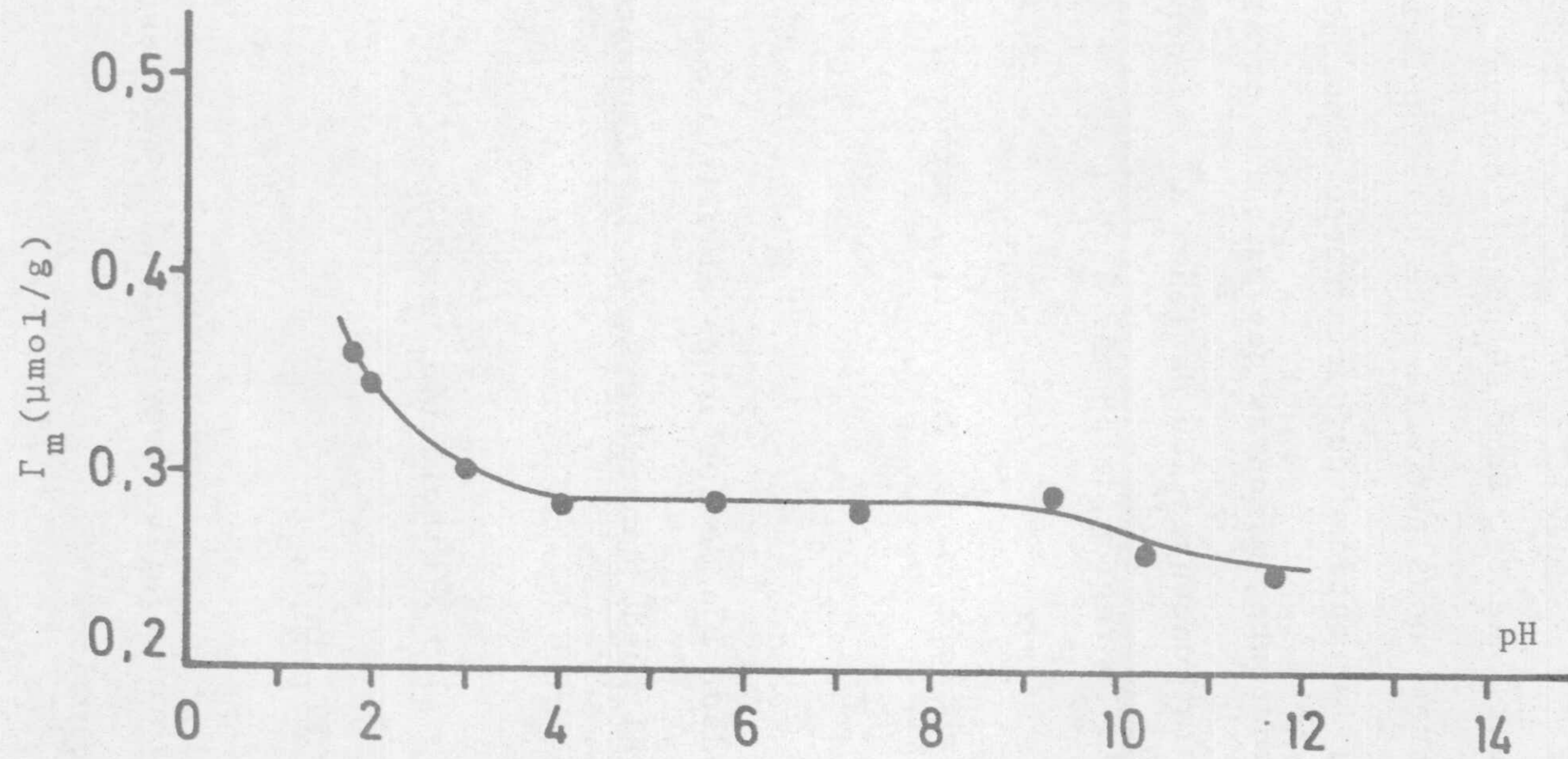


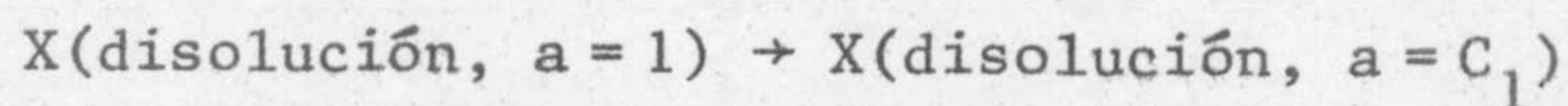
Figura IV.11. Isoterma de adsorción del tetradecilsulfonato de sodio sobre la fluorita (40-80 $\mu\text{m}$ ) en función del pH a 25 °C. Concentración inicial  $5 \cdot 10^{-5}$  M; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N ClNa.



empleadas fueron  $3,5 \cdot 10^{-4}$  y  $5 \cdot 10^{-5}$  M para el dodecilo y tetradecilo sulfonato de sodio, respectivamente. Como se puede observar, en las isotermas se distinguen tres zonas perfectamente diferenciadas; en el intervalo de pH = 4-9, la cantidad de surfactante adsorbida se mantiene prácticamente constante, mientras que para las otras regiones de pH aumenta con la concentración de iones  $H^+$ , siendo este aumento más pronunciado en la región de pH más ácido.

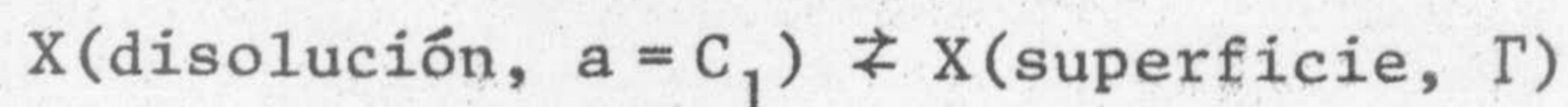
IV. 3.2.3. *Cálculo de la energía libre, entalpía y entropía de adsorción*

El proceso de adsorción de los iones alquilsulfonato, X, sobre la superficie mineral puede considerarse de la siguiente forma:



$$(\overline{\Delta G^0})_{T_1} = RT_1 \ln C_1$$

donde  $\overline{\Delta G^0}$  es la energía libre relativa (referida al estado estándar) de la especie en disolución.



$$\Delta G = 0$$



Sumando las expresiones precedentes, queda:

$X(\text{disolución, } a = 1) \rightarrow X(\text{superficie, } \Gamma)$

$$(\overline{\Delta G}_{\text{ads}}^{\circ})_{T_1} = RT_1 \ln C_1 \quad (4.21)$$

$C_1$  es la concentración de alquilsulfonato en disolución, en moles por litro, que corresponde a una cantidad adsorbida,  $\Gamma_m$ , en  $\mu\text{moles}$  por gramo a la temperatura  $T_1$ .  $(\overline{\Delta G}_{\text{ads}}^{\circ})_{T_1}$  es, pues, la energía libre molar parcial relativa de las especies adsorbidas a dicha temperatura. El estado estándar para las especies en disolución, se define, naturalmente, de tal forma que el coeficiente de actividad tienda a uno cuando la concentración lo hace a cero. Análogamente, a una temperatura  $T_2$  la energía libre molar parcial relativa de las especies adsorbidas será:

$$(\overline{\Delta G}_{\text{ads}}^{\circ})_{T_2} = RT_2 \ln C_2 \quad (4.22)$$

Conociendo  $C_1$  y  $C_2$  para un mismo valor de la cantidad adsorbida, se puede determinar  $\overline{\Delta G}_{\text{ads}}^{\circ}$  a ambas temperaturas, y por lo tanto calcular los cambios de entalpía y entropía involucrados en el proceso global, es decir, la dilución hasta la concentración de equilibrio y la posterior adsorción en la interfase,  $\overline{\Delta H}^{\circ}$  y  $\overline{\Delta S}^{\circ}$ , respectivamente. Si suponemos que el calor de dilución es despreciable en compa-



ración con el calor total implicado en el proceso de adsorción,  $\overline{\Delta H}_{ads}^{\circ}$ , es decir, si suponemos que el proceso de mezcla es ideal, podremos considerar que  $\overline{\Delta H}^{\circ} = \overline{\Delta H}_{ads}^{\circ}$ .

A partir de las isotermas de adsorción de los alquilsulfonatos de sodio sobre la fluorita, a dos temperaturas diferentes, se puede obtener el valor del cambio en la entalpía molar parcial del alquilsulfonato debido a la adsorción, mediante una ecuación análoga a la de Clausius-Clapeyron:

$$\left| \frac{d \ln C}{dT} \right|_{\Gamma_m} = - \frac{\overline{\Delta H}_{ads}^{\circ}}{RT^2} \quad (4.23)$$

donde C es la concentración de equilibrio a la temperatura T y cantidad adsorbida,  $\Gamma_m$ . La forma integrada de la ecuación (4.23) nos permite conocer el calor isostérico de adsorción,  $q_{st}$ :

$$q_{st} = - \overline{\Delta H}_{ads}^{\circ} = \frac{R(\ln C_1 - \ln C_2)}{(1/T_2) - (1/T_1)} \quad (4.24)$$

La correcta aplicación de esta ecuación, para obtener calores de adsorción, está, sin embargo, limitada a aquellos casos en que la interacción normal adsorbato-adsorbente es independiente de la temperatura (Cases, 1979). En estos casos, el efecto del aumento de temperatura sobre las isotermas de adsorción es un desplazamiento hacia la zona de mayor concentración. El proceso, por



tanto, deberá ser exotérmico y de origen físico.

Así mismo, se puede evaluar el cambio en la entropía debido al proceso global (adsorción más dilución), que simbolizaremos en lo que sigue por  $\overline{\Delta S}_{\text{ads}}^{\circ}$ , mediante la expresión:

$$\overline{\Delta S}_{\text{ads}}^{\circ} = - \frac{d(\overline{\Delta G}_{\text{ads}}^{\circ})}{dT} \quad (4.25)$$

que integrada entre las temperaturas experimentales  $T_1$  y  $T_2$ , y de acuerdo con las expresiones (4.21) y (4.22), proporciona la ecuación:

$$\overline{\Delta S}_{\text{ads}}^{\circ} = \frac{R(T_1 \ln C_1 - T_2 \ln C_2)}{T_2 - T_1} \quad (4.26)$$

También es posible calcular las magnitudes termodinámicas asociadas con la formación de la "hemimicela". En efecto, considerando este proceso como un cambio de fase y utilizando una ecuación similar a la (4.23), tendremos:

$$\frac{d \ln \Gamma_{\text{m, HM}}}{dT} = \frac{-\Delta H_{\text{HM}}}{RT^2} \quad (4.27)$$

donde  $\Gamma_{\text{m, HM}}$  es la cantidad de surfactante adsorbida por unidad de masa necesaria para que se forme la "hemimicela" y  $\Delta H_{\text{HM}}$  es la entalpía de formación de la misma a una temperatura  $T$ . En la ecuación (4.27) se utiliza la cantidad adsorbida y no la concentración de



equilibrio debido a que se quieren obtener magnitudes termodinámicas asociadas únicamente con la formación de la hemimicela y no con el proceso total de la adsorción en la interfase sólido/líquido (Somasundaran y Fuerstenau, 1972).

De igual forma, de la ecuación:

$$\Delta S_{HM} = \frac{\Delta H_{HM}}{T} \quad (4.28)$$

se puede obtener el cambio de entropía debido a la formación de tal sistema.

En las figuras IV.12-14 se representa la variación de la energía libre molar parcial relativa de los iones alquilsulfonato adsorbidos con la cantidad de surfactante adsorbida. Para las distintas isothermas experimentales, los valores de  $\overline{\Delta G}_{ads}^0$  se han calculado a partir de la ecuación (4.21). Como se puede observar,  $-\overline{\Delta G}_{ads}^0$  disminuye a medida que aumenta la cantidad adsorbida, diferenciándose claramente dos zonas, una para valores de  $\Gamma_m$  hasta aproximadamente  $0,3 \mu\text{mol/g}$ , donde hay una fuerte dependencia de  $-\overline{\Delta G}_{ads}^0$  con la cantidad adsorbida, y otra para valores de  $\Gamma_m > 0,3 \mu\text{mol/g}$  donde la dependencia es menor, manteniéndose el valor de  $\overline{\Delta G}_{ads}^0$  prácticamente constante.

En cuanto al efecto de la temperatura sobre  $-\overline{\Delta G}_{ads}^0$ , se observa que en un amplio intervalo de valores de la cantidad adsor-



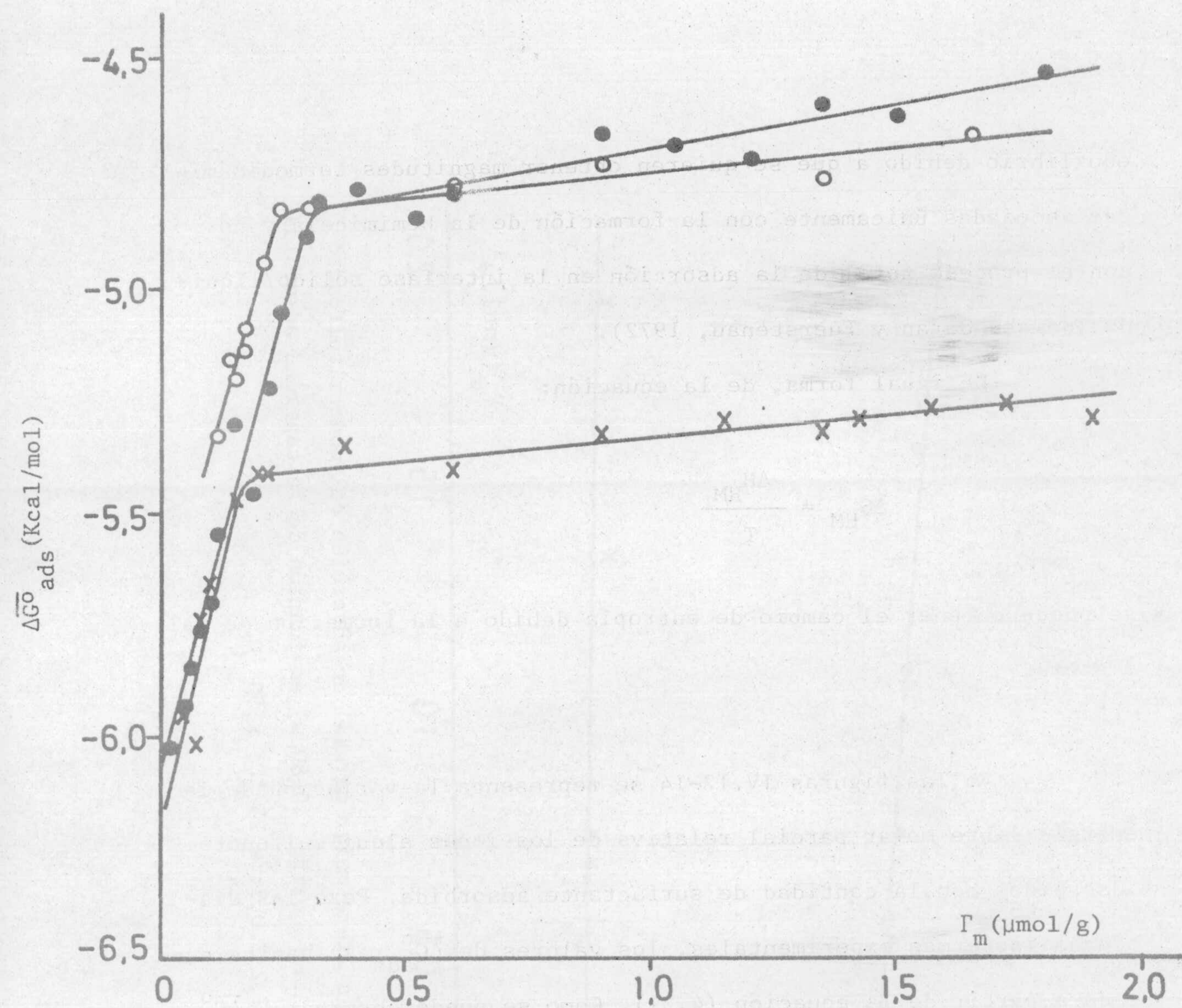


Figura IV.12. Energía libre molar parcial de adsorción del dodecilsulfonato de sodio sobre la fluorita (20-40 $\mu\text{m}$ ) en función de la cantidad adsorbida, pH = 7,2  $\pm$  0,2; o 5 °C; • 25 °C; x 50 °C.



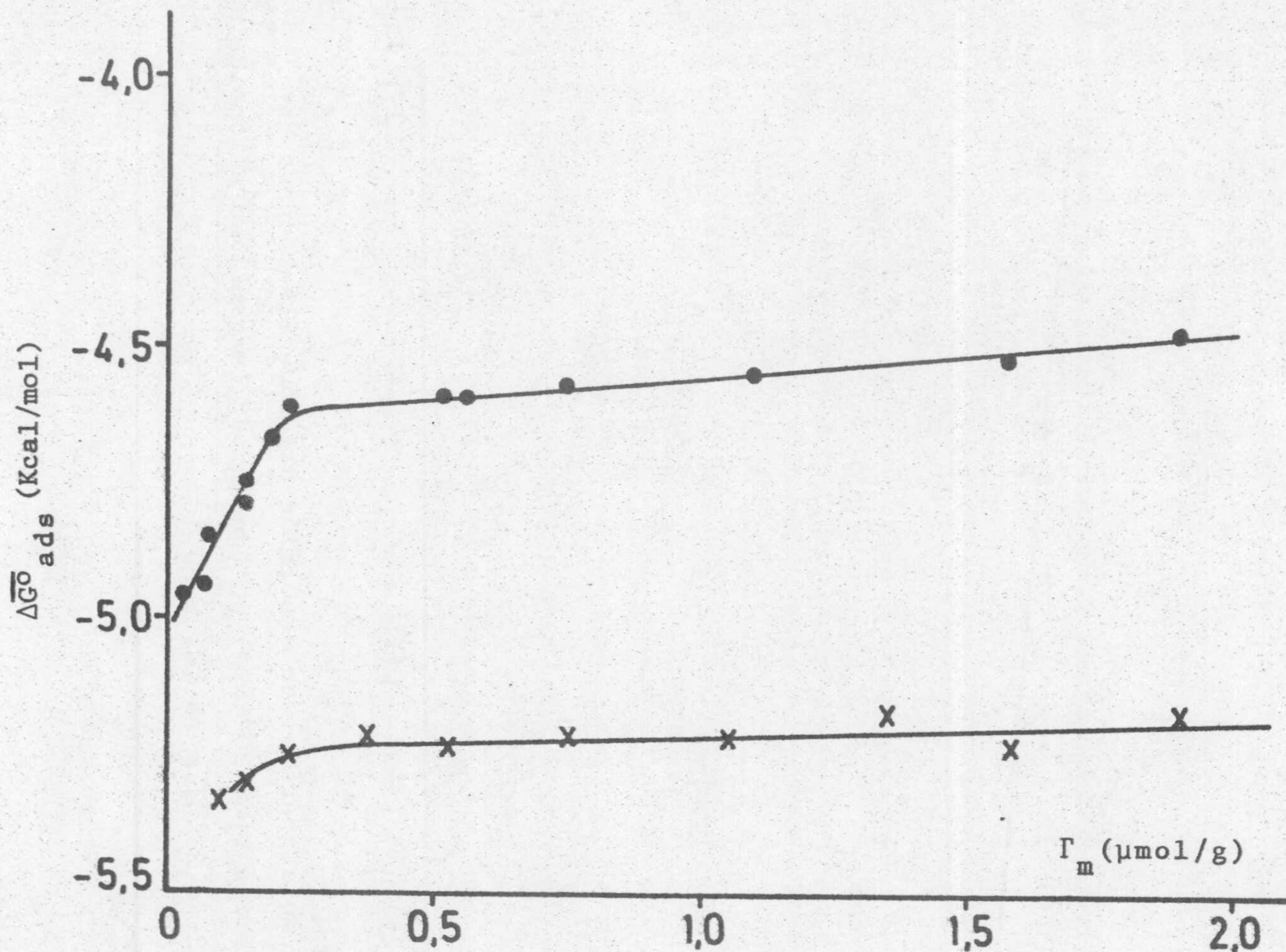


Figura IV.13. Energía libre molar parcial de adsorción del dodecilsulfonato sobre la fluorita (40-80 $\mu\text{m}$ ) en función de la cantidad adsorbida. pH = 7,2  $\pm$  0,2; ● 25 °C; x 50 °C.



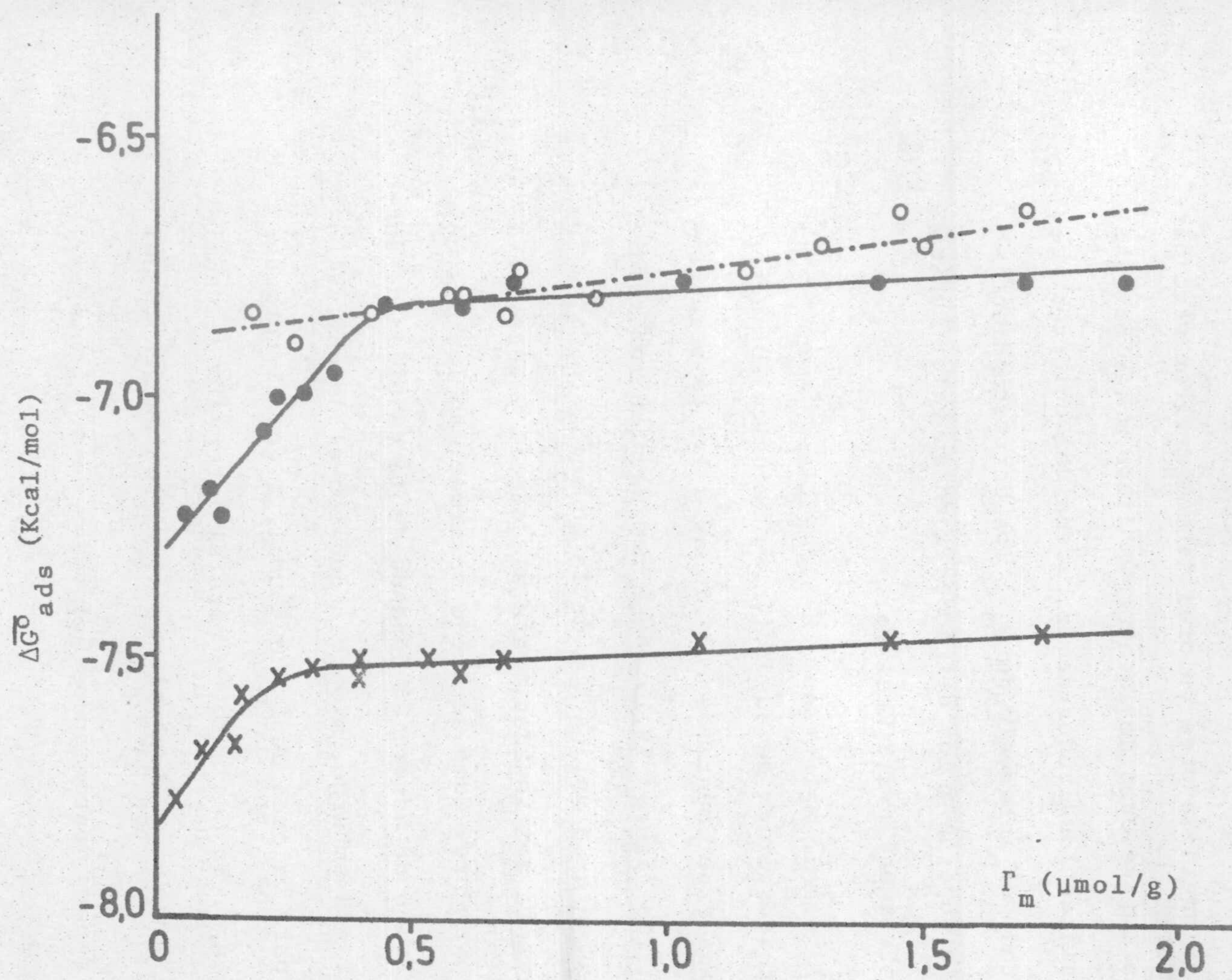


Figura IV.14. Energía libre molar parcial de adsorción del tetradecilsulfonato sobre la fluorita (40-80 $\mu\text{m}$ ) en función de la cantidad adsorbida. pH = 7,2  $\pm$  0,2; o 5 °C; • 25 °C; x 50 °C.



bida, las curvas prácticamente se superponen para las temperaturas de 278 y 298 K, mientras que la correspondiente a 323 K está notablemente desplazada hacia mayores valores de  $-\overline{\Delta G}_{\text{ads}}^{\circ}$ . Por otra parte, si se comparan los valores de la energía libre molar parcial relativa para distintas longitudes de la cadena del colector, se observa que para todo el intervalo de  $\Gamma_m$ , los correspondientes al tetradecilsulfonato superan a los del dodecil en un valor constante y aproximadamente igual a 2,2 Kcal/mol.

El calor isostérico de adsorción se ha calculado a partir de las isothermas experimentales realizadas a las temperaturas de 278 y 297 K. En las figuras IV.15,16 se representan los resultados obtenidos mediante la aplicación de la ecuación (4.24) a las isothermas anteriormente mencionadas, para el dodecil y tetradecilsulfonato, respectivamente. Como se puede observar, en los dos casos el calor isostérico de adsorción depende de la cantidad de surfactante adsorbida; sin embargo, mientras que con el dodecilsulfonato,  $q_{\text{st}}$  aumenta para valores de  $\Gamma_m > 0,5 \mu\text{mol/g}$ , con el tetradecilsulfonato disminuye. En conjunto, y para el intervalo de densidades de adsorción estudiado, los valores de  $q_{\text{st}}$  están dentro del intervalo 0,5-7,1 Kcal/mol.

Igualmente, y a partir de la ecuación (4.26), se puede evaluar el cambio global en la entropía debido tanto a la adsorción



como a la dilución de los iones alquilsulfonato. Para las isotermas a 278 y 298 K, la variación de  $\overline{\Delta S}_{ads}^0$  con la cantidad de surfactante adsorbida se muestra en la figura IV.17. En el caso del sistema fluorita/dodecilsulfonato,  $\overline{\Delta S}_{ads}^0$  disminuye a medida que aumenta la densidad de adsorción, tomando valores dentro del intervalo (30, -6,5) cal/mol K para las densidades de adsorción consideradas. Para el caso del tetradecilsulfonato de sodio, la curva presenta un mínimo para el valor de  $\Gamma_m = 0,5 \mu\text{mol/g}$ , oscilando los valores de  $\overline{\Delta S}_{ads}^0$  dentro del intervalo (11, -1,5) cal/mol K.

Finalmente, en la figura IV.18 hemos considerado la relación que existe entre  $\overline{\Delta S}_{ads}^0$ , obtenido a partir de la ecuación (4.26), y el calor isostérico de adsorción ( $q_{st}$ ). Puede observarse que existe una buena relación lineal entre ambas magnitudes, siendo la pendiente la inversa de la temperatura absoluta media considerada. Este resultado pone de manifiesto la bondad de la hipótesis considerada para el cálculo de la entalpía de adsorción.



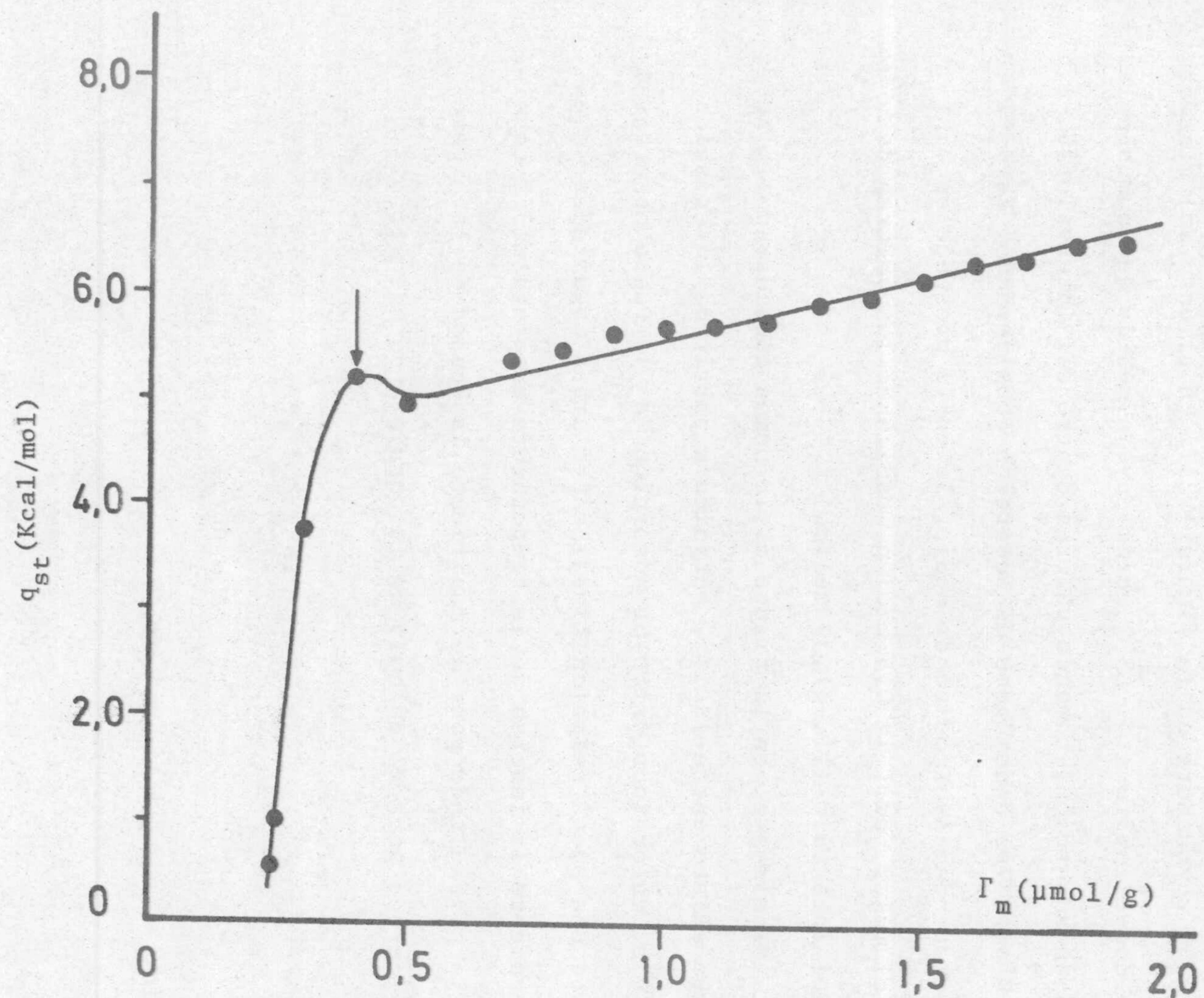


Figura IV.15. Calor isostérico de adsorción del dodecilsulfonato sobre la fluorita (20-40 $\mu\text{m}$ ) en función de la cantidad adsorbida.  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$ ; temperaturas experimentales 5 y 25 °C. La flecha indica el cambio de pendiente en la isoterma experimental.



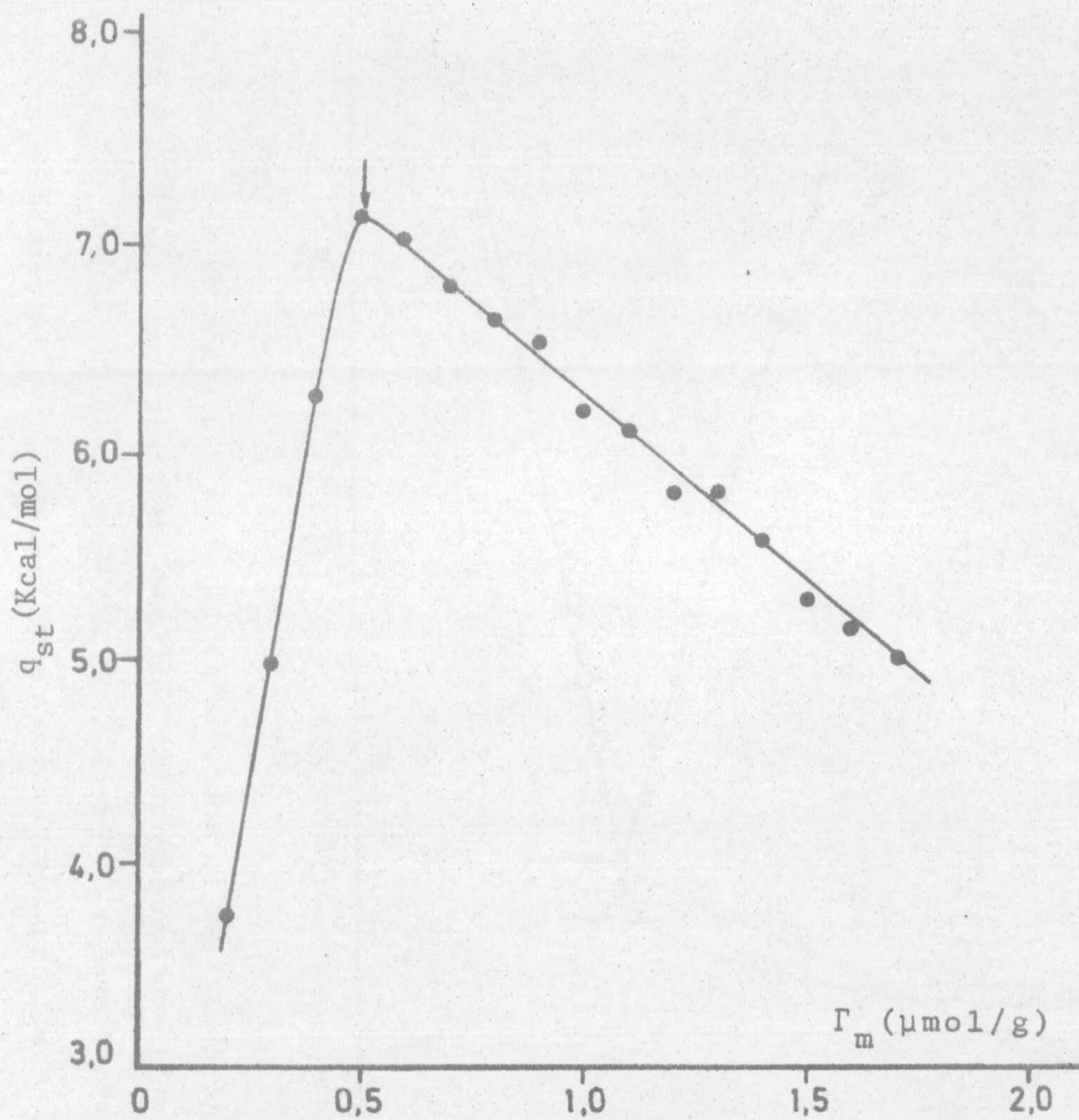


Figura IV.16. Calor isostérico de adsorción del tetradecil-sulfonato sobre la fluorita (40-80 $\mu\text{m}$ ) en función de la cantidad adsorbida.  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$ ; temperaturas experimentales 5 y 25 °C. La flecha indica el cambio de pendiente en la isoterma.



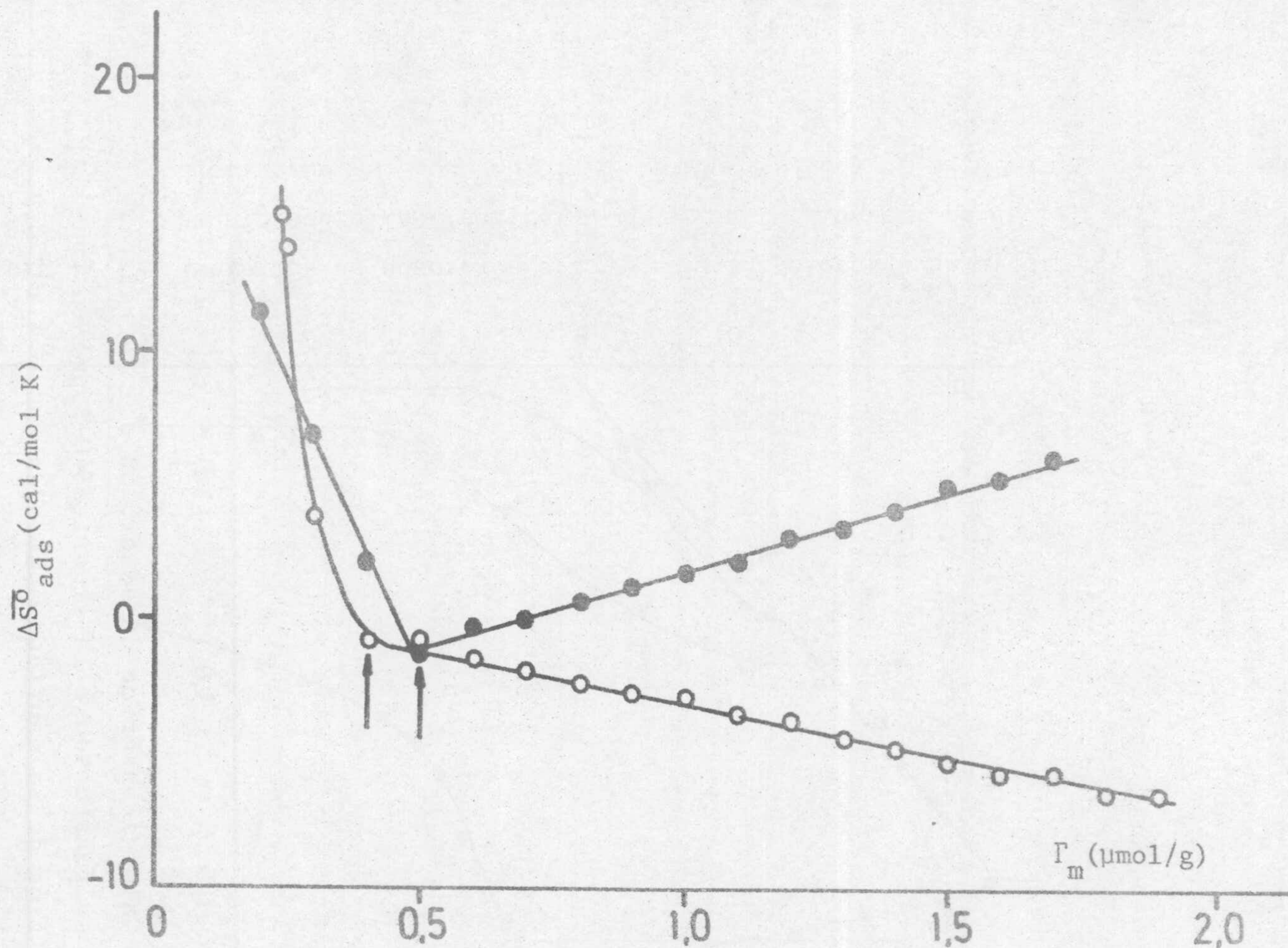


Figura IV.17. Cambio global de la entropía debido a la adsorción de alquilsulfonato sobre la fluorita, en función de la cantidad adsorbida.  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$ ; temperaturas experimentales 5 y 25 °C; o  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ , (20-40) $\mu\text{m}$ ; •  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ , (40-80) $\mu\text{m}$ . Las flechas indican los cambios de pendiente en las isotermas experimentales.



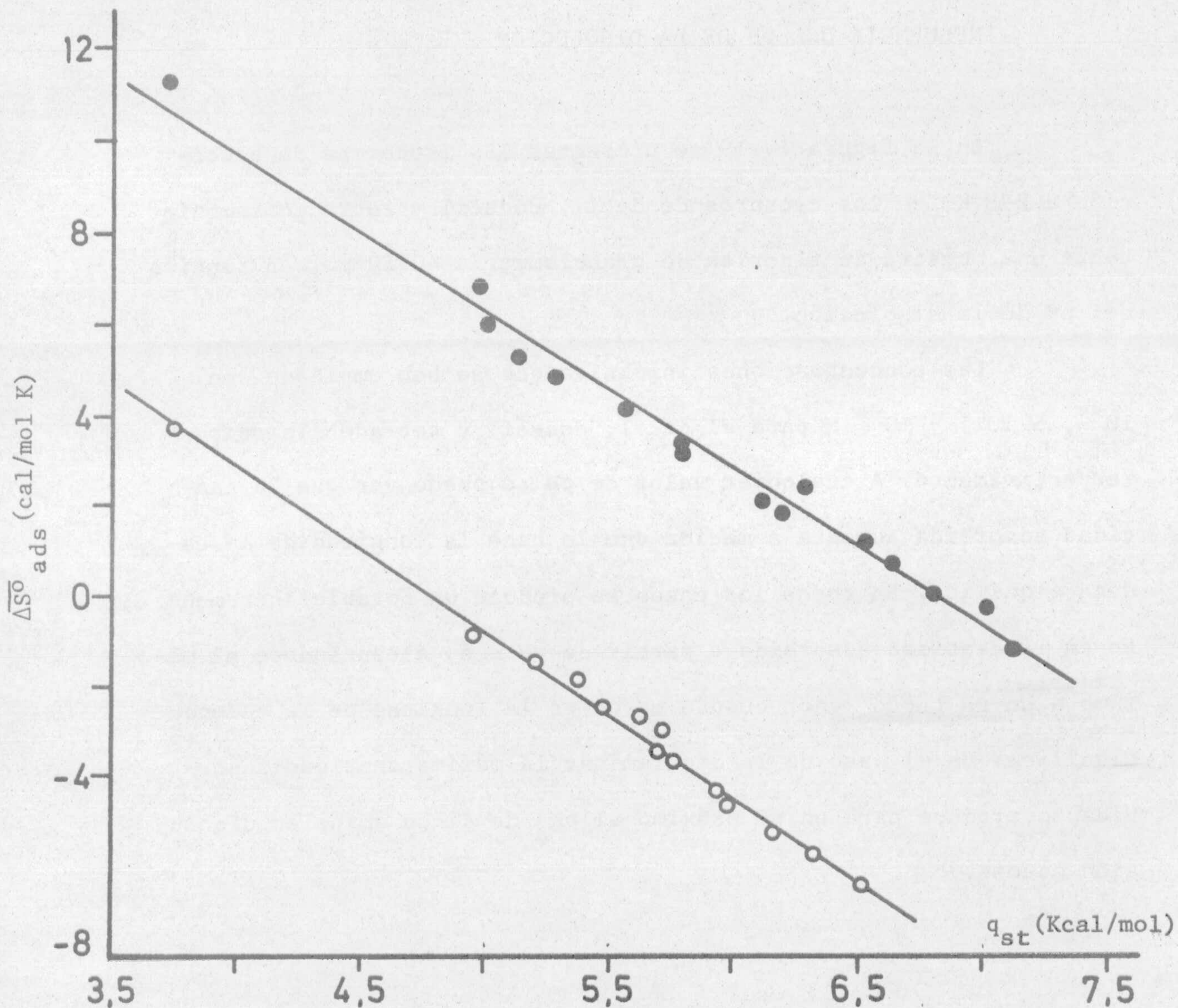


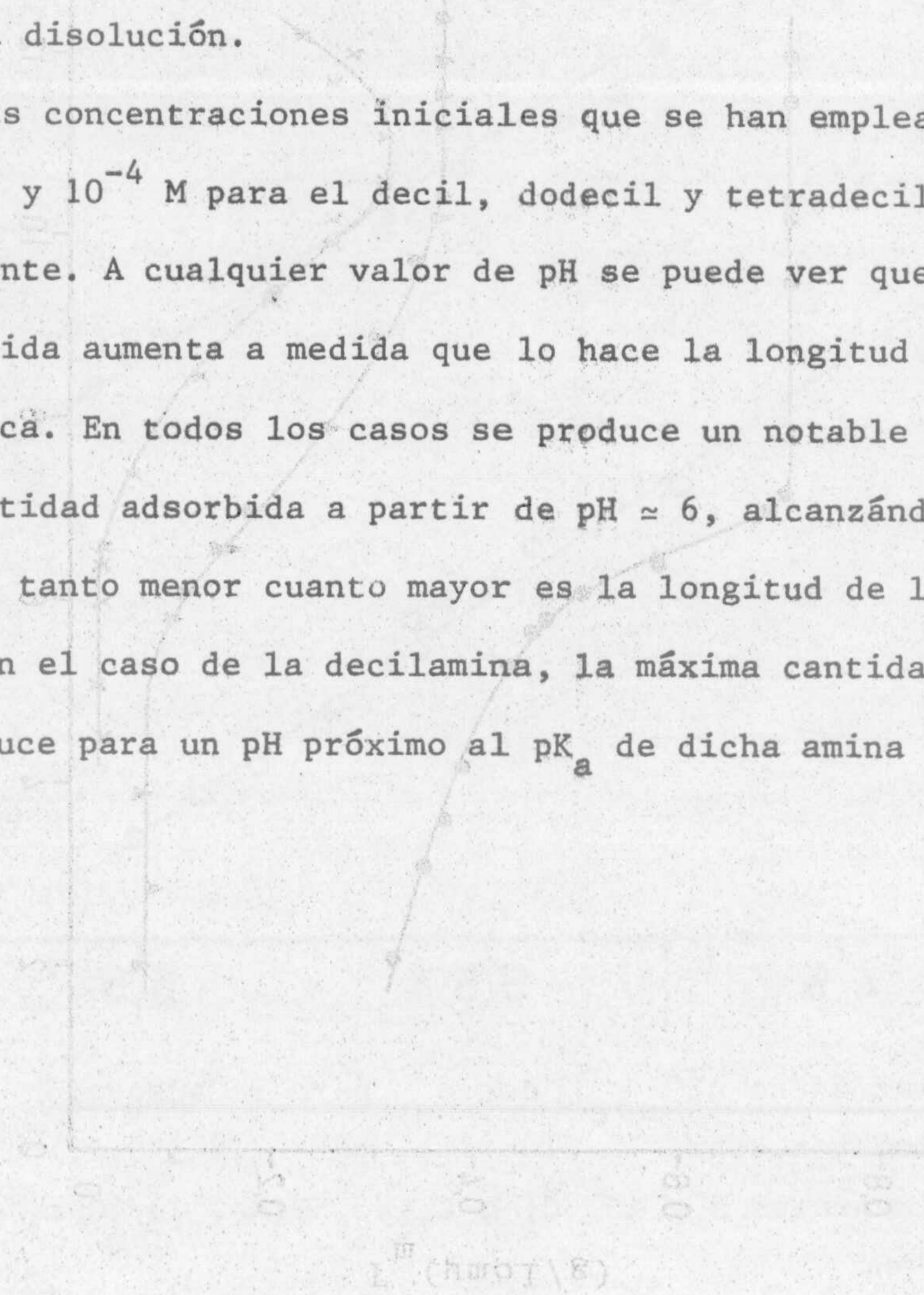
Figura IV.18. Variación de  $\overline{\Delta S^{\circ}}_{\text{ads}}$  con  $q_{\text{st}}$  para la adsorción de los alquil-sulfonatos sobre la fluorita.  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$ ; temperaturas experimentales 5 y 25 °C; ○  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ , 20-40 $\mu\text{m}$ ; ●  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ , 40-80 $\mu\text{m}$ .



IV. 3.3. ISOTERMAS DE ADSORCION DE LOS CLORUROS DE ALQUILAMONIO.  
INFLUENCIA DEL pH DE LA DISOLUCION

En la figura IV.19 se presentan las isotermas de adsorción a 298 K, de los cloruros de decil, dodecil y tetradecilamonio sobre una muestra de fluorita de granulometría 40-80  $\mu\text{m}$ , en función del pH de la disolución.

Las concentraciones iniciales que se han empleado son  $10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  y  $10^{-4}$  M para el decil, dodecil y tetradecilamonio, respectivamente. A cualquier valor de pH se puede ver que la cantidad adsorbida aumenta a medida que lo hace la longitud de la cadena alquílica. En todos los casos se produce un notable incremento en la cantidad adsorbida a partir de  $\text{pH} \approx 6$ , alcanzándose el máximo a un pH tanto menor cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica. En el caso de la decilamina, la máxima cantidad adsorbida se produce para un pH próximo al  $\text{pK}_a$  de dicha amina en disolución acuosa.





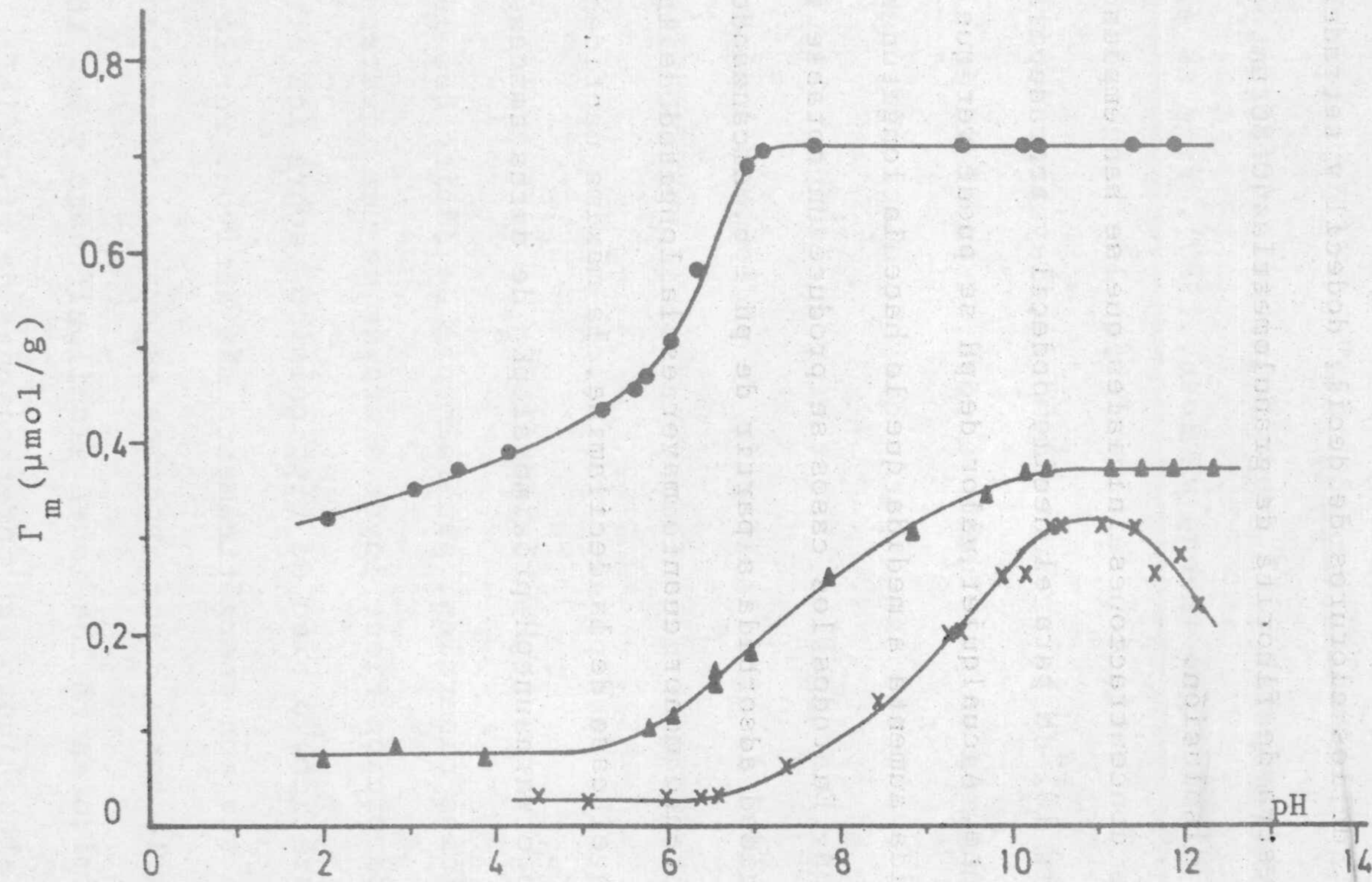


Figura IV.19. Isothermas de adsorción a 25 °C, de los cloruros de alquilamonio sobre la fluorita (40-80  $\mu\text{m}$ ) en función del pH de la disolución.  $\times$   $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  $C_0 = 10^{-4}$  M;  $\blacktriangle$   $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  $C_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  M;  $\bullet$   $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  $C_0 = 10^{-4}$  M.



#### IV. 4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Contrariamente a lo que ocurre en el caso de los óxidos, la adsorción de agentes tensioactivos sobre minerales pertenecientes al grupo de las "sales semisolubles" puede darse, incluso cuando la superficie mineral y el grupo polar del surfactante están cargados con el mismo signo (Hanna y Saleeb, 1980). Este es el caso de nuestro sistema. En efecto, de acuerdo con los resultados mostrados en el capítulo III de la presente Memoria, la carga superficial de la fluorita inmersa en disolución acuosa, y en el intervalo de pH en que se han realizado las experiencias de adsorción, aunque en pequeña cuantía, es negativa. Por tanto, en la interfase fluorita-disolución acuosa de alquilsulfonato de sodio, hemos de desechar, en principio, cualquier mecanismo de adsorción basado simplemente en una interacción de tipo electrostático.

Por otra parte, en la adsorción de surfactantes iónicos sobre superficies minerales, generalmente se admite que la primera etapa de la adsorción tiene lugar a través de una interacción de tipo electrostático, o bien de tipo químico, sobre los sitios de la superficie que son energéticamente más activos. Por lo tanto, y basándonos en lo antes dicho, podemos esperar la coexistencia de un enlace químico entre los iones alquilsulfonato y los iones calcio superficiales, junto con interacciones de tipo físico.

Según Rosen (1975), la isoterma de adsorción de un sur-



factante iónico sobre un sólido cargado con signo opuesto tiene forma de "S", con tres regiones bien diferenciadas. Este tipo de isothermas se ha encontrado en sistemas tales como alúmina/alquilsulfonato (Somasundaran y Fuerstenau, 1966; Wakamatsu y Fuerstenau, 1968, Fuerstenau y Wakamatsu, 1975) y cuarzo/dodecilamina (Ball y Fuerstenau, 1971). Sin embargo, como se puede observar en las figuras IV.5-7, en nuestro caso, las isothermas de adsorción presentan únicamente dos tramos, el segundo de los cuales es prácticamente vertical. El primer tramo de las isothermas puede explicarse como debido a la adsorción sobre los "sitios" energéticamente más activos, mediante interacciones de tipo mixto, es decir, interacciones químicas entre los iones y los "sitios" de la superficie con carga de signo opuesto, y físicas, de tipo electrostático.

Según Fuerstenau y col (1964) cuando la concentración de colector alcanza un determinado valor (" $C_{HM}$ ") las cadenas hidrocarbonadas empiezan a asociarse unas con otras para formar un agregado bidimensional ("hemimicela"); este hecho provoca un marcado incremento en la densidad de adsorción, dando lugar a un cambio brusco en la pendiente de las isothermas. La correlación existente entre distintas propiedades que caracterizan a la interfase sólido/líquido ha demostrado que en torno a esta concentración ( $C_{HM}$ ) se producen cambios notables en parámetros tales como el ángulo de contacto, el potencial zeta, etc (Somasundaran y col, 1964; Fuerstenau y col, 1964; Somasundaran y Fuerstenau, 1966). Según Shinoda y col



(1963), en los adsorbentes polares, cuando la primera etapa de la adsorción, debida a una interacción, bien de tipo químico o electrostático, se ha completado, puede tener lugar la segunda, debida a interacciones de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas, dando lugar a la formación de multicapas sobre la superficie.

Según Cases (1968), el primer tramo de las isothermas puede explicarse como debido a la ocupación de los "sitios" más energéticos de la superficie (heterogénea, desde el punto de vista energético) del mineral, mientras que el tramo casi vertical podría deberse a una condensación tridimensional sobre una superficie ya homogénea recubierta de surfactante.

La heterogeneidad energética de la superficie es debida, principalmente, a la existencia de diferentes planos de exfoliación producidos durante el molido (Degoul, 1973), a la hidratación de la superficie (Van Lier y col, 1960), a la disolución del mineral (Goujon y col, 1976) o a la existencia de impurezas que se concentran en la superficie (Zettlemoyer, 1965). En nuestro caso, la ausencia en las isothermas de adsorción de una meseta definida, para valores de la densidad de adsorción correspondientes a la formación de la monocapa, puede atribuirse, de acuerdo con Somasundaran y Hanna (1977) y con Cases (1979), a la heterogeneidad de la superficie de la fluorita. Para Rastogi y Bahadur (1977), la falta de homogeneidad de la superficie es el factor principal a la hora de



explicar el mecanismo de adsorción de los surfactantes de tipo catiónico. Igualmente, Prédali (1971) ha puesto de manifiesto la importancia de este factor en la adsorción de agentes tensioactivos sobre superficies minerales. En efecto, este autor realizó ensayos de adsorción sobre cristales de calcita que ofrecían al colector el mismo tipo de "sitios" con planos de exfoliación perfectos. Los resultados obtenidos mostraron que la isoterma de adsorción constaba únicamente de un tramo vertical.

Por otra parte, y de acuerdo con el modelo de adsorción de Cases, la condensación tridimensional del colector sobre la superficie de la fluorita debería tener lugar a un valor de la sub-saturación igual a cero, es decir, a una concentración de equilibrio igual a la concentración micelar crítica del surfactante en disolución, si es ésta la fase condensada que se toma como referencia. Sin embargo, y como se puede observar en la tabla IV-2, la concentración a la que comienza el tramo casi vertical de las distintas isotermas, es netamente inferior a la CMC, en cada uno de los casos. Este hecho ha aparecido repetidas veces en la bibliografía. Así, por ejemplo, Goujon y col (1976) encuentran que la condensación tridimensional del cloruro de dodecilamonio sobre calcita se obtiene para una concentración de equilibrio 43 veces inferior a la CMC; Wakamatsu y Fuerstenau (1968), en el estudio del



sistema alúmina/alquilsulfonato obtienen valores de  $C_{HM}$  que son unas 200 veces inferiores a las distintas concentraciones micelares críticas; Dick y col (1971) encuentran que el tramo vertical de las isothermas de adsorción de los iones alquilbencenosulfonato en la interfase alúmina/disolución se produce a concentraciones aproximadamente 100 veces inferiores a las correspondientes CMC; y por último, igualmente, González-Caballero y col (1980), en el estudio de la adsorción de cloruros de alquilamonio sobre fluorita, han obtenido valores de  $C_{HM}$  que son unas 190 veces inferiores a las concentraciones micelares críticas.

En las figuras IV.20,21 se han representado las isothermas de adsorción a 25 y 50 °C, respectivamente, para el tamaño 40-80  $\mu\text{m}$  y las dos longitudes de cadena, en función de la subsaturación, calculada ésta con respecto a la concentración micelar crítica. Como se puede ver, ni la marcha vertical de las distintas isothermas se produce a una subsaturación cero, ni las isothermas para las distintas longitudes de cadena se superponen. Estos hechos nos permiten asegurar que para nuestro sistema no se puede tomar como fase de referencia la fase micelar esférica de los distintos adsorbatos.

En efecto, nosotros pensamos que la aparición de un tramo vertical en las isothermas de adsorción presentadas en las figuras IV.5-7 se debe, además de a la interacción entre las cadenas hidrocarbonadas mediante fuerzas de van der Waals, a la precipitación sobre la superficie de un alquilsulfonato de calcio. Este me-



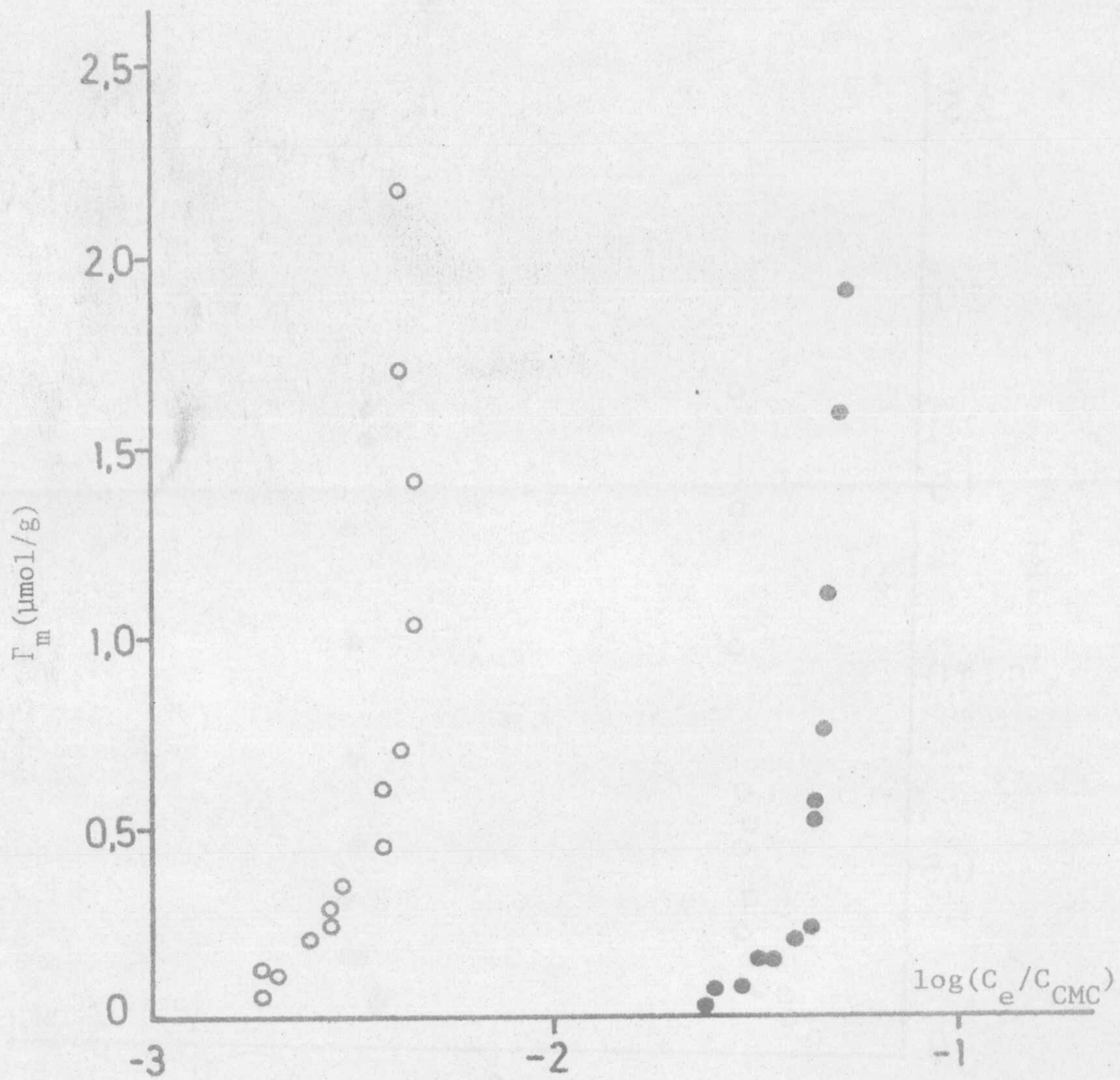


Figura IV.20. Isotermas de adsorción de los alquilsulfonatos de sodio sobre la fluorita (40-80)  $\mu\text{m}$ , a 25 °C, en función de la subsaturación, calculada ésta con referencia a la concentración micelar crítica.  
 ●  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ; ○  $C_{14}H_{29}SO_3Na$ .



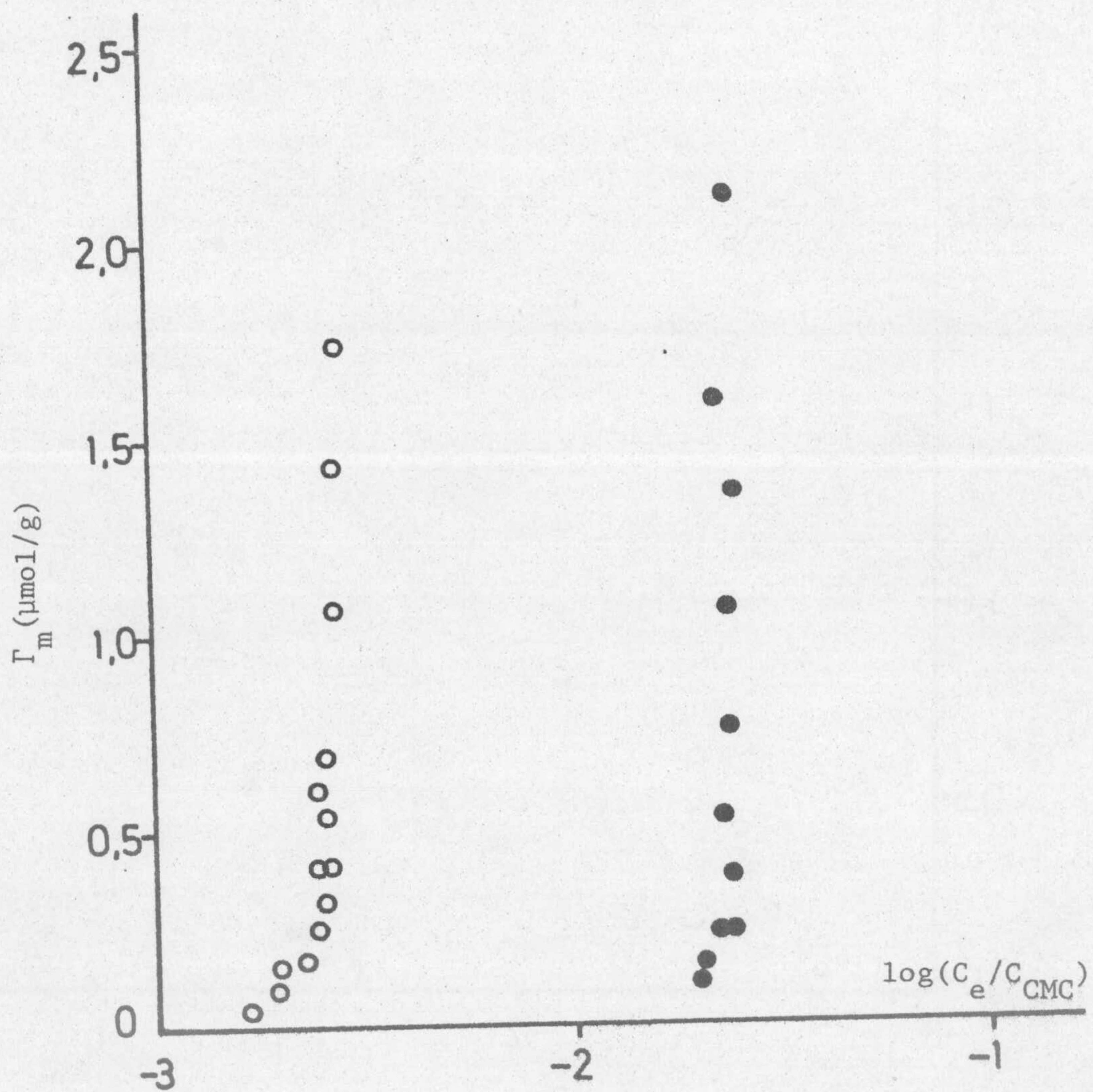


Figura IV.21. Isotermas de adsorción de los alquilsulfonatos de sodio sobre la fluorita (40-80)  $\mu\text{m}$ , a 50 °C, en función de la subsaturación, calculada ésta con referencia a la concentración micelar crítica.

●  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ; ○  $C_{14}H_{29}SO_3Na$ .



canismo de adsorción estaría plenamente justificado por los resultados obtenidos en los estudios de espectroscopía infrarroja realizados, y que presentamos en el capítulo V de la presente Memoria.

Según Cases (1979), cuando el agente tensioactivo es capaz de formar una sal insoluble con uno de los iones que proviene de la disolución del mineral, la aparición de una fase bidimensional a valores pequeños de la concentración es posible, y además, la sal precipitada debe considerarse como fase de referencia. En la figura IV.22 se han representado las isothermas de adsorción a 25 °C de los alquilsulfonatos sobre la fluorita de tamaño 40-80  $\mu\text{m}$ , en función de la subsaturación, pero ahora se ha calculado ésta con respecto a la concentración de adsorbato necesaria para que empiece a precipitar la correspondiente sal cálcica en el seno de la disolución ( $C_0^*$ ). Se observará, que en este caso la condensación tridimensional, dentro de los errores experimentales, se produce a un valor de la subsaturación igual a cero, y que las isothermas se superponen, de acuerdo con el modelo de Cases.

A la vista de las figuras IV.5-7 se observa que un aumento en la longitud de la cadena del surfactante causa un incremento en la adsorción debido al aumento en la interacción lateral entre las cadenas. Por otra parte, y de acuerdo con los resultados mostrados en la tabla IV-1, las pendientes de los distintos tramos de las isothermas son prácticamente paralelas, independientemente del



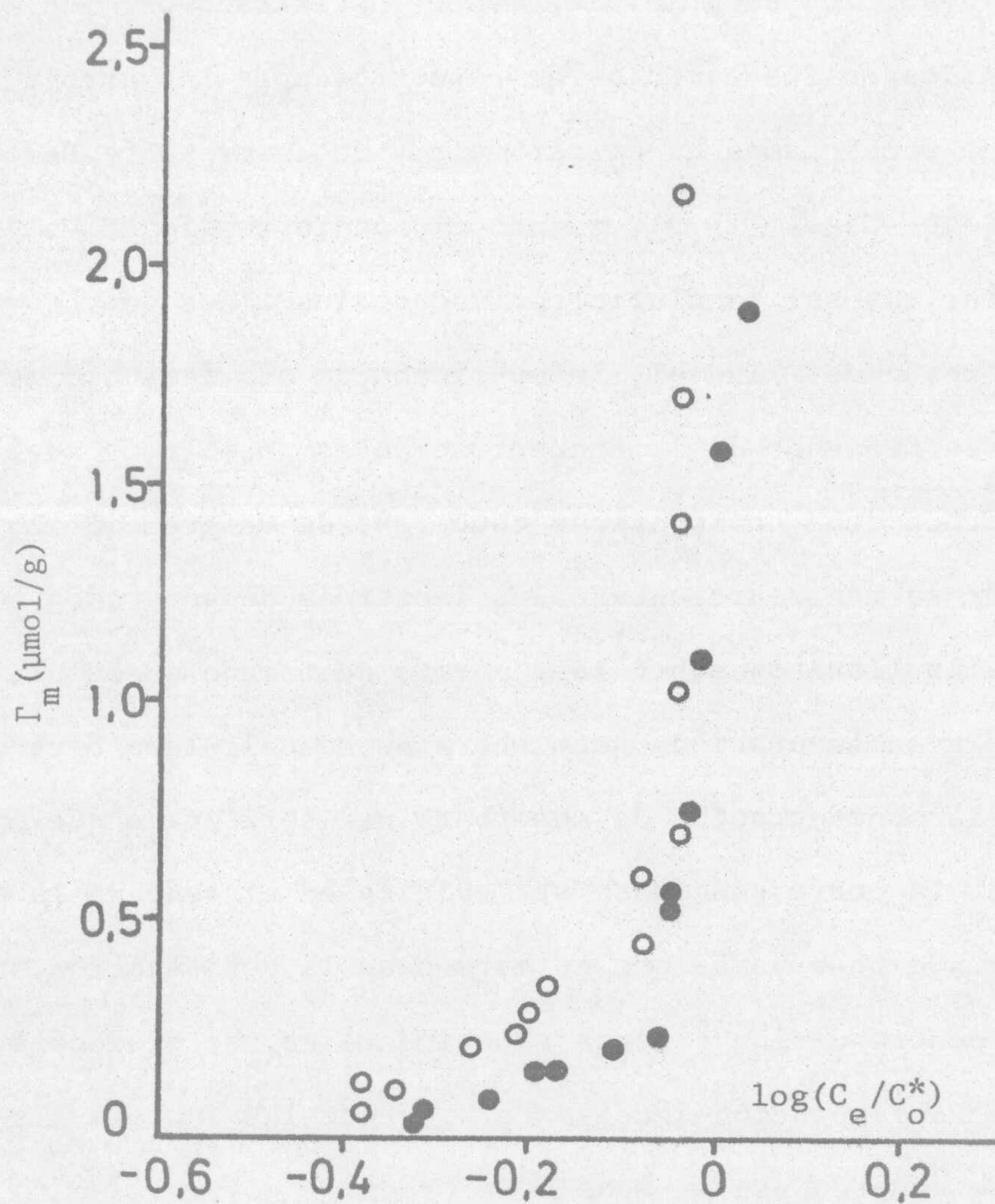


Figura IV.22. Isotermas de adsorción de los alquilsulfonatos de sodio sobre la fluorita(40-80) $\mu\text{m}$ , a 25 °C, en función de la sub-saturación, calculada ésta con referencia a la concentración de colector necesaria para que precipite la sal cálcica.

●  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ; ○  $C_{14}H_{29}SO_3Na$ .



jas densidades de adsorción. Este fenómeno se ha encontrado en varios sistemas, cuarzo/dodecilamina (Ball y Fuerstenau, 1971), cuarzo/dodecilsulfato (Fridriksberg y col, 1979) y biotita/cloruro de dodecilamonio (Cases, 1979).

Por otra parte, se admite generalmente que si la densidad de adsorción cae a cero en el punto de carga nula, no existe interacción de tipo químico (Somasundaran y Fuerstenau, 1966; Roy y Fuerstenau, 1968; Dick y col, 1971). La dependencia de la adsorción con el pH de la disolución, presentada en las figuras IV.10,11, viene de nuevo a confirmar la existencia de una pequeña, aunque no despreciable, interacción química en nuestro sistema, ya que, si bien hay una brusca caída en los valores de  $\Gamma_m$  para pHs próximos al de carga nula, no se alcanza, sin embargo, el valor cero, sino que sigue existiendo una pequeña densidad de adsorción en casi todo el intervalo de pH. Además, existe una buena correlación entre las curvas que nos dan la dependencia tanto del potencial  $\zeta$  de la fluorita (fig. III.6) como de la adsorción (fig. IV.10,11), con el pH. Igualmente, es interesante resaltar el paralelismo que existe entre la dependencia de la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , existentes en la disolución como resultado de la solubilidad de la fluorita, y la de la densidad de adsorción, con el pH (fig. V.13 y IV.10,11). Esto implica, puesto que las concentraciones iniciales utilizadas en los experimentos de adsorción, para cada colector, son lo sufi-



cientemente altas como para que la concentración de equilibrio resultante corresponda al tramo vertical de la isoterma, que debe tener lugar una precipitación de la sal cálcica del sulfonato sobre la superficie del mineral.

En cuanto a la posible orientación de las especies adsorbidas sobre la superficie de la fluorita, hemos de decir que, según Connor y Ottewill (1971), si la ordenación de las moléculas de colector es predominantemente perpendicular, o algo inclinada, entonces debe haber una mayor adsorción cuando aumenta la longitud de la cadena. Una orientación de este tipo ha sido propuesta por Sztterjopulosz y Wolfram (1969) para el sistema sulfato de bario/dodecilsulfato de sodio y por Dick y col (1971) para la adsorción de alquilbencenosulfonato en la interfase alúmina/disolución acuosa. De acuerdo con nuestros resultados experimentales, a primera vista cabría pensar que podría darse una orientación como la propuesta por Connor y Ottewill (1971); sin embargo, por la separación existente entre las isotermas del dodecil y tetradecilsulfonato, incluso para grados de recubrimiento muy bajos, parece que el término de interacción entre la cadena hidrocarbonada y la superficie es el que ejerce un papel más importante. Estas consideraciones nos llevan a proponer para la zona de bajos grados de recubrimiento, que las moléculas adsorbidas están bastante inclinadas respecto de



la vertical, mientras que a mayores densidades de adsorción las moléculas de colector adoptarían una ordenación predominantemente vertical. Osseo-Asare y col (1975), haciendo uso de la teoría de Stern-Grahame de la doble capa eléctrica, han demostrado que el sulfonato se adsorbe sobre la superficie del AgI con sus cadenas orientadas horizontalmente cuando el grado de recubrimiento es pequeño. Una ordenación similar del colector se ha propuesto en los sistemas hematita/dodecilsulfonato (Shergold y Mellgren, 1969) y baritina/ácidos grasos (Plitt y Kim, 1974).

En cualquier caso, la confirmación de la ordenación propuesta para las especies adsorbidas requiere la realización de nuevos estudios, sobre todo en el campo de la espectroscopía infrarroja, y en particular mediante la utilización de técnicas que empleen luz polarizada.

En las figuras IV.12-14 hemos representado los valores de la energía libre molar parcial relativa de los iones adsorbidos,  $\overline{\Delta G}_{ads}^0$ , frente a la cantidad de surfactante adsorbida. Como se puede observar, en el intervalo de pequeños valores de  $\Gamma_m$  existe una clara dependencia de  $-\overline{\Delta G}_{ads}^0$  con la cantidad adsorbida; este hecho, de acuerdo con Rastogi y Bahadur (1977), ha sido atribuido a la heterogeneidad de la superficie del mineral, y correspondería a la ocupación de los "sitios" más energéticos de aquella.



Por otra parte, la gran diferencia existente en los valores de  $\overline{\Delta G}_{\text{ads}}^{\circ}$  obtenidos para la adsorción a mayor temperatura (323 K), respecto de los obtenidos a temperaturas inferiores, viene a demostrar que en la zona de temperaturas mayores que 298 K se produce un cambio cualitativo en el mecanismo de adsorción. Algo parecido se encontró en el sistema alúmina/dodecilsulfonato (Dick, 1972), para el que el proceso de adsorción es de naturaleza física, y las curvas de  $\overline{\Delta G}_{\text{ads}}^{\circ}$  en función de la concentración de equilibrio del colector, para las temperaturas de 298 y 318 K, prácticamente se superponen.

En general, puede parecer que los valores de  $\overline{\Delta G}_{\text{ads}}^{\circ}$  obtenidos, son bajos para un proceso de adsorción en el que el término de interacción química es significativo; no obstante, hay que significar que en nuestro sistema el término de interacción electrostática se opone al proceso de adsorción, lo que justificaría en parte la obtención de estos pequeños valores. En este mismo sentido, podemos apuntar que Raghavan y Fuerstenau (1975) encontraron valores de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  iguales a -32 KJ/mol, para  $\theta < 0,8$ , en el sistema hematita/octilhidroxilamina, en el cual un aumento de la temperatura mostró un notable incremento de la adsorción.

Curvas similares a las que se muestran en las figuras IV.12-14 han sido obtenidas por Ball y Fuerstenau (1971) en el estudio del sistema cuarzo/acetato de dodecilamonio; Dick (1972) para la interfase alúmina/dodecilsulfonato y Rastogi y Bahadur (1977)



en el sistema sulfato de bario/surfactantes catiónicos.

Si se comparan los valores de  $\overline{\Delta G}_{ads}^0$ , a una cantidad adsorbida y temperatura determinadas, para el tetradecil y dodecilsulfonato, se obtiene que la contribución a la energía de cohesión por grupo  $CH_2$  es aproximadamente igual a 1,8 RT. Han sido varios los autores que han evaluado este mismo término de interacción mediante la energía libre obtenida con el modelo de Stern-Grahame de la doble capa eléctrica, resultando en la mayoría de los casos valores en torno a 1,0 RT (Somasundaran y col, 1964; Fuerstenau y col, 1964; Wakamatsu y Fuerstenau, 1968). La diferencia existente entre este valor y el nuestro, apunta, como ya ha sido expuesto, a la existencia de una interacción significativa entre la cadena hidrocarbonada y la superficie sólida.

En las figuras IV.15,16 se muestran los valores de  $q_{st}$ , calor isostérico de adsorción, frente a la cantidad de surfactante adsorbida, para el dodecil y tetradecilsulfonato de sodio, respectivamente. Los valores obtenidos para  $q_{st}$  son positivos en todo el intervalo de densidades de adsorción estudiado, oscilando entre 0,5 Kcal/mol para una cantidad adsorbida de 0,24  $\mu\text{mol/g}$ , en el caso del dodecilsulfonato y 7,1 Kcal/mol para  $\Gamma_m = 0,5 \mu\text{mol/g}$  en el caso del tetradecilsulfonato. Estos valores muestran que en el intervalo de temperaturas considerado (278-298 K), la adsorción es esencialmente de naturaleza física, aunque no se puede despreciar



completamente la contribución de tipo químico.

Este tipo de dependencia del calor isostérico de adsorción con la cantidad de surfactante adsorbida, en la zona de bajas densidades de adsorción, ha sido atribuida por numerosos autores a la naturaleza heterogénea de la superficie mineral (Everett, 1950; Zettlemyer, 1965; Rastogi y Bahadur, 1977; Morimoto y col, 1980).

Por otra parte, según Rastogi y Bahadur (1977), si el término de interacción adsorbato-adsorbato es cada vez más importante, a medida que aumenta la adsorción, debería aparecer un punto de cambio de tendencia en las curvas que nos dan la variación de  $q_{st}$  con  $\Gamma_m$ . En este sentido, merece destacarse el notable incremento de  $q_{st}$  que se produce para valores de  $\Gamma_m$  comprendidos entre 0,2 y 0,5  $\mu\text{mol/g}$  (figs. IV.15,16). Estos cambios son de 4,8 y 3,4 Kcal/mol para el dodecil y tetradecilsulfonato, respectivamente, y pueden interpretarse como la contribución al calor de adsorción debida a la adsorción sobre una superficie heterogénea, hasta recubrir la zona de ésta de mayor actividad superficial, y posterior formación de la "hemimicela". En efecto, mediante la ecuación (4.27) hemos calculado el calor de formación de la hemimicela para el dodecilsulfonato, obteniendo 2,4 Kcal/mol, que, como puede verse, es la mitad del cambio producido en  $q_{st}$  en el intervalo de 0,24 a 0,5  $\mu\text{mol/g}$ .

Como se observa en las figuras IV.15,16, para valores de la cantidad adsorbida mayores de 0,5  $\mu\text{mol/g}$  se produce una variación de  $q_{st}$ , comprendida aproximadamente en el intervalo  $\pm 2$  Kcal/mol pa-



ra el rango de densidades de adsorción estudiado. Este comportamiento puede interpretarse como debido a una condensación tridimensional de las especies de surfactante sobre una superficie energéticamente bastante homogénea. En efecto, según Roy y Fuerstenau (1968) la formación de una segunda capa de iones sulfonato adsorbidos sobre alúmina puede ser energéticamente casi idéntica a la formación de micelas en el seno de la disolución. A pesar de las muy bajas concentraciones de saturación de los agentes tensioactivos, en todos los casos el calor de micelización tiene valores relativamente pequeños. Los cambios de  $\Delta H$  que se citan en la bibliografía para la formación de micelas oscilan en un amplio margen, desde 5 a -3 Kcal/mol (Goddard y Benson, 1957; Goddard y col, 1957; Shinoda y Hutchison, 1962; Adderson y Taylor, 1964; Molyneux y col, 1965; Pilcher y col, 1969; Espada y col, 1970; Jones y col, 1970). Por otra parte, según Somasundaran y Fuerstenau (1972), el proceso de formación de micelas implica la destrucción de estructuras ordenadas de las moléculas de agua alrededor de las cadenas alquílicas del colector, e interacciones entre las partes no polares de las moléculas de surfactante, pudiendo resultar en general endotérmico dicho proceso. Los valores obtenidos para la entalpía de micelización de algunos alquilsulfatos y alquilsulfonatos (Goddard y Benson, 1957; Shinoda y col, 1963; Moroi y col, 1975) inducen a pensar, además, que nuestro proceso de adsorción, para valores de  $\Gamma_m$  mayores de aproximadamente 0,5  $\mu\text{mol/g}$ , debe ser similar a la for-



mación de las micelas en el seno de la disolución. La diferencia existente en este rango de valores de  $\Gamma_m$  entre la variación de  $q_{st}$  para el dodecil y tetradecilsulfonato, pensamos que se debe a que, para el segundo de los colectores, el proceso de adsorción puede resultar globalmente endotérmico como resultado de una mayor contribución del efecto del agua ligada a la cadena hidrocarbonada y del efecto de la desolvatación, que según Betts y Pethica (1960) sería máximo para los colectores con un número de grupos  $\text{CH}_2$ , en su cadena, entre 14 y 16. Por otra parte, y según Zettlemoyer (1965), cuando la densidad de adsorción es alta, la repulsión entre las cabezas polares de los colectores hace que el calor de adsorción disminuya. Este efecto sería más apreciable en el caso del tetradecilsulfonato, puesto que la superficie específica de la fluorita es bastante menor; y justificaría, igualmente, que el proceso global de adsorción para este colector fuese menos exotérmico en el rango de valores de  $\Gamma_m > 0,5 \mu\text{mol/g}$ .

En la figura IV.17 se muestran los valores de  $\overline{\Delta S}_{ads}^0$ , cambio de la entropía debido al proceso global de adsorción, frente a la cantidad de surfactante adsorbida. Como se puede observar, las curvas tienen un aspecto similar a las obtenidas para el calor isotérmico de adsorción, con cambios bruscos de pendiente, aproximadamente en los mismos valores de la cantidad adsorbida. La variación



de  $\overline{\Delta S}_{\text{ads}}^{\circ}$  con el grado de recubrimiento se puede explicar, en general, considerando que durante el proceso de adsorción habrá, por un lado un descenso en la entropía debido a que la estructura del colector en la interfase es más ordenada, pero por otra parte puede producirse un notable aumento debido, como ya se ha expuesto, a la ruptura de la ordenada estructura que las moléculas de agua tenían en la interfase sólido/líquido y alrededor de las cadenas hidrocarbonadas. Este último efecto es tanto más importante cuanto mayor es la longitud de la cadena y justifica la diferencia existente en los resultados obtenidos para el dodecil y el tetradecilsulfonato.

Haciendo uso de la ecuación (4.28) se ha obtenido un valor de  $-8,2$  cal/mol K para el cambio de entropía correspondiente a la formación de la "hemimicela" en el caso de la adsorción del dodecilsulfonato. Este valor, como se puede observar, es diferente del cambio de entropía ( $\approx -16$  cal/mol K), que se produce en el intervalo de  $\Gamma_m$  entre  $0,24$  y  $0,4$   $\mu\text{mol/g}$  (fig. IV.17); sin embargo, hay que hacer constar que tanto los valores de  $\Delta S_{\text{HM}}$  como los de  $\Delta H_{\text{HM}}$  están asociados únicamente al proceso de formación de la "hemimicela", mientras que el salto brusco que se aprecia en los valores de  $q_{\text{st}}$  y  $\overline{\Delta S}_{\text{ads}}^{\circ}$  (figs. IV.15-17), incluye en realidad tanto el proceso de adsorción como el de asociación en la interfase sólido/líquido, así como los efectos debidos a la dilución.

El cambio en el signo de  $\overline{\Delta S}_{\text{ads}}^{\circ}$  sugiere, de acuerdo con



Rastogi y Bahadur (1977), que la formación de la segunda capa se inicia antes de que se haya completado la primera, y por tanto la estructura resultante es cada vez más ordenada.

Resultados similares a los presentados en las figuras IV.15-17, han sido obtenidos por Ball y Fuerstenau (1971) para el sistema cuarzo/acetato de dodecilamonio, Somasundaran y Fuerstenau (1972) para la interfase alúmina/dodecilsulfonato, Rastogi y Bahadur (1977) en el sistema sulfato de bario/surfactantes catiónicos y González-Caballero y col (1980) en el estudio del sistema fluorita/cloruro de alquilamonio.

En cuanto al proceso de adsorción de los cloruros de alquilamonio sobre la fluorita, los resultados que se muestran en la figura IV.19 vienen a confirmar el mecanismo de adsorción propuesto por González-Caballero y col (1980) para este sistema, y que es esencialmente físico. En efecto, de acuerdo con la variación del potencial zeta en función del pH para esta muestra de fluorita (Bruque, 1977), y los resultados presentados en la figura IV.19, se puede asegurar que los términos de interacción electrostática y de interacción entre las cadenas hidrocarbonadas son determinantes de la adsorción en este sistema, ya que la misma empieza a ser significativa cuando el signo de la carga superficial se hace negativo.



Por otra parte, es interesante resaltar el comportamiento de la adsorción a valores de pH alrededor del  $pK_a$  de las aminas utilizadas. Para Healy (1974), la aparición de un máximo en la densidad de adsorción a estos valores de pH, podría deberse a que las moléculas neutras de amina disminuyen la repulsión entre las cabezas polares de las moléculas de colector en la capa adsorbida. Sin embargo, se ha sugerido que para estos valores de pH se forman complejos estables amina neutra/ión amonio que podrían ser los responsables del notable incremento de la adsorción, no sólo en la interfase aire/disolución, como veremos en los capítulos VI y VII de la presente Memoria, sino también en la interfase mineral/disolución (Kung y Goddard, 1969; Finch y Smith, 1973; Somasundaran, 1976; Goddard y Somasundaran, 1976; Bruque y col, 1981). El mecanismo de adsorción de estos "complejos ionomoleculares" sobre los minerales no se ha investigado aún. Sin embargo, hay que hacer notar que el factor electrostático podría ser importante en este caso, puesto que los complejos, como los iones monómeros, están cargados. Además, el incremento que se produce en el tamaño efectivo de las especies, debido a la formación del complejo, puede hacer al colector menos soluble en agua y, por lo tanto, más activo frente a la superficie (Morgan y Stumm, 1964; Somasundaran y Ananthapadmanabhan, 1979).

En definitiva, hemos de decir, de acuerdo con Goddard y Somasundaran (1976), que el efecto del estado químico del surfac-



tante sobre la adsorción es particularmente significativo y que, por ejemplo, la formación de complejos ionomoleculares se ha considerado un factor potencialmente importante en la dependencia de la actividad superficial con el pH de varios ácidos grasos y aminas. Esta cuestión, de tan extraordinario interés, será objeto de investigación en un futuro, dentro de la presente línea de trabajo.



CAPITULO V

CARACTERIZACION DE LAS ESPECIES ADSORBIDAS

MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA



## V. CARACTERIZACION DE LAS ESPECIES ADSORBIDAS MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA

### V. 1. INTRODUCCION

La espectroscopía infrarroja se ha revelado como la técnica más poderosa para el estudio de la adsorción de moléculas sobre soportes minerales o metálicos y permite, por tanto, resolver un gran número de problemas en campos tales como catálisis heterogénea, corrosión, lubricación y, en general, en todos aquellos casos en los que es necesario conocer las interacciones entre un adsorbato y un adsorbente, e incluso también la orientación de las especies adsorbidas.

Esta técnica fue utilizada por primera vez por French y col (1954) en el estudio de la adsorción de sales de ácido oléico sobre fluorita y desde entonces se ha aplicado extensamente, no sólo a éste, sino también a otros sistemas minerales (Peck, 1963; Leja y col, 1963; Peck y Wadsworth, 1964; Peck y col, 1966; Peck y Wadsworth, 1967; Scowen y Leja, 1967; Fuerstenau y Miller, 1967; Prédali, 1971; Fuerstenau y col, 1974; Lovell y col, 1974; Gutiérrez, 1976).

Las técnicas de espectroscopía infrarroja más utilizadas en el estudio de interacciones adsorbato-adsorbente son:

1. Dispersión de la muestra sólida en un emulgente líqui-



do (Técnica del Nujol) (Price, 1972).

2. Dispersión de la muestra sólida en un emulgente sólido (técnica del disco de BrK) (Price, 1972).

Como se ha apuntado en diversas ocasiones (Somasundaran, 1975a; Rochester, 1976; Mielczarski y col, 1976), estas técnicas no suministran en todos los casos una información concluyente sobre la naturaleza de un determinado tipo de enlace entre el adsorbato y el adsorbente, ya que es normal la alteración en el estado de las moléculas adsorbidas, durante el proceso de preparación de la muestra para su examen espectroscópico.

En un intento de soslayar estos inconvenientes, Low y Hasegawa (1968) han desarrollado una célula para análisis infrarrojo que permite estudiar "in situ" la adsorción de surfactantes en la interfase sólido/líquido. Este dispositivo ha sido posteriormente empleado por distintos autores (Low y Lee, 1973; Griffiths y col, 1974; Marshall y Rochester, 1975; Rochester y Yong, 1980). Sin embargo, a pesar de sus ventajas, tiene el inconveniente de estar restringido a la utilización de un determinado tipo de disolventes.

Hace relativamente pocos años se ha desarrollado un nuevo método espectroscópico, llamado, "de reflexión total atenuada" (ATR), basado en la reflexión interna total entre las dos caras de un cristal, generalmente germanio o "KRS 5" y la atenuación sufrida por la radiación en la interfase cristal-sistema a analizar.

Fahrenfort (1961) y Hansen (1965) han desarrollado los



aspectos teóricos implicados en esta técnica, mientras que Harrick (1967) ha hecho una descripción muy precisa de su aplicación experimental a distintos sistemas.

En comparación con la espectroscopía de transmisión, el método ATR muestra más posibilidades de aplicación. En efecto, con él es posible examinar las muestras en cualquier estado y consistencia, y en un amplio rango de tamaños; puede, además, utilizarse para estudiar sustancias de una fuerte absorbancia y que produzcan dispersión de la radiación, factores ambos que hacen no aplicable la espectroscopía de transmisión; todas las muestras pulverizadas presentan estas características y por ello la espectroscopía mediante ATR es idónea cuando se estudian tales sistemas.

Finalmente, otra importante ventaja de este método es que el material a examinar no tiene que ser sometido a ningún tipo de manipulación, ya que únicamente debe depositarse en la célula y asegurarse de que existe un buen contacto entre la muestra y el cristal de ATR.

La experiencia ha demostrado que con el método ATR es posible examinar partículas de cualquier tamaño (Harrick y Riederman, 1965) y además, que la pérdida de radiación causada por la dispersión de la luz no ocurre en este caso.

Han sido varios los autores que han demostrado la validez de este método, tanto en el estudio de la adsorción de surfactantes sobre monocristales, que constituyen al mismo tiempo el elemento que



proporciona la reflexión interna, como en el realizado sobre sólidos pulverizados (Haller y Rice, 1970; Yang y col, 1973; Higashiya-  
ma y Takenaka, 1974; Strojek y Mielczarski, 1974; Haller y col, 1976).

Takenaka y col (1971, 1972) han utilizado la técnica de ATR para estudiar el espectro de capas moleculares de ácido esteárico y estearato de bario depositadas sobre un cristal de germanio y Jakobsen y col (1980) han demostrado que este método puede utilizarse para el estudio de la interfase líquido-metal, aunque éste último no sea adecuado para construir cristales de ATR.

Todas estas consideraciones nos han llevado a la conclusión de que la espectroscopía por ATR es la técnica idónea para estudiar el mecanismo de adsorción de agentes tensioactivos sobre superficies minerales, tema objeto del presente trabajo.

Por ello, hemos realizado una serie de experiencias de adsorción empleando dodecil y hexadecilsulfonato de sodio como adsorbato, y como superficie adsorbente, fluorita mineralógica pulverizada, o bien la fluorita que constituye la ventana de una célula de líquidos, de las utilizadas en la espectroscopía de transmisión.

Con ambos sistemas hemos realizado su estudio mediante espectroscopía de ATR, mientras que sólo con el segundo es posible realizar el análisis mediante la espectroscopía de transmisión sin someter la muestra a manipulación alguna. Como es claro, la posibilidad de utilizar la ventana de fluorita como adsorbente, proporcio-



na una oportunidad excepcional para caracterizar mediante la espectroscopía de transmisión, las especies adsorbidas sobre la misma.

Con este estudio queremos cubrir la laguna existente en la bibliografía sobre el mecanismo de adsorción de alquilfulfonatos sobre fluorita, desde la óptica de la espectroscopía infrarroja. Ello permitirá reforzar, en su caso, las conclusiones obtenidas a partir de las isotermas de adsorción realizadas y dará luz al problema fundamental de la flotación de la fluorita con este tipo de agentes tensioactivos.

## V. 2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### V. 2.1. ESPECTROS DE LAS ESPECIES PURAS

Los espectros de las especies puras, al igual que los de las especies adsorbidas, han sido registrados en el rango de número de ondas que va desde 4000 hasta  $625\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, la no aparición de bandas de absorción entre  $2800$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  nos ha llevado a suprimir esta zona en las figuras en que representamos los distintos espectros. En todos los casos presentamos la región entre  $4000$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$  con objeto de comprobar el estado de hidratación superficial de las muestras y la vibración de tensión del enlace C-H; y por otro lado la región por debajo de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , que es la que caracteriza a los distintos compuestos orgánicos (Williams y Fleming, 1973).



#### V. 2.1.1. Espectro de la fluorita

Como queda reflejado en la figura V.1, el espectro de la muestra de fluorita (tamaño <math>20 \mu\text{m}</math>) se caracteriza por la ausencia total de bandas de absorción, excepto una muy débil a  $670 \text{ cm}^{-1}$  debida al  $\text{CO}_2$  atmosférico; esto hace de la fluorita un mineral ideal para llevar a cabo sobre él este tipo de análisis espectroscópico.

En cuanto a las características de las ventanas de fluorita utilizadas en algunos ensayos, ya quedaron reflejadas en el capítulo II, debiendo añadir en este apartado que son completamente transparentes hasta una longitud de onda equivalente a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .

#### V. 2.1.2. Espectros de las sales sódica y cálcica del ácido dodecanosulfónico

En la tabla V-1 hemos resumido las bandas de absorción, dadas por su número de ondas, que aparecen en los espectros de las sales sódica y cálcica y las vibraciones a las que son atribuidas.

Puesto que sospechamos que el sulfonato se adsorbe químicamente sobre la fluorita formando un compuesto con el catión superficial, fué necesario preparar la sal cálcica del ácido dodecanosulfónico, a fin de comparar su espectro con el obtenido después de la adsorción del colector sobre el mineral.

Observandolas figuras V.2 y V.4, en las que quedan refle-



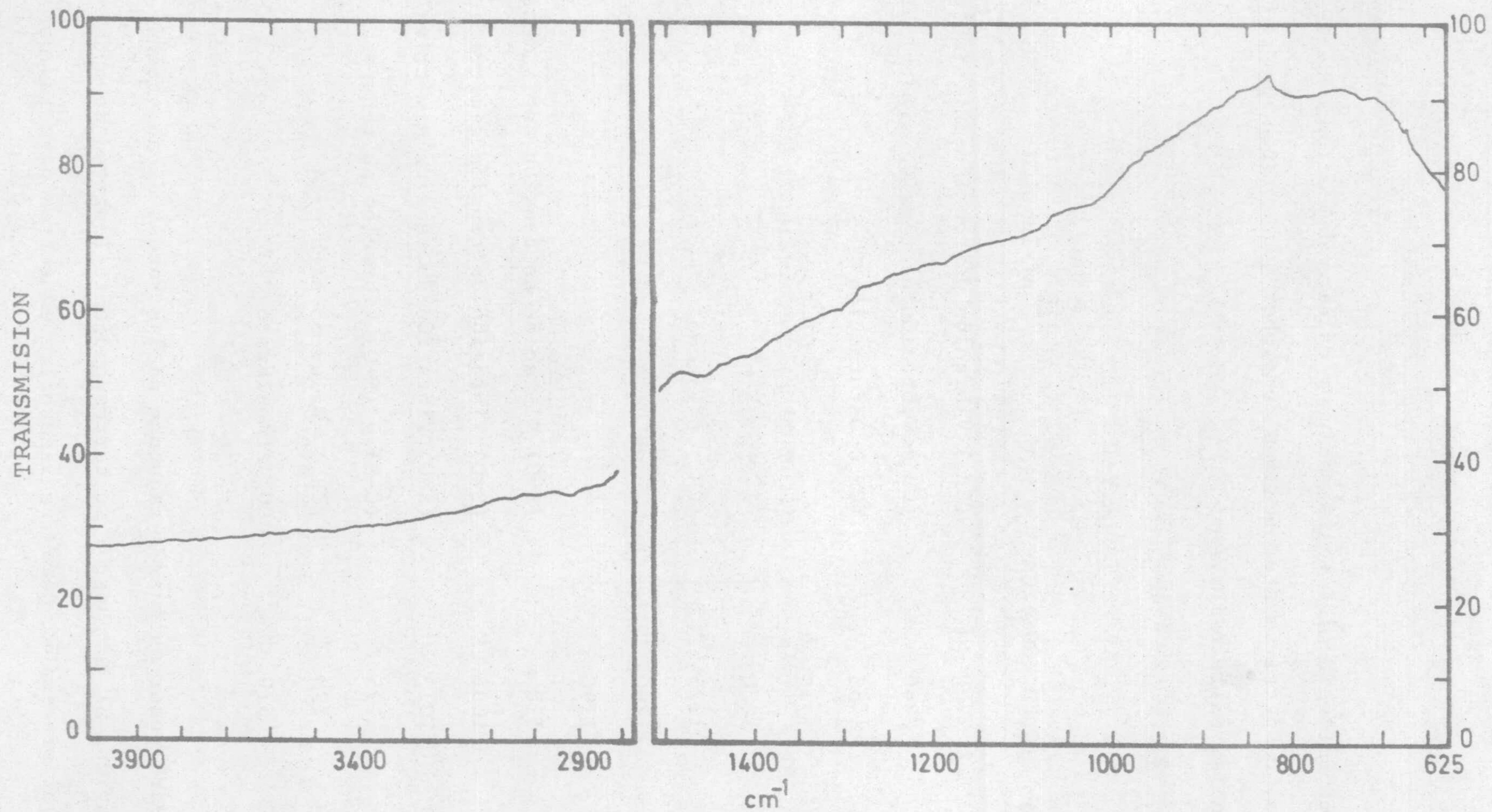


Figura V.1. Espectro infrarrojo de ATR de la fluorita



jados los espectros de las sales sódica y cálcica del ácido dodecanosulfónico, respectivamente, podemos comprobar que existen muy pocas diferencias entre ellos.

TABLA V-1

$C_{12}H_{25}SO_3Na$	$(C_{12}H_{25}SO_3)_2Ca$	ATRIBUCION
2900 $cm^{-1}$	2900 $cm^{-1}$	$(CH_2)$ Vibración de tensión antisimétrica
2840 "	2840 "	$(CH_2)$ Vibración de tensión simétrica
1465 "	1455 "	$(CH_2)$ Deformación
1275 "	1275 "	] $(CH_2)$ Balanceo
1250 "	1250 "	
1225 "	1225 "	
1205 "	1200 "	
1190 "	1190 "	
1170 "	1180 "	$(S=O)$ Vibración de tensión antisimétrica
1065 "	1085 "	$(S=O)$ Vibración de tensión simétrica
1050 "	1070 "	$(S=O)$ Vibración de tensión simétrica
795 "	795 "	$(C-S)$ y $(S-O)$ Vibración de tensión
720 "	720 "	$(CH_2)_n$ Balanceo para $n > 4$
670 "	670 "	$CO_2$ Atmosférico

Para poder asignar a cada una de las bandas de absorción que caracterizan al compuesto, su correspondiente longitud de onda, con una mayor precisión, hemos realizado los espectros para las dos



sales anteriormente citadas en la región  $1300-900\text{ cm}^{-1}$ , con un factor de expansión 2x en la escala de abscisas (figs. V.3 y V.5). De esta forma podemos señalar la posición exacta de las distintas bandas de vibración, dependiendo del catión empleado.

Las vibraciones de tensión del enlace C-H en los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  de la cadena alquílica aparecen a  $2900$  y  $2840\text{ cm}^{-1}$  tanto para la sal sódica como para el caso en el que el catión sea calcio.

La banda de absorción más fuerte que se produce en estos espectros es debida a la vibración antisimétrica de tensión del enlace S=O y está localizada a  $1170\text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$  y a  $1180\text{ cm}^{-1}$  para el  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ . La misma vibración, pero en el caso simétrico, se produce a  $1065\text{ cm}^{-1}$  para la sal sódica y a  $1070\text{ cm}^{-1}$  para la cálcica, apareciendo además una pequeña banda a la derecha ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ) de este modo de vibración en el primer caso, estando situada a la izquierda ( $1085\text{ cm}^{-1}$ ) en el segundo.

Las bandas centradas a  $795$ ,  $720$  y  $670\text{ cm}^{-1}$  se producen a las mismas longitudes de onda, independientemente del catión empleado, y sus atribuciones quedan reflejadas en la tabla V-1.

Mención especial merecen las bandas de absorción situadas entre  $1180$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$ ; estas bandas, caracterizadas por un espaciamiento y una intensidad uniformes, son debidas a las vibraciones "de oscilación" o "balanceo" ("Wagging") de los grupos  $\text{CH}_2$  y demuestran que los compuestos están en un estado condensado (Sutherland, 1950); Su situación en el espectro permite, como han demostrado Hasegawa y



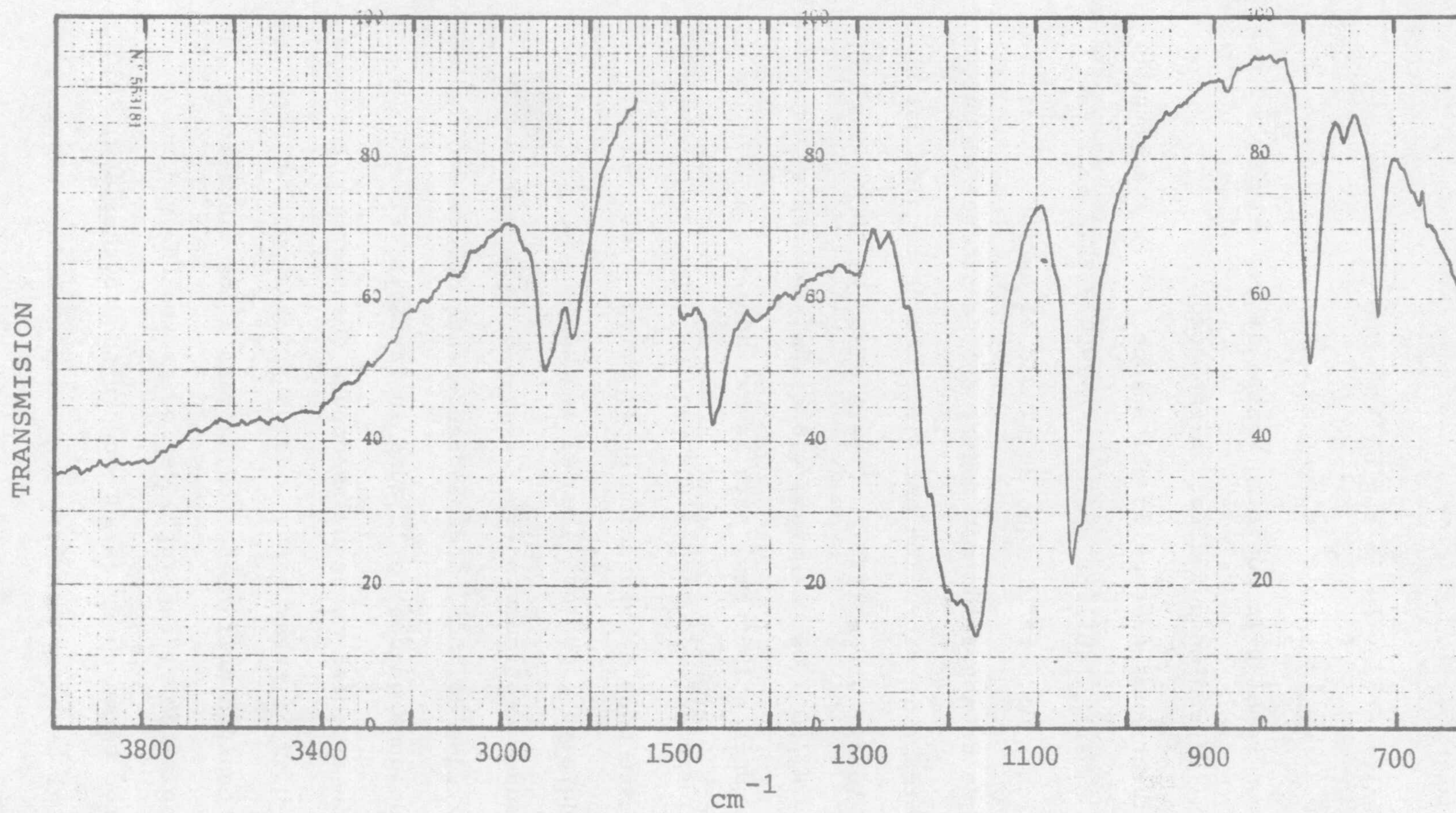


Figura V.2. Espectro infrarrojo de ATR del dodecilsulfonato de sodio.



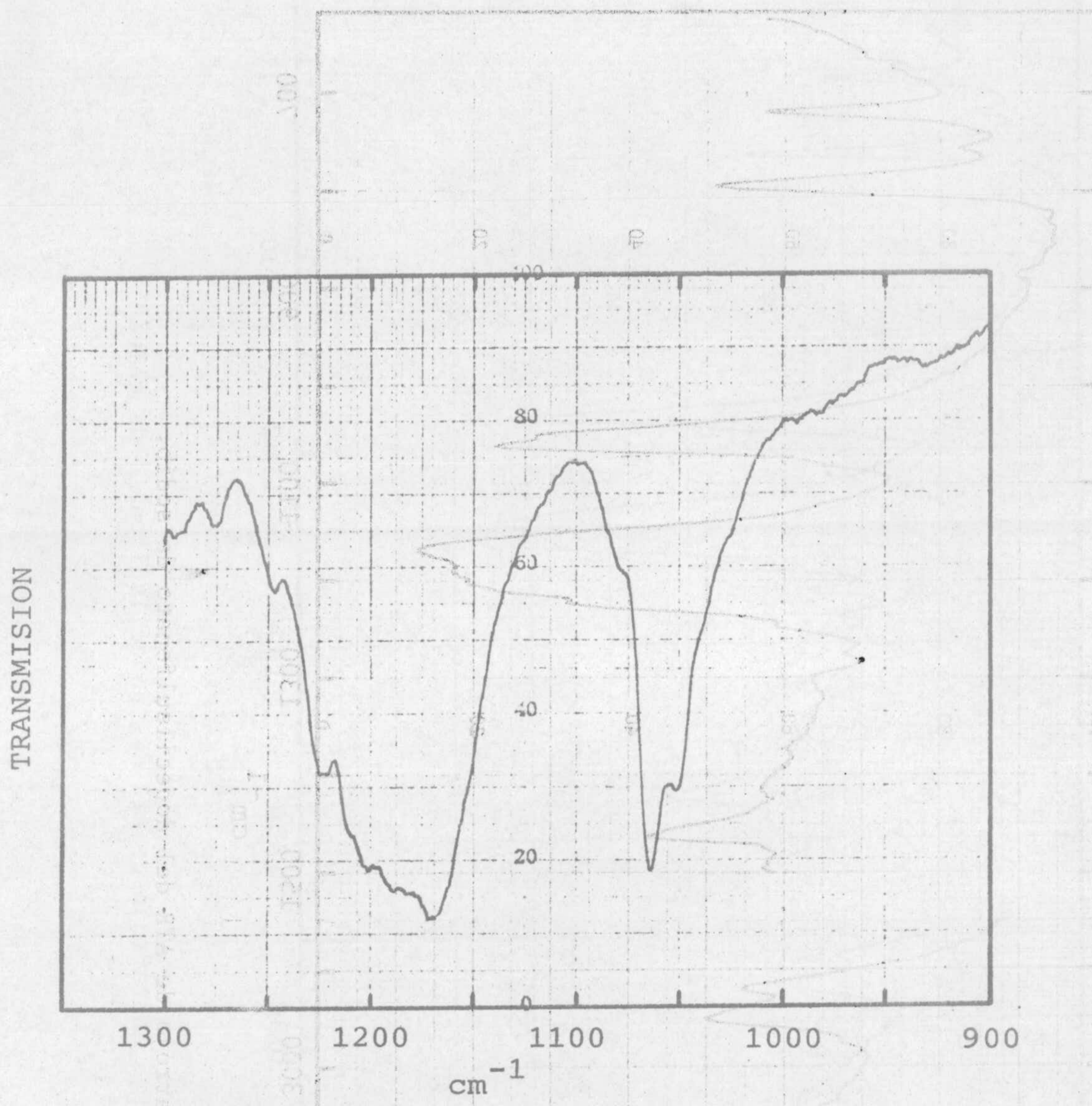
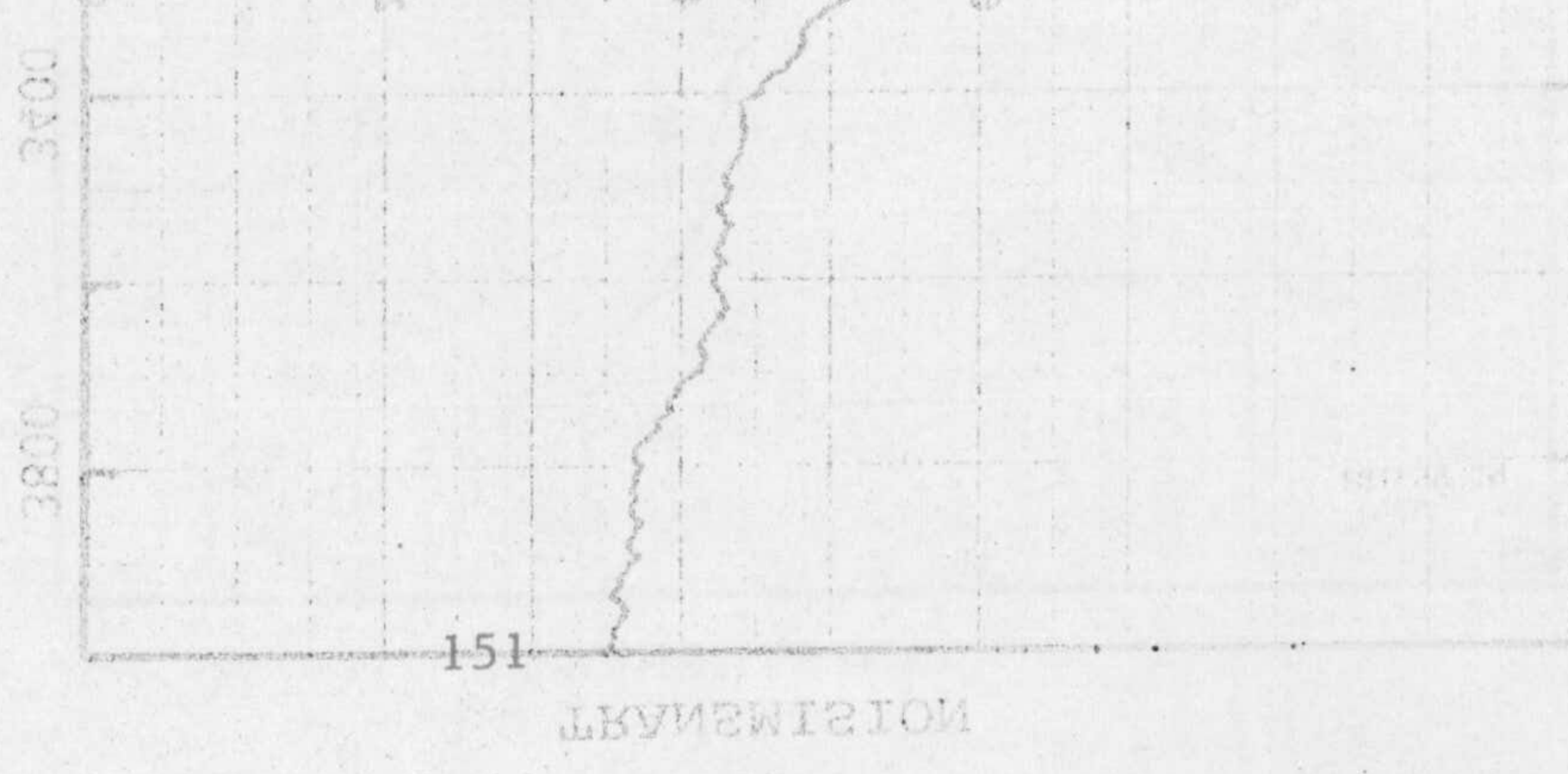


Figura V.3. Espectro infrarrojo de ATR del dodecilsulfonato de sodio (factor de expansión 2x).





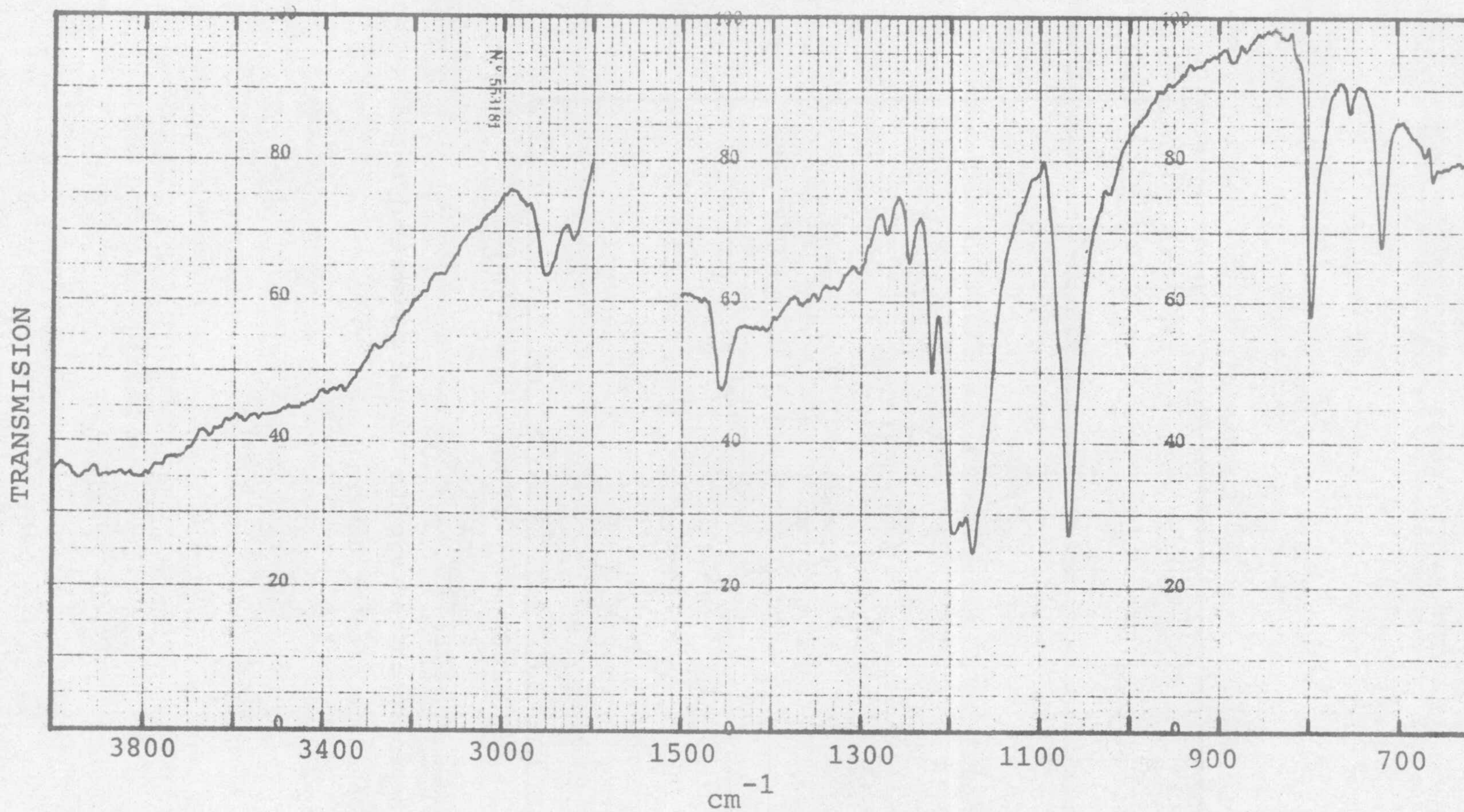


Figura V.4. Espectro infrarrojo de ATR del dodecilsulfonato de calcio.



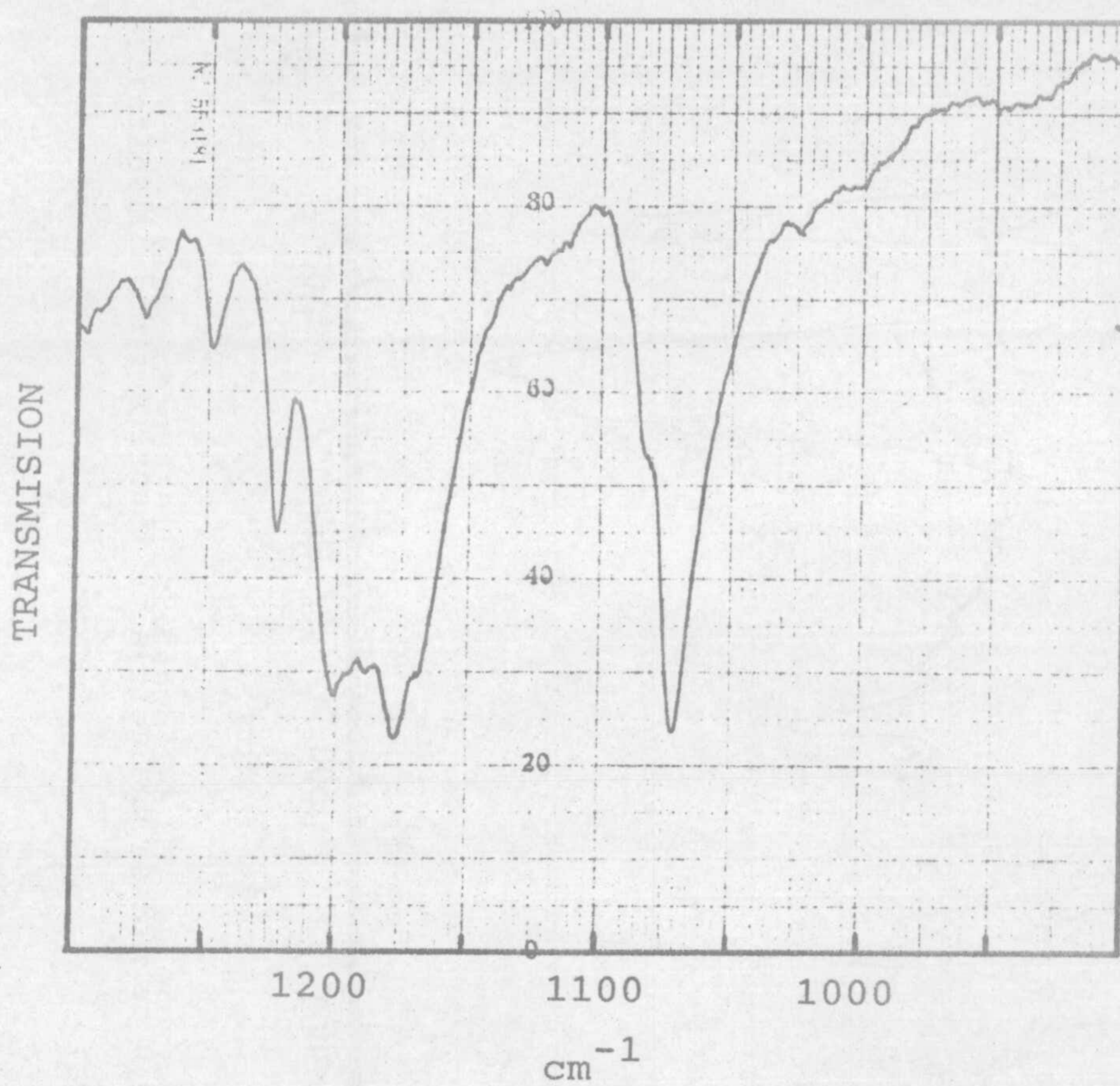


Figura V.5. Espectro infrarrojo de ATR del dodecilsulfonato de calcio (factor de expansión 2x).



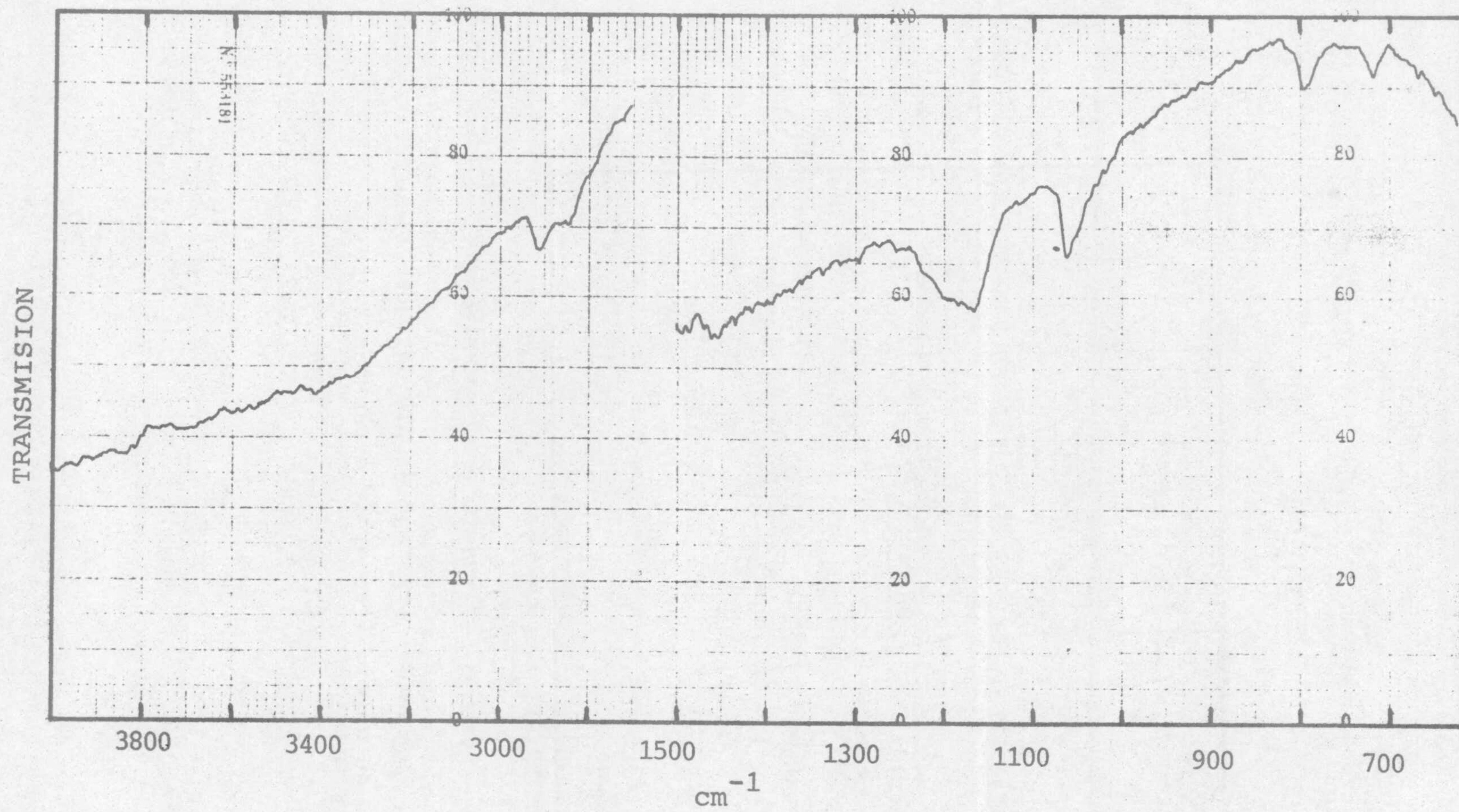


Figura V.6. Espectro infrarrojo de ATR de una mezcla de fluorita y dodecilsulfonato de sodio (5% de  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ).



Low (1969a), obtener información sobre la orientación de la cadena hidrocarbonada respecto de la superficie del sustrato.

En los espectros de las sales sódica y cálcica estas bandas aparecen claramente a pesar de estar solapadas con la banda de vibración del enlace S=O.

Finalmente, en la figura V.6 damos el espectro de una mezcla de fluorita y dodecilsulfonato de sodio en la que el colector está en una proporción del 5%. Como puede observarse, además de las bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace C-H ( $2910\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ), aparece una banda centrada en  $1165\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica del enlace S=O y otra centrada en  $1065\text{ cm}^{-1}$  debida a la misma vibración pero al caso simétrico. Hay que hacer constar que en este caso han desaparecido las bandas de progresión ( $1190\text{-}1275\text{ cm}^{-1}$ ).

## V. 2.2. ESPECTROS DE LAS ESPECIES ADSORBIDAS

### V. 2.2.1. *Espectrofotometría mediante reflexión total atenuada*

En la figura V.7 se presenta el espectro de la muestra de fluorita después de haber sometido a ésta a un proceso de adsorción con dodecilsulfonato de sodio ( $10^{-3}\text{ M}$  y  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), en la forma y condiciones que se describen en el apartado II.2.2. de esta Memoria. En la figura V.8 hemos mostrado con mayor detalle (expansión 2x de la escala de abscisas) la región comprendida entre



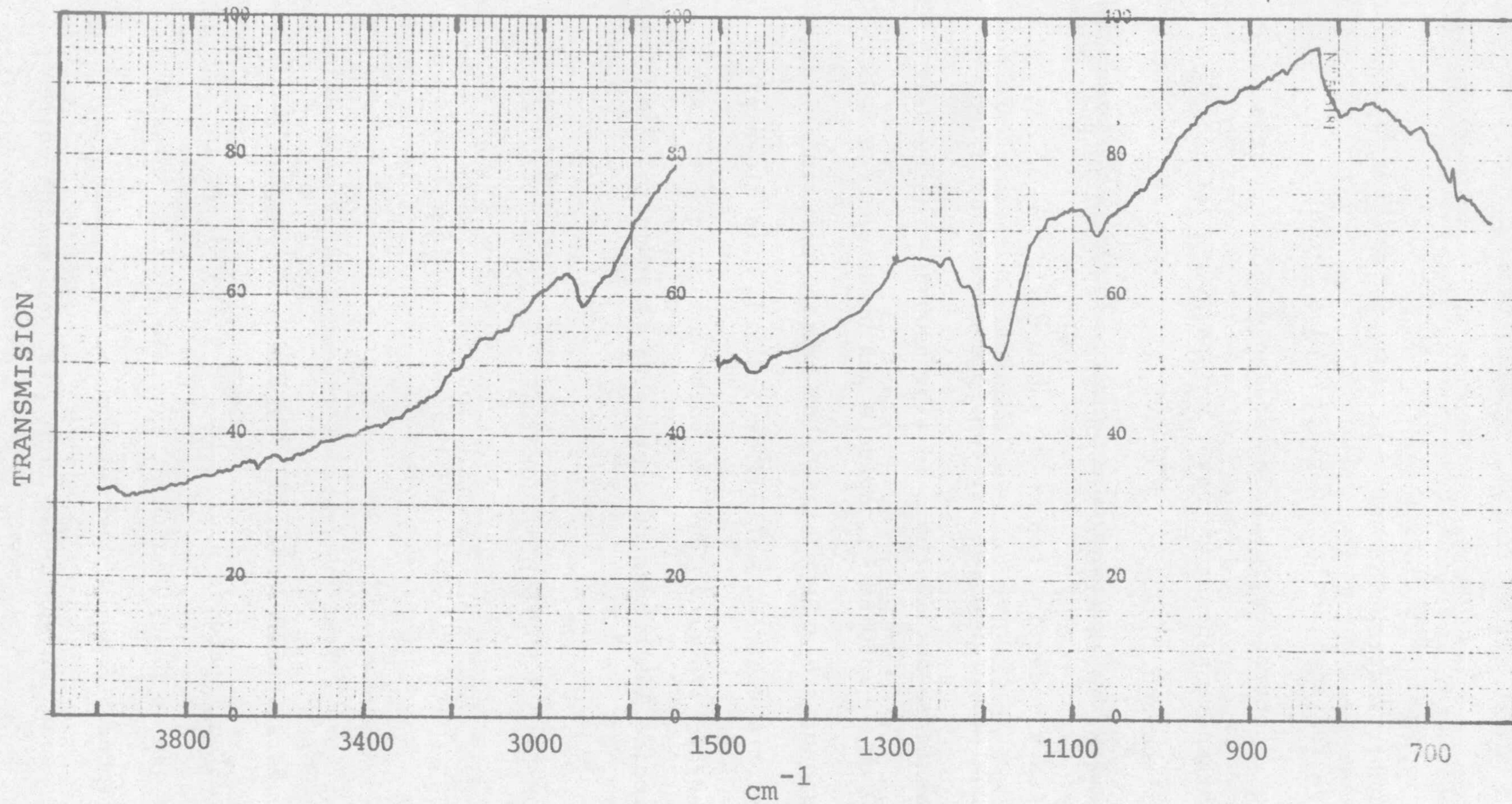


Figura V.7. Espectro infrarrojo de ATR de las especies adsorbidas sobre la fluorita después de estar en contacto con una disolución  $10^{-3}$  M de  $C_{12}H_{25}SO_3Na$  a  $25\text{ }^{\circ}C$  y  $pH = 6,5 \pm 0,2$ .



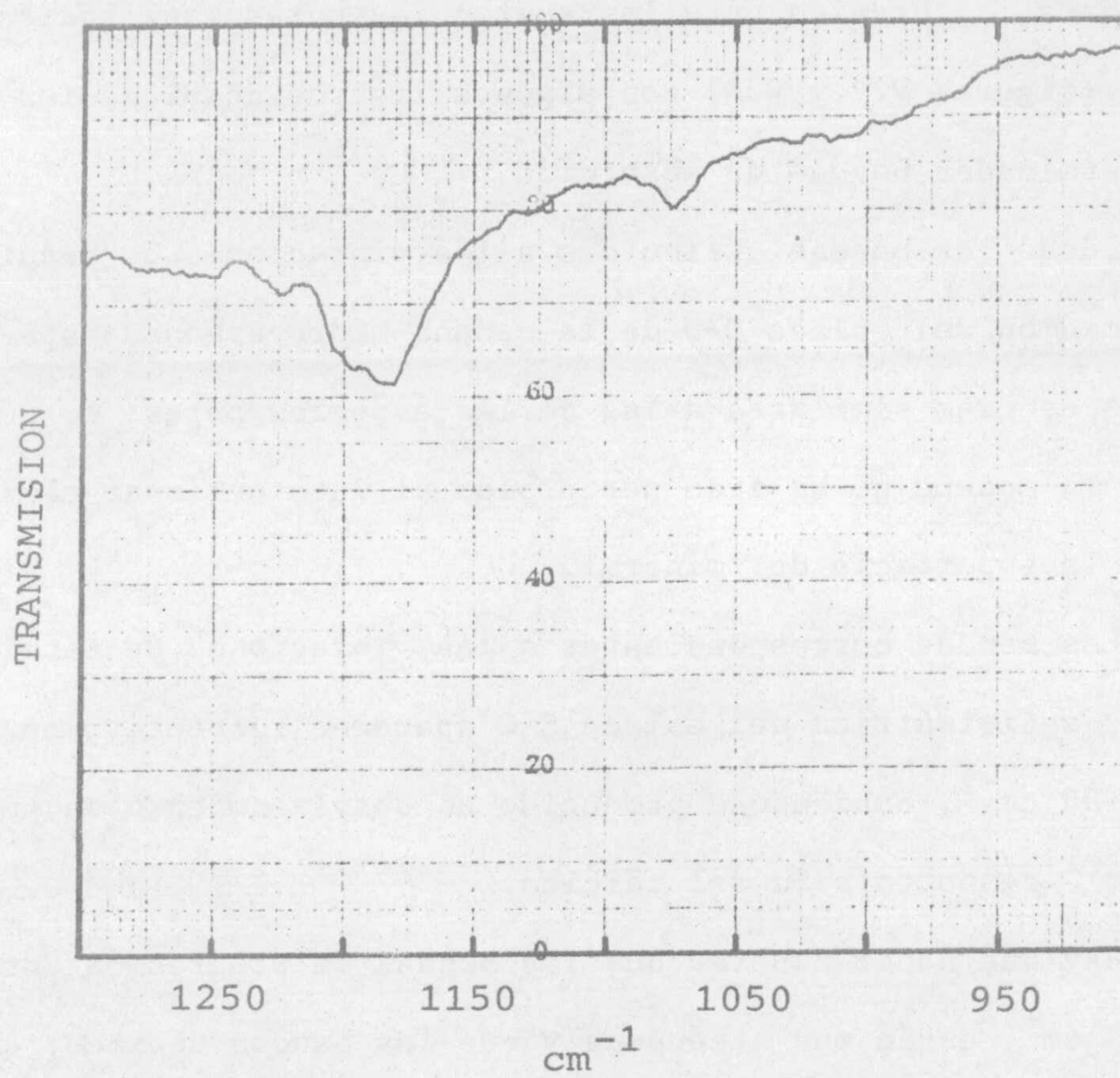


Figura V.8. Espectro infrarrojo de ATR de las especies adsorbidas sobre la fluorita después de estar en contacto con una disolución  $10^{-3}$  M de  $C_{12}H_{25}SO_3Na$  (factor de expansión 2x).



1300 y 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Como puede observarse, la forma general del espectro es muy parecida a la obtenida para las sustancias puras (sal sódica y cálcica) (figuras V.2 y V.4) con algunos ligeros desplazamientos en determinadas bandas de absorción.

Todas las bandas atribuidas a las vibraciones de tensión y de deformación del enlace C-H de la cadena hidrocarbonada aparecen a frecuencias similares a las de las especies puras, lo cual indica que la cadena no ha sido perturbada al interaccionar el colector con la superficie del mineral.

Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del enlace S=O aparecen respectivamente a 1075 y 1185  $\text{cm}^{-1}$ , habiéndose producido un desplazamiento en ambas de 5  $\text{cm}^{-1}$  respecto a la sal cálcica.

Hay que hacer constar que las bandas de progresión entre 1180 y 1280  $\text{cm}^{-1}$  están muy atenuadas y que las bandas débiles, que en las especies puras aparecían a 795 y 720  $\text{cm}^{-1}$ , casi han desaparecido en este caso.

Hemos investigado también el efecto que produce el lavado de la fluorita después de producida la adsorción de  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ; los resultados quedan reflejados en la figura V.9.

Después de someter el mineral a una intensa agitación con 100  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  a 20 °C, durante 30 minutos, puede observarse una atenuación en la intensidad de las bandas centradas a 1185  $\text{cm}^{-1}$



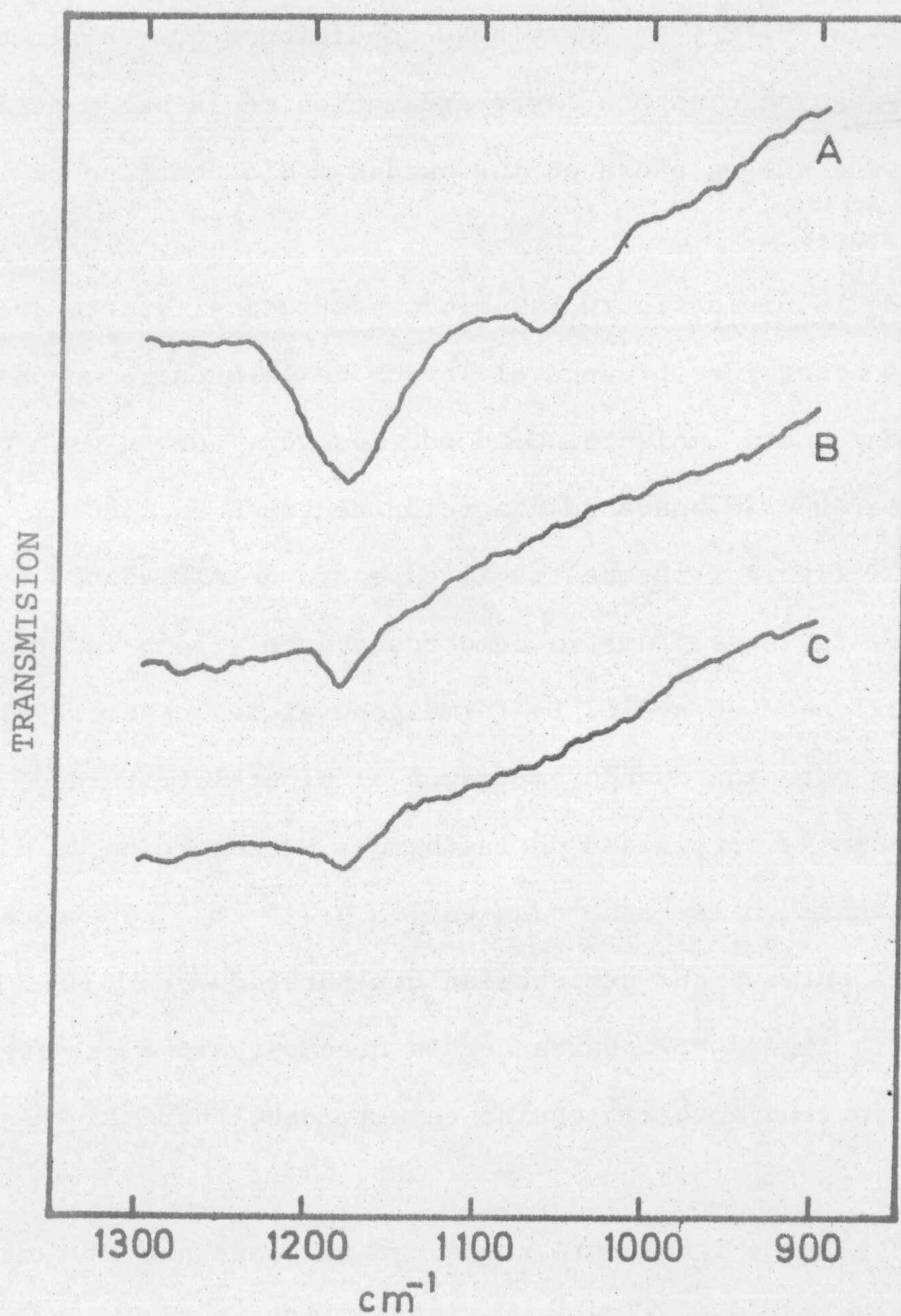


Figura V.9. Espectro infrarrojo de ATR de las especies adsorbidas sobre la fluorita después de someter a ésta a un lavado con distintos disolventes. A, lavado con H<sub>2</sub>O a 20 °C. B, lavado con H<sub>2</sub>O a 70 °C. C, lavado con CHCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente.



y  $1075\text{ cm}^{-1}$  y, además, la desaparición de las bandas de progresión. Esta misma muestra fue sometida posteriormente a un lavado con agua inicialmente a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y en las mismas condiciones que en el caso anterior; el resultado es una mayor atenuación en la banda de  $1185\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda de intensidad media centrada en  $1075\text{ cm}^{-1}$  desaparece.

En la misma figura V.9 hemos mostrado el efecto que, sobre la capa adsorbida, produce el lavado de la muestra con cloroformo a temperatura ambiente. Como podemos ver, aún en este caso, sigue apareciendo la banda de absorción centrada en  $1180\text{ cm}^{-1}$ .

La figura V.10 muestra el espectro de ATR cuando utilizamos las *ventanas de fluorita* como adsorbente y como adsorbato el hexadecilsulfonato de sodio. La forma general del espectro es la misma que la obtenida cuando empleamos el mineral triturado; sin embargo, ahora la intensidad de las bandas de absorción es mayor y, además, aparecen las centradas en  $795$  y  $715\text{ cm}^{-1}$ , presentes en las especies puras y que casi habían desaparecido en el espectro presentado en la figura V.7. Estos hechos creemos, sin duda, que se deben al mejor contacto conseguido en este caso entre la muestra y el cristal de ATR.

Esto hace igualmente que ahora sí aparezcan bastante netas las bandas de progresión entre  $1285$  y  $1180\text{ cm}^{-1}$  a lo que puede contribuir también la mayor longitud de la cadena hidrocarbonada del colector.



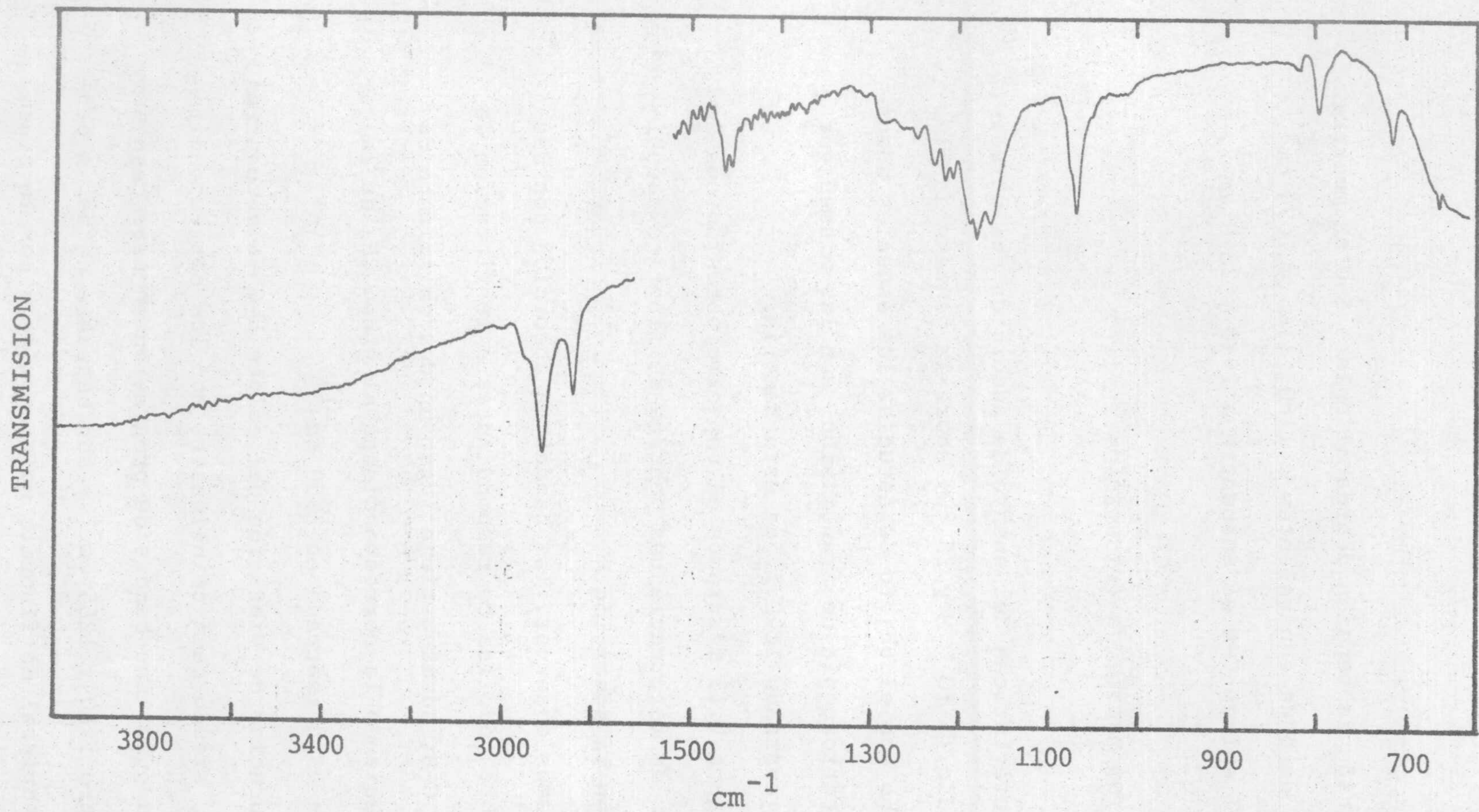


Figura V.10. Espectro infrarrojo de ATR de las especies adsorbidas sobre la ventana de fluorita después de estar en contacto con una disolución  $5 \cdot 10^{-5}$  M de  $C_{16}H_{33}SO_3Na$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .



La vibración de tensión debida al enlace S=O se muestra ahora a longitudes de onda equivalentes a 1180, 1165 y 1070  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la del enlace C-H se encuentra a 2910 y 2840  $\text{cm}^{-1}$ .

#### V. 2.2.2. Espectrofotometría de transmisión

Las características del ensayo de adsorción del hexadecilsulfonato de sodio ( $5 \cdot 10^{-5}$  M y 25 °C) sobre la *ventana de fluorita*, llevado a cabo con el objeto de estudiar las especies adsorbidas mediante espectroscopía de transmisión, son las mismas que se describen en el apartado II.2.2. de esta Memoria.

En la figura V.11 mostramos el espectro obtenido cuando se coloca en el haz de referencia una ventana de fluorita idéntica a la utilizada en la adsorción.

Como podemos observar, las bandas de absorción son bastante intensas, sobre todo las correspondientes a la vibración de tensión del enlace C-H; además, tiene lugar un desdoblamiento de estas bandas, apareciendo la correspondiente al grupo  $\text{CH}_3$  de la cadena alquílica, que está centrada en 2950  $\text{cm}^{-1}$ .

Las frecuencias de vibración del enlace S=O se encuentran a 1070 y 1165  $\text{cm}^{-1}$ , siendo casi coincidentes con las correspondientes a la sal sódica pura. Las bandas de progresión en este caso están localizadas entre 1180 y 1265  $\text{cm}^{-1}$  y son bastante netas. A partir de 900  $\text{cm}^{-1}$  el cristal de fluorita no transmite y por lo tanto



impide analizar las posibles bandas que pudieran aparecer en esta región.

En la misma figura V.11 mostramos el espectro de la ventana de fluorita después de haber sido sometida a un lavado con agua destilada a 20 °C, durante 5 minutos. Como podemos observar, no ha habido corrimiento en las bandas, sin embargo, en todas ellas se ha producido una notable disminución en su intensidad. Al someter esta misma muestra a posteriores lavados con H<sub>2</sub>O destilada desaparecieron todas las bandas de absorción del espectro, a excepción de las correspondientes a 2920 y 2850 cm<sup>-1</sup>, aunque éstas se presentaban extremadamente debilitadas.

Finalmente hemos analizado las especies adsorbidas sobre el mineral, extrayéndolas previamente con un disolvente orgánico. Para ello tomamos una muestra de fluorita (40-80 μm) que había estado en contacto con una disolución 3·10<sup>-4</sup> M de C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>SO<sub>3</sub>Na, y la pusimos en un frasco con 10 cm<sup>3</sup> de cloroformo, agitando durante 30 minutos, después separamos el disolvente orgánico y lo dejamos evaporar, disolviendo el precipitado que apareció en 1 cm<sup>3</sup> de Cl<sub>4</sub>C. Con esta disolución hicimos el espectro en una célula de líquidos, con ventanas de F<sub>2</sub>Ca y con un paso óptico de 1 mm (fig. V.12).

Este mismo tipo de análisis se realizó sobre dos muestras de fluorita de las mismas características que la anterior pero que habían sido sometidas a sendos lavados con agua destilada a temperatura ambiente (20 °C) y 70 °C respectivamente.



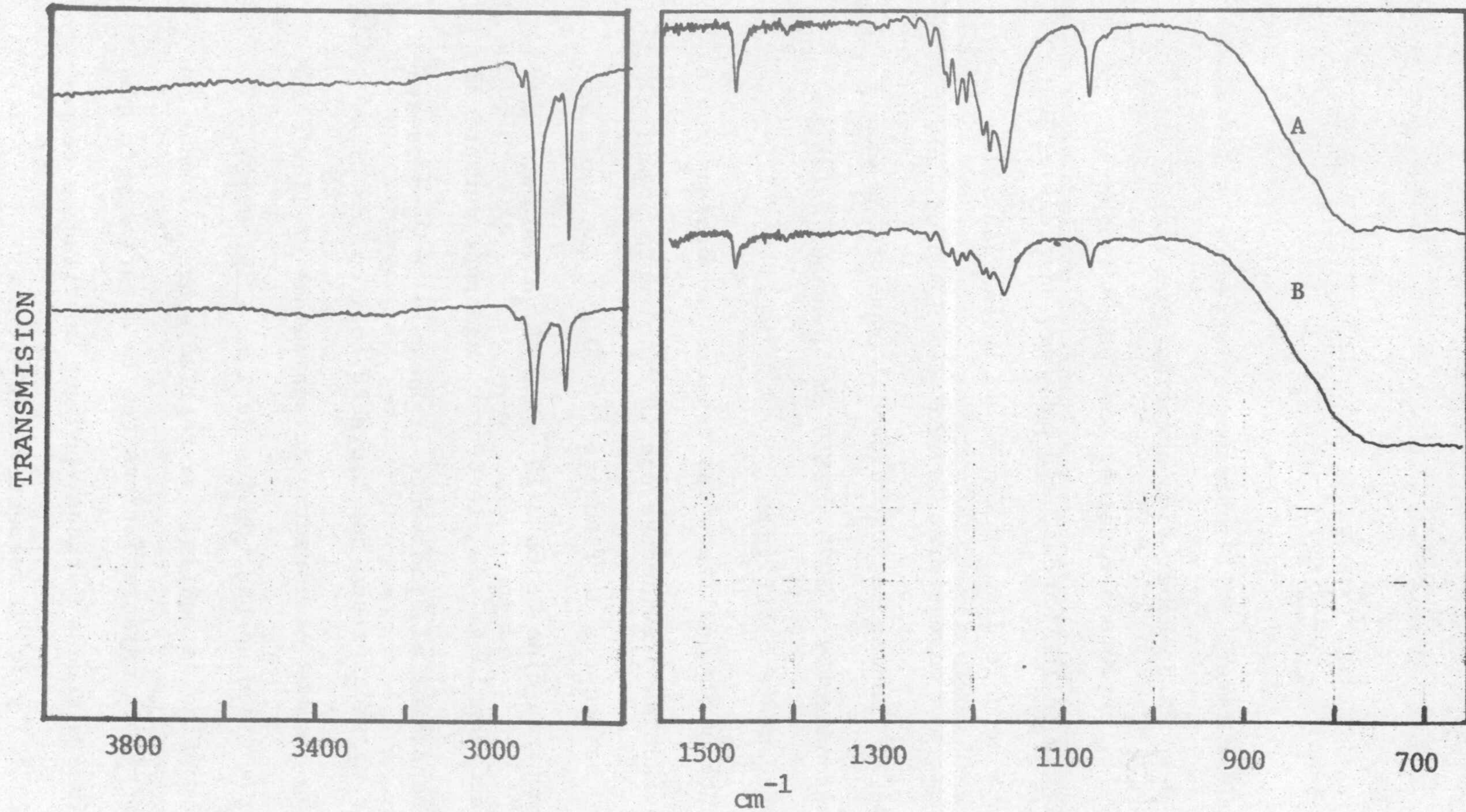


Figura V.11. A, espectro infrarrojo de transmisión, de las especies adsorbidas sobre la ventana de fluorita. B, después de un lavado con  $\text{H}_2\text{O}$  a 20 °C.



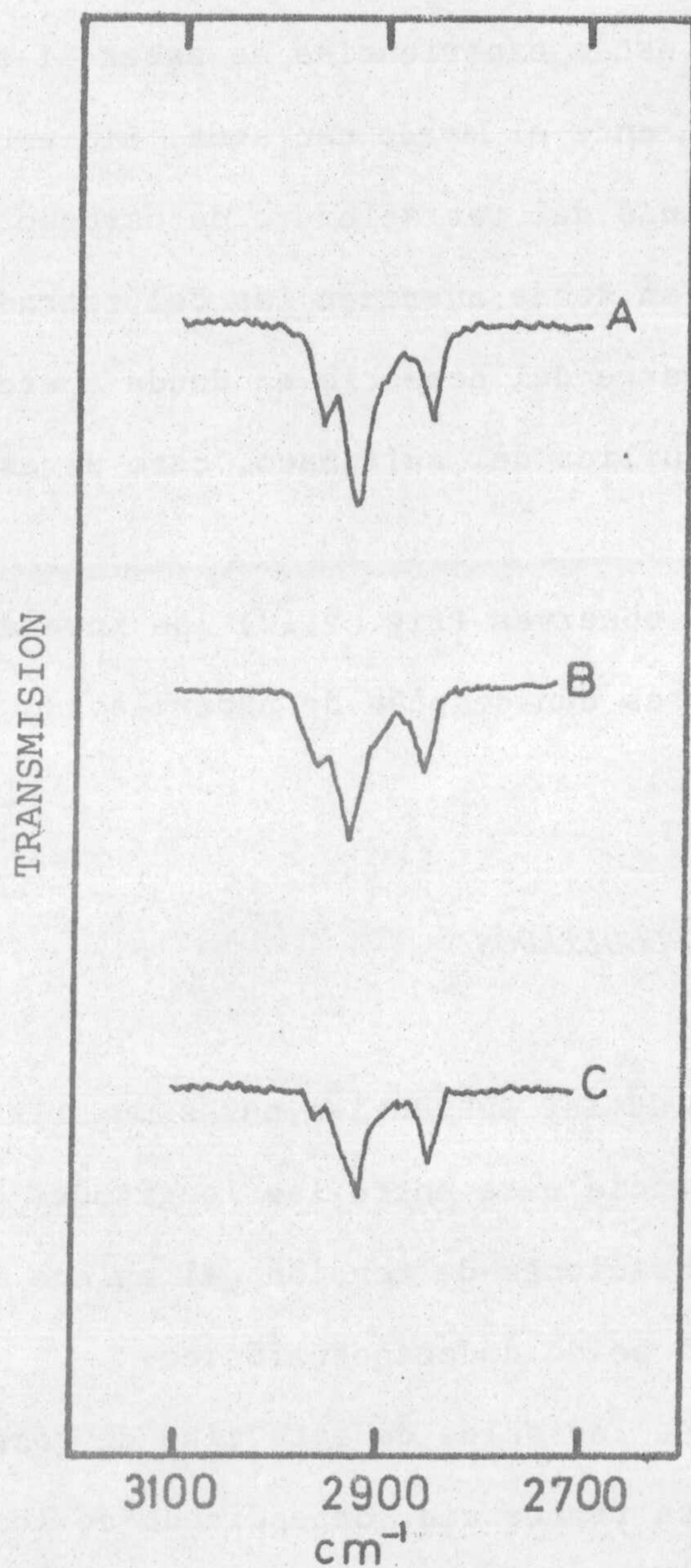


Figura V.12. A, espectro infrarrojo de transmisión en célula de líquidos de las especies adsorbidas sobre la fluorita (40-80 $\mu$ m) después de estar en contacto con una disolución  $3 \cdot 10^{-4}$  M de  $C_{14}H_{29}SO_3Na$ . B, después de lavar con  $H_2O$  a 20 °C. C, después de lavar con  $H_2O$  a 70 °C.



El objeto de estas experiencias es saber si el adsorbato había sido eliminado durante el lavado con agua. Sin embargo, como las bandas características del tetracloruro de carbono están situadas en la misma región en donde aparecen las del tetradecilsulfonato, sólo mostramos la parte del espectro en donde aparecerían las bandas de la cadena alquílica del sulfonato, caso de estar éste presente en la disolución.

Como podemos observar (fig. V.12) las intensidades de las bandas son importantes aún después de haber lavado la muestra con agua caliente (70 °C).

### V. 3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los espectros de las sustancias puras muestran claramente que existe una diferencia neta entre las longitudes de onda correspondientes a las vibraciones de tensión del enlace S=O para la sal sódica y cálcica del ácido dodecanosulfónico.

El hecho de que las sales de este tipo de compuestos produzcan bandas de distinta frecuencia, dependiendo de los cationes que formen sus moléculas, es bastante normal y en la bibliografía aparecen varios ejemplos de ello (Hasegawa y Low, 1969a; Prédali, 1971; Shergold, 1972).

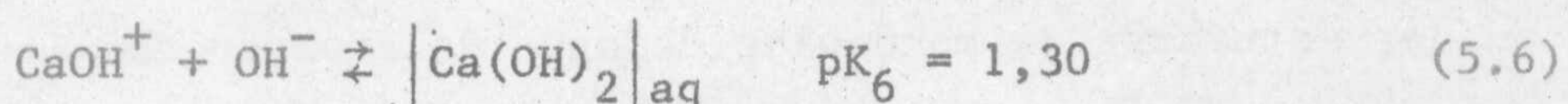
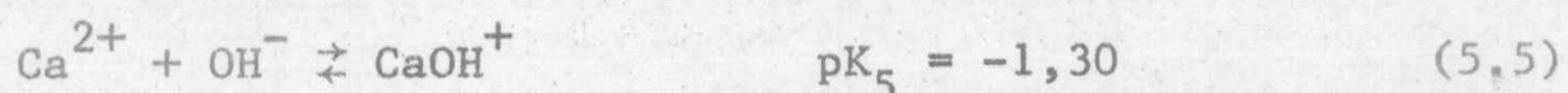
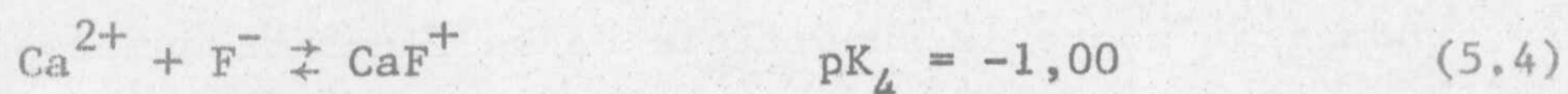
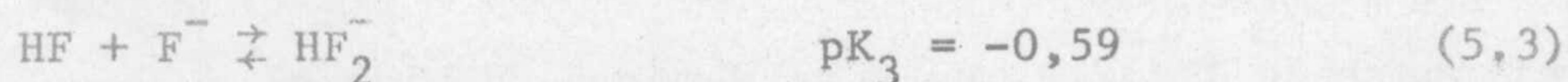
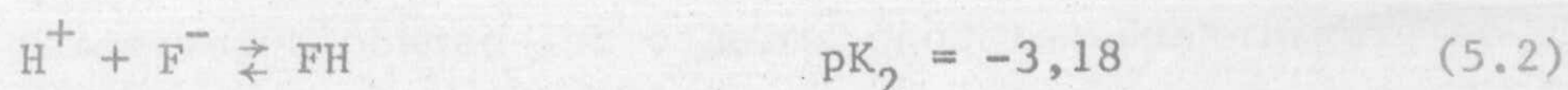
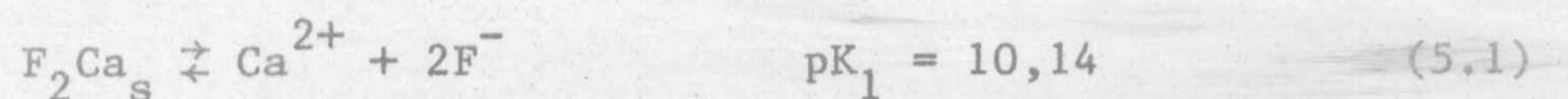
Fuerstenau y Miller (1967), en un estudio sobre adsorción de dodecilsulfonato de sodio sobre calcita, mediante espectroscopía



infrarroja (emulsión de Nujol), obtuvieron como bandas características para la sal cálcica las correspondientes a frecuencias de 1075, 1180, 1200 y 1220  $\text{cm}^{-1}$ , valores similares a los presentados en este capítulo (tabla V-1), y que hemos obtenido mediante una técnica distinta (ATR).

Puesto que la fluorita es un mineral cuya solubilidad no es despreciable, tenemos que tener en cuenta las especies iónicas que aparecen en el seno de la disolución acuosa en que se encuentra inmersa. El conocimiento de aquellas, y su concentración, nos dará una idea acerca de la viabilidad de que se formen ciertos compuestos con el colector y de cómo éstos pudieran influenciar el mecanismo de adsorción sobre la superficie del mineral.

Cuando colocamos la fluorita en agua se pueden considerar los siguientes equilibrios (Butler, 1964):







Puesto que los ensayos de adsorción se han realizado a  $\text{pH} = 7,2$  no hemos tenido en cuenta la influencia del  $\text{CO}_2$  atmosférico en contacto con la disolución, ya que, según Roche (1973), a  $\text{pH} < 8,5$  las ecuaciones precedentes son perfectamente válidas para describir el sistema fluorita- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

En la figura V.13 mostramos la dependencia de la concentración de las distintas especies existentes en disolución, con el  $\text{pH}$ . Como puede verse, entre los valores 5 y 11 de  $\text{pH}$  las especies predominantes son  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{F}^-$ , y las demás existen en cantidad despreciable comparada con estos iones; también se puede demostrar que para este intervalo de  $\text{pH}$  se cumple que:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{F}^-]}{2} \quad (5.8)$$

Además de las especies existentes en disolución, es también de gran interés el conocimiento del estado superficial del mineral cuando éste se coloca en disolución acuosa. Como indicamos en el apartado III.2.2. de esta Memoria, debido al proceso de molido se producirán sobre la superficie de la fluorita numerosos defectos (de Frenkel, de Schottky, etc.), bien por salida de iones  $\text{Ca}^{2+}$  de la red cristalina, o bien por la de iones  $\text{F}^-$ , algunos de los cuales pueden saturarse de moléculas de agua de acuerdo con las ecuaciones:



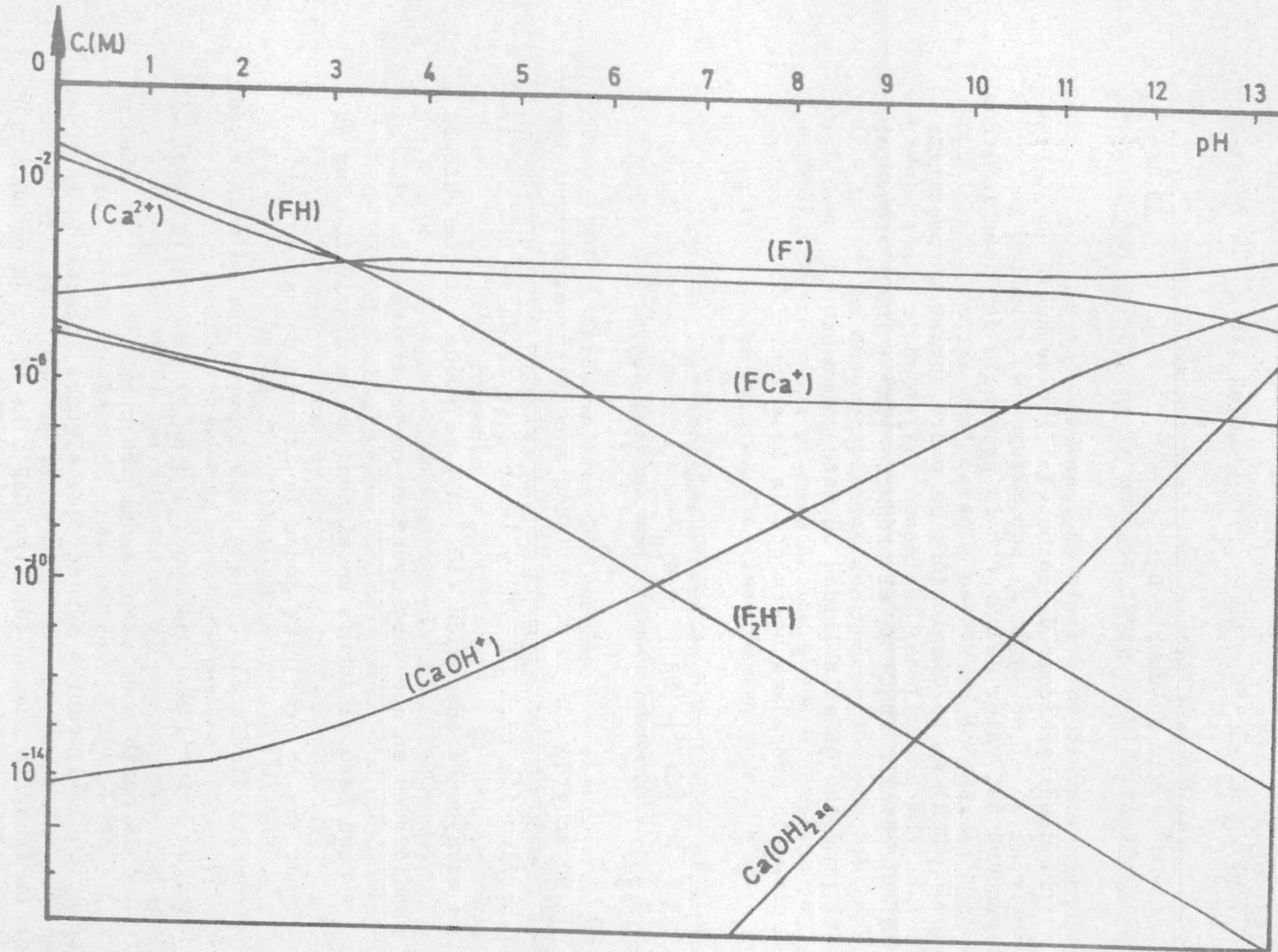


Figura V.13. Concentración de las especies iónicas presentes en el sistema fluorita/disolución acuosa, en función del pH.





El desplazamiento de estos equilibrios hacia uno u otro lado dependerá del valor de pH. Con la presencia de dodecilsulfonato de sodio (DSS) en la disolución, se podrá formar un precipitado de la sal cálcica (DSC) si el producto  $[Ca^{2+}] [DS^{-}]^2$  excede el valor del producto de solubilidad de este compuesto ( $K_{ps} = 4,7 \cdot 10^{-11}$ ). La precipitación procederá hasta que la ecuación:

$$[Ca^{2+}] [DS^{-}]^2 = K_{ps} \quad (5.11)$$

se satisfaga.

De acuerdo con la solubilidad encontrada experimentalmente para la fluorita ( $7,5 \cdot 10^{-5}$  M) y la concentración de DSS utilizada en los ensayos de adsorción ( $10^{-3}$  M), se puede ver que estamos en las condiciones en que debe aparecer un precipitado de DSC. Sin embargo, aunque ésto no suceda en el seno de la disolución, no se puede afirmar que no precipite dodecilsulfonato de calcio en la interfase fluorita/disolución, ya que cabe esperar que en esta región el producto de solubilidad sea menor que en el seno de la disolución.

De la posible existencia del ión complejo  $CaF^{+}$  en disolución (ecuación 5.4), cabría suponer que algunos lugares de la superficie de la fluorita fuesen del tipo  $CaF^{+}$ . La fijación de un ión  $DS^{-}$  sobre uno de estos "sitios" daría lugar a un complejo del tipo  $CaFDS$ .



Alternativamente también podría formarse un compuesto superficial del tipo  $-CaDS$ , en el que una de las valencias del calcio podría satisfacerse por la red iónica de la fluorita y la otra por el ión  $DS^-$ . Un compuesto de este tipo sería mucho más estable que el  $Ca(DS)_2$ , que estaría ligado a la superficie únicamente por débiles fuerzas de tipo físico y que sería posible extraer lavando simplemente con agua.

Del espectro obtenido con el sistema fluorita/disolución de DSS (fig. V.7) caben destacar los siguientes hechos:

- La ausencia de bandas en la región entre 3400 y 3600  $cm^{-1}$ , lo cual implica, de acuerdo con Little (1966) la inexistencia de agua molecular adsorbida sobre la superficie.
- Las bandas de progresión están muy atenuadas aunque, si comparamos este espectro con los de las especies puras, vemos que la atenuación ha sido general en todas las bandas de absorción; esto último nos autoriza a interpretar la atenuación de las bandas como debido a la existencia de un grado de recubrimiento muy pequeño y a la débil proporción del compuesto en la muestra más que a la desaparición de la estructura condensada en la capa adsorbida.
- En la figura V.7 vemos, que las bandas características de las especies adsorbidas están centradas a 1185 y 1075



$\text{cm}^{-1}$ , valores casi coincidentes con los obtenidos para el  $\text{Ca}(\text{DS})_2$  puro (fig. V.4), pero no así con los de la sal sódica (fig. V.2) ni con los de la mezcla  $\text{F}_2\text{Ca} + \text{DSS}$  (fig. V.6), lo cual pone de manifiesto que el compuesto superficial tiene una composición próxima a la del dodecilsulfonato de calcio.

Al someter a la muestra a un lavado con agua a temperatura ambiente ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) las bandas antes mencionadas sufrieron un ligero desplazamiento hasta  $1180$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$  y una apreciable atenuación en su intensidad. Este desplazamiento podría deberse, de acuerdo con Shergold (1972), a que, durante el proceso de lavado, se elimina la capa de surfactante más débilmente ligada a la superficie, dejando al descubierto la capa más fuertemente ligada.

Un posterior lavado del mineral con agua caliente (inicialmente a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ) produjo una cierta reducción de la banda de  $1180\text{ cm}^{-1}$  y la desaparición de la de  $1070\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo cuando sometimos al sistema a un lavado con cloroformo pudimos observar que la banda centrada en  $1180\text{ cm}^{-1}$  no era eliminada.

A la vista de todo lo anterior, estamos en condiciones de asegurar que el mecanismo de adsorción del DSS sobre la fluorita se realiza en dos etapas. En una primera, que supondría un proceso de quimisorción, se formaría un compuesto del tipo  $-\text{CaDS}$ , fuertemente ligado a la superficie y que no puede extraerse con un disolvente orgánico. La segunda etapa, comportaría la adsorción de dodecilsulfo-



nato de calcio, precipitado, sobre las especies previamente adsorbidas por el mecanismo de quimisorción; este hecho supondría una mayor interacción de las cadenas hidrocarbonadas, lo que daría lugar a la aparición, aunque atenuada, de las bandas de progresión.

Los resultados obtenidos mediante ensayos de flotación e isotermas de adsorción (capítulos VII y IV, respectivamente), junto con los datos de potencial electrocinético de la fluorita (capítulo III) avalan el mecanismo de adsorción aquí propuesto.

En cuanto a la posible organización de las especies adsorbidas sobre la superficie, hemos de añadir a lo ya expuesto, que la detección de las bandas de progresión, a pesar del bajo grado de recubrimiento existente en el sistema, indicaría, de acuerdo con Hasegawa y Low (1969b), que el adsorbato no se distribuye al azar sino que tiene una cierta orientación, con las cadenas hidrocarbonadas en línea recta y en el mismo plano.

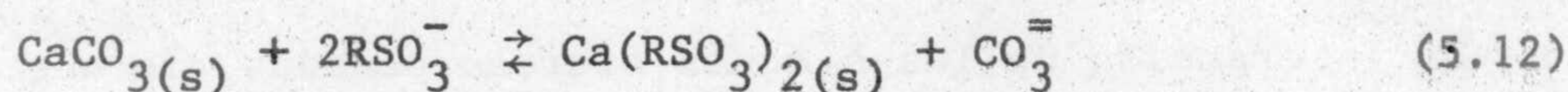
Shergold (1972), trabajando con dodecilsulfato sódico como adsorbato y fluorita y  $\text{CaF}_2$  precipitado como adsorbentes, también ha sugerido un mecanismo de adsorción fundamentalmente de tipo químico, aunque la naturaleza exacta del compuesto superficial formado no llegó a establecerla.

Un mecanismo similar ha sido propuesto por Cumming y Schulman (1959) para la adsorción de dodecilsulfonato sobre barita.

Fuerstenau y Miller (1967) estudiando los sistemas alquil-sulfonatos-calcita propusieron un mecanismo de adsorción que refle-



jaron mediante la reacción:



Sin embargo, estos autores no pudieron detectar mediante espectroscopía infrarroja (emulsión de Nujol) el sulfonato adsorbido sobre la superficie.

Sørensen (1973), basándose en ensayos de flotación, propuso un ingenioso mecanismo para la adsorción de colectores aniónicos sobre minerales que contienen el ión  $\text{F}^-$ . En efecto, sugirió que se produce un enlace por puente de hidrógeno entre el oxígeno de la cabeza polar y los átomos de fluor que componen la red cristalina; este proceso se vería favorecido por la resonancia electrónica de los grupos polares, cuya estructura, por otra parte, debe ser compatible con la geometría del cristal. Este mecanismo, no obstante, no explica el hecho, encontrado por el mismo autor, de que la fluorita flota mejor con el oleato de sodio que con el dodecilsulfonato de potasio. Hay que hacer constar, sin embargo, que en el presente estudio no hemos detectado la vibración de tensión del enlace O-H ( $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ ) que, según el mecanismo de Sørensen debería estar presente en las especies adsorbidas.

Un mecanismo semejante al que proponemos en la presente Memoria, ha sido sugerido por Fuerstenau y col (1974), para la adsorción de los alquilxantatos sobre la superficie de esfalerita. También, Hasegawa y Low (1969b) han propuesto dos tipos de interac-



ción en la adsorción en fase gaseosa de ácido decaónico sobre magnesia. Con grado de recubrimiento bajo se producía principalmente un carboxilato, mientras que si éste era alto aparecía un ácido dimerizado que no estaba ligado fuertemente a la superficie.

En lo referente a los estudios realizados cuando se utiliza como adsorbato el hexadecilsulfonato de sodio y como adsorbente, las ventanas de fluorita de la célula de líquidos, digamos que los espectros obtenidos por transmisión y por ATR (figs. V.10, 11) son totalmente parecidos, hecha la salvedad de que en el primer caso se pierde la zona por debajo de  $900\text{ cm}^{-1}$  debido a que el sistema deja de transmitir. Las bandas características de las especies adsorbidas aparecen centradas sobre valores muy similares a los del dodecilsulfonato sódico y a los obtenidos en el espectro de la mezcla  $\text{F}_2\text{Ca} + \text{DSS}$ .

Cuando sometimos al sistema a un lavado con agua destilada y a temperatura ambiente ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ), se produjo un notable descenso en la intensidad de todas las bandas aunque siguieron apareciendo bastante netas (fig. V. 11). Un posterior lavado, sin embargo, hizo desaparecer completamente las bandas de absorción características del compuesto superficial.

Esto nos lleva a proponer para la adsorción de los alquilsulfonatos sobre la *ventana de fluorita* un mecanismo físico en el que las moléculas interaccionan débilmente con la superficie. La existencia del hexadecilsulfonato sódico sobre el cristal estaría plena-



mente justificada por la condensación de dicho compuesto sobre la superficie, después del secado de ésta.

Por otra parte, la ausencia de defectos en la superficie del adsorbente impide que sobre ella aparezcan "sitios" del tipo  $-Ca^+$  y ésto, unido a la insolubilidad del adsorbente, haría prácticamente imposible que aparecieran los compuestos propuestos en el caso del mineral, es decir, hexadecilsulfonato de calcio y  $-CaC_{16}H_{33}SO_3$ .

La estructura ordenada de la capa adsorbida aparece ahora mucho más clara que cuando utilizamos partículas de mineral como adsorbente; el número de bandas de progresión y la casi uniformidad en su intensidad y separación, justificarían esta afirmación. Igualmente, la aparición de una única banda a  $715\text{ cm}^{-1}$  (figs. V.10 y V.11) confirma, de acuerdo con Takenaka y col. (1971, 1972), la existencia de esta estructura ordenada.

Finalmente, el resultado obtenido cuando analizamos mediante espectroscopía de transmisión las especies adsorbidas sobre fluorita mineralógica, previa extracción con un disolvente orgánico (fig. V.11), viene a confirmar la existencia, ya constatada mediante espectroscopía de ATR, de una interacción de tipo químico entre el ión alquilsulfonato y la superficie del mineral.



CAPITULO VI

ADSORCION EN LA INTERFASE AIRE-DISOLUCION ACUOSA DE SURFACTANTE



## VI. ADSORCION EN LA INTERFASE AIRE/DISOLUCION ACUOSA DE SURFACTANTE

### VI. 1. INTRODUCCION

La investigación de los fenómenos relacionados con la adsorción de moléculas de surfactante en las interfases aire/líquido y líquido/líquido es de una gran importancia desde un punto de vista tanto básico como tecnológico.

Actualmente, se conoce perfectamente que los agentes tensioactivos forman capas monomoleculares en ambas interfases, pudiéndose investigar la naturaleza de dichas monocapas mediante un tratamiento termodinámico adecuado de los resultados experimentales, obtenidos, sobre todo, mediante medidas de la tensión superficial de las disoluciones acuosas de dichos compuestos.

La adsorción de agentes tensioactivos en la interfase aire/disolución ha sido estudiada por muchos investigadores. Sin embargo, la mayor parte de estos trabajos se han centrado en el análisis de la influencia de la concentración de surfactante sobre la tensión superficial, a partir de la cual se estima la densidad de adsorción mediante la ecuación termodinámica de Gibbs-Duhem. No obstante, para tener un mayor conocimiento de la estructura y propiedades de la interfase, es necesario conocer el cambio que, durante el proceso de adsorción del surfactante en la interfase aire/disolución, se produce en las funciones termodinámicas, energía libre, entropía y entalpía. El conocimiento de estas funciones es importante no só-



lo porque permite obtener una descripción completa sobre el mecanismo de adsorción sino porque ofrece, igualmente, una información válida sobre la interacción entre las moléculas adsorbidas así como sobre la estructura de la monocapa. En cualquier caso, la obtención de estos datos termodinámicos exige ensayar la dependencia de la tensión superficial con la temperatura (Matijevic y Pethica, 1958; Tamaki, 1967; Góralczyk, 1978; Grabowska, 1978; Skrylev y Sazonova, 1979; Naifu y Tiren, 1979; Naifu, 1980).

En el presente capítulo se describe termodinámicamente el proceso de adsorción de los cloruros de n-alquilamonio (n=10,12,14) y n-alquilsulfonatos de sodio (n=12,14,16) sobre la superficie libre de las disoluciones acuosas de estos compuestos a partir de medidas de tensión superficial realizadas en función de la temperatura y concentración de colector para el caso de los iones alquilsulfonato, y en función de la concentración a dos pH diferentes en el caso de los cloruros de alquilamonio. La elección de este tipo de colectores está justificada no sólo por el interés creciente que presentan en la industria de concentrados de minerales, sino porque sus propiedades físico químicas superficiales han sido poco investigadas (Ozeky y col, 1978; Waligóra y Góralczyk, 1974; Motomura y col, 1981).

La utilización de agentes tensioactivos que se diferencian únicamente en la cabeza polar nos permite investigar, por otra parte, la posible existencia de interacción específica en el proceso



de adsorción. Igualmente, se discute la influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada sobre los distintos parámetros termodinámicos de la adsorción.

Por otra parte, en las últimas décadas se han propuesto varios tipos de ecuación de estado bidimensional para describir la monocapa de surfactante iónico adsorbida en la interfase aire/disolución (Brady, 1949; Pethica, 1954; Phillips y Rideal, 1955; Davies, 1956; 1958; Davies y Rideal, 1963; Chatteraj y Chatterjee, 1966; Tajima y col, 1970). En este sentido, en el presente capítulo se ha estudiado la aplicabilidad de algunas de estas ecuaciones, comparándolas con los resultados experimentales obtenidos.



## VI. 2. TERMODINAMICA DE LOS SISTEMAS INTERFACIALES

En el presente apartado tratamos de resumir algunas de las propiedades termodinámicas más importantes que caracterizan a una interfase plana.

El tratamiento clásico de Gibbs de la Termodinámica de superficies se centra en la introducción de una superficie matemática de espesor cero, que puede ser, de algún modo, arbitrariamente localizada en la región que constituye la interfase. Cada una de las dos fases, a ambos lados de la superficie matemática, se supone que permanece homogénea en composición y propiedades físicas.

Cada propiedad extensiva del sistema se puede suponer que es debida a la contribución total de las dos hipotéticas fases homogéneas y de la superficie matemática.

La contribución de la superficie matemática a cualquier propiedad extensiva se llama "exceso superficial" de esa propiedad y está definida por la expresión:

$$X^{\Delta} = X - X^{\alpha} - X^{\beta} \quad (6.1)$$

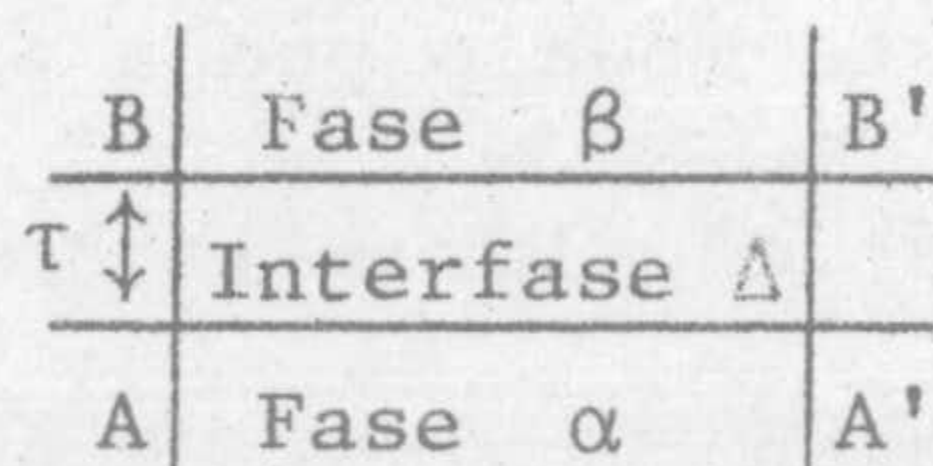
$X^{\Delta}$  es el "exceso superficial" de cualquier propiedad extensiva de la disolución.  $X$  es el valor de la propiedad en el sistema completo, incluyendo la interfase, y  $X^{\alpha}$  y  $X^{\beta}$  son los valores de la propiedad en las dos fases homogéneas.



Aunque el tratamiento de Gibbs de las superficies es matemáticamente elegante y fácil de utilizar, es difícil de visualizar físicamente, porque la superficie matemática imaginaria de espesor cero no tiene la correspondencia física con la capa real de interfase de espesor finito. Por ello, en lo que sigue, vamos a utilizar una formulación alternativa desarrollada por Guggenheim (1965), que trata a la interfase como una capa de espesor uniforme, pequeño, pero finito.

Supongamos dos fases homogéneas  $\alpha$  y  $\beta$  que coexisten en equilibrio con una región, físicamente no-homogénea que denominaremos "interfase",  $\Delta$ , entre ellas. La interfase, además, la supondremos plana en todo lo que sigue.

Los planos paralelos AA' y BB' forman las uniones entre la interfase  $\Delta$  y las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente.



Es deseable, aunque no esencial, colocar los planos justamente en el interior de cada una de las fases homogéneas, de forma que el espacio entre los planos AA' y BB' corresponda tan aproximadamente como sea posible a la región superficial que, como ya hemos indicado, es físicamente inhomogénea.

El volumen de una capa superficial de área A y espesor  $\tau$



es  $V^\Delta = \tau A$ .

Para las fases homogéneas  $\alpha$  y  $\beta$ , la ecuación fundamental de la Termodinámica se escribe:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum \mu_i dn_i^\alpha \quad (6.2)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - p^\beta dV^\beta + \sum \mu_i dn_i^\beta \quad (6.3)$$

Si ahora consideramos el sistema, en conjunto, podemos proceder a su análisis termodinámico mediante la introducción de un modelo que es mecánicamente equivalente al sistema real, y en el cual, la única novedad respecto de las fases homogéneas  $\alpha$  y  $\beta$  es la existencia de términos de trabajo mecánico; en efecto, es necesario un trabajo extra para cambiar "la interfase", bien en forma o en extensión. Con todo lo vago que este modelo pueda parecer, lo que está claro es que los intercambios de calor o materia en los que participe la interfase, se describen en términos de parámetros tales como la temperatura  $T$  y potenciales químicos  $\mu$ , igual que se hace cuando se tienen dos fases homogéneas en equilibrio, sin efectos de tipo superficial. Evidentemente, para describir los términos "extras" de trabajo ligado a cambios de superficie, es necesario utilizar nuevos parámetros. Estos términos contendrán variables geométricas y parámetros que tendrán la naturaleza de "fuerzas mecánicas". Por esta razón debemos incorporar al tratamiento termodinámico las condiciones



del equilibrio mecánico entre fases, y por ello hemos dicho que cualquier modelo de sistema debe ser mecánicamente equivalente al sistema real.

Así pues, en un balance energético, el término  $-pdV$  debe reemplazarse por una suma de términos similares, todos ellos significando trabajo mecánico, por ejemplo, de la forma  $-pdV + \gamma dA$ , donde  $\gamma$ , "tensión de la superficie", es el parámetro termodinámico intensivo asociado a la variable extensiva  $A$ , superficie de uno de los dos planos considerados para la interfase.

El trabajo mecánico total implicado en una deformación infinitesimal del sistema es:

$$\delta W = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta - p^\Delta dV^\Delta + \gamma dA \quad (6.4)$$

y por ello la ecuación fundamental para el sistema total, incluyendo las dos fases y la interfase, es:

$$dU = T dS - \sum_{j=\alpha,\beta,\Delta} p^j dV^j + \gamma dA + \sum_{i,j=\alpha,\beta,\Delta} \mu_i^j dn_i^j \quad (6.5)$$

Si admitimos que  $T^j = T$  (6.6)

$$p^j = p \quad (6.7)$$

$$\mu_i^j = \mu_i \quad (6.8)$$



y hacemos uso de la definición dada en (6.1), así como de las fórmulas (6.2) y (6.3), resulta para la interfase la expresión:

$$dU^{\Delta} = TdS^{\Delta} - pdV^{\Delta} + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^{\Delta} \quad (6.9)$$

El término " $\sum \mu_i dn_i^{\Delta}$ " aparece en las ecuaciones (6.2,3,9), porque, incluso para un sistema cerrado con  $n_i$  constante para el sistema total, puede haber variaciones en  $n_i$  en los subsistemas individuales (fases  $\alpha$  y  $\beta$  y capa superficial  $\Delta$ ).

La expresión (6.9) conduce a la forma integrada de Euler,

$$U^{\Delta} = TS^{\Delta} - pV^{\Delta} + \gamma A + \sum \mu_i n_i^{\Delta} \quad (6.10)$$

Finalmente, las ecuaciones (6.9) y (6.10) nos permiten obtener la identidad:

$$S^{\Delta} dT - V^{\Delta} dp + Ad\gamma + \sum n_i^{\Delta} d\mu_i = 0 \quad (6.11)$$

o ecuación de Gibbs-Duhem, aplicada a la interfase. Si se divide por el área superficial, resulta:

$$d\gamma = -s^{\Delta} dT + \tau dp - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (6.12)$$

donde  $s^{\Delta} = S^{\Delta}/A$ , es la entropía de la interfase por unidad de superficie.



$\tau = V^{\Delta}/A$ , es el espesor de la capa interfacial

y  $\Gamma_i = n_i^{\Delta}/A$  es el número de moles del componente  $i$  por unidad de área de la capa interfacial y se llama concentración superficial de exceso del componente  $i$  (Hansen, 1962).

En el caso especial de un sistema con un sólo componente, la única interfase posible entre las dos fases es la existente entre un líquido y su vapor. Tal sistema, de acuerdo con la regla de Gibbs, tiene un grado de libertad, es decir, hay una sólo variable intensiva independiente y, por conveniencia, se suele escoger la temperatura.

Así pues, la tensión superficial  $\gamma$  se puede considerar función únicamente de la temperatura. Veamos cual es la forma de esta dependencia. La ecuación (6.12) para este sistema sería:

$$d\gamma = -s^{\Delta}dT + \tau dp - \Gamma d\mu \quad (6.13)$$

También, puesto que,

$d\mu = d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta}$  (condición de equilibrio entre la fase líquida,  $\alpha$ , y la fase vapor,  $\beta$ , del sistema monocomponente), se puede poner:

$$d\mu = -s_m^{\alpha}dT + v_m^{\alpha}dp = -s_m^{\beta}dT + v_m^{\beta}dp \quad (6.14)$$

donde  $s_m^{\alpha}$  y  $v_m^{\alpha}$  son la entropía y volumen molar, respectivamente, en la fase líquida y  $s_m^{\beta}$  y  $v_m^{\beta}$  las correspondientes en la fase vapor.

La eliminación de  $d\mu$  y  $dp$  en las ecuaciones (6.13) y (6.14)



nos permite obtener:

$$-\frac{d\gamma}{dT} = (s^\Delta - \Gamma s_m^\alpha) - (\tau - \Gamma v_m^\alpha) \frac{s_m^\beta - s_m^\alpha}{v_m^\beta - v_m^\alpha} \quad (6.15)$$

Por otra parte, aplicando la ecuación (6.10) a la unidad de área de la capa interfacial, se tiene:

$$\gamma = u^\Delta - Ts^\Delta + p\tau - \Gamma\mu \quad (6.16)$$

Así mismo, para las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , se tiene:

$$\mu = g^\alpha = u_m^\alpha - Ts_m^\alpha + pv_m^\alpha \quad (6.17)$$

$$\mu = g^\beta = u_m^\beta - Ts_m^\beta + pv_m^\beta \quad (6.18)$$

Utilizando las ecuaciones (6.16) a (6.18) se pueden eliminar los términos de entropía de la ecuación (6.15), con lo que se obtiene:

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} = (u^\Delta - \Gamma u_m^\alpha) - (\tau - \Gamma v_m^\alpha) \frac{u_m^\beta - u_m^\alpha}{v_m^\beta - v_m^\alpha} \quad (6.19)$$

Los valores numéricos de  $\tau$ ,  $\Gamma$ ,  $s^\Delta$  y  $u^\Delta$  son, obviamente, dependen-



tes de la posición asignada a los planos AA' y BB' que delimitan la capa superficial. Sin embargo, puede demostrarse que las ecuaciones (6.15) y (6.19) son invariantes respecto a las posiciones asignadas a dichos planos. Esto es cierto, naturalmente, porque la tensión interfacial de una interfase plana es por definición invariante respecto a la elección de los dos planos que la delimitan.

Las expresiones que se han visto hasta ahora son rigurosas y no contienen ninguna hipótesis sobre la estructura de la capa superficial.

Cuando la temperatura está muy por debajo de la temperatura crítica,  $v_m^\alpha \ll v_m^\beta$ , y  $\tau/\Gamma$  es del mismo orden que  $v_m^\alpha$ . Así, los términos que contienen el factor  $(\tau - \Gamma v_m^\alpha)/(v_m^\beta - v_m^\alpha)$  se pueden ignorar en la práctica. Podemos, por tanto, escribir las siguientes ecuaciones simplificadas:

$$-\frac{d\gamma}{dT} = s^\Delta - \Gamma s_m^\alpha + \frac{\tau}{T} \left( \frac{u_m^\alpha}{v_m^\alpha} - \frac{u_m^\beta}{v_m^\beta} \right) \quad (6.20)$$

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} = u^\Delta - \Gamma u_m^\alpha \quad (6.21)$$

El segundo miembro de la ecuación (6.20) es la entropía de la interfase, por unidad de área, menos la entropía del mismo componente contenido en el líquido.



Así,

$$- T \left( \frac{d\gamma}{dT} \right) = T(s^\Delta - \Gamma s_m^\alpha) \quad (6.22)$$

es el calor absorbido por el sistema cuando se crea una unidad de área de la superficie al transferir componente de la fase líquida a la superficie, reversible e isotérmicamente.

Vamos a extender el tratamiento termodinámico desarrollado hasta aquí para el caso de un sistema con  $c$  componentes diferentes. Para la interfase aire/disolución y si se desprecian los efectos de presión sobre la fase líquida y sobre la capa de separación, la ecuación (6.12) se puede escribir:

$$- d\gamma = s^\Delta dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \sum \Gamma_s d\mu_s \quad (6.23)$$

donde el subíndice 1 se refiere al disolvente y el  $s$  a los diferentes solutos.

La diferencial total del potencial químico de los distintos componentes en la fase líquida se puede expresar mediante las ecuaciones:

$$d\mu_1 = - s_1 dT + D\mu_1 \quad (6.24)$$

$$d\mu_s = - s_s dT + D\mu_s \quad (6.25)$$



$s_1$  y  $s_s$  representan la entropía molar parcial del disolvente y soluto, respectivamente. Para cualquier propiedad intensiva,  $I$ , el símbolo  $D$  de las ecuaciones precedentes representa la siguiente operación:

$$DI = \sum_s \frac{\partial I}{\partial r_s} dr_s \quad (6.26)$$

donde  $r_s = n_s/n_1$ , es la razón molar, que se expresa en moles de soluto por mol de disolvente.

La relación de Gibbs-Duhem aplicada a la fase líquida, se puede escribir:

$$D\mu_1 + \sum_s r_s D\mu_s = 0 \quad (6.27)$$

Sustituyendo las ecuaciones (6.24) y (6.25) en la (6.23) se obtiene:

$$-d\gamma = (s^\Delta - \Gamma_1 s_1 - \sum_s \Gamma_s s_s) dT + \Gamma_1 D\mu_1 + \sum_s \Gamma_s D\mu_s \quad (6.28)$$

Si se elimina ahora  $D\mu_1$  entre (6.27) y (6.28), queda:

$$-d\gamma = (s^\Delta - \Gamma_1 s_1 - \sum_s \Gamma_s s_s) dT + \sum_s (\Gamma_s - r_s \Gamma_1) D\mu_s \quad (6.29)$$

Se puede demostrar que los coeficientes de  $dT$  y  $D\mu_s$  son invariantes respecto a los desplazamientos de las superficies geo-



métricas que limitan la interfase.

Por otra parte, si la composición de la fase líquida es constante, es decir, si  $D\mu_s = 0$  para todos los solutos, y se tiene en cuenta el convenio de Gibbs ( $\Gamma_1=0$ ), la ecuación (6.29) se puede escribir:

$$-\frac{d\gamma}{dT} = s^\Delta - \sum \Gamma_s s_s \quad (6.30)$$

El segundo miembro de esta ecuación representa la diferencia entre la entropía de la interfase, por unidad de superficie, y la entropía del mismo volumen en el seno de la fase líquida.

Procediendo de igual forma que en el caso de un sistema con un sólo componente, se obtiene una ecuación similar a la (6.21):

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} = u^\Delta - \sum \Gamma_s u_s \quad (6.31)$$

El segundo miembro de esta ecuación representa la energía interna que hay que aportar, en parte como trabajo y en parte como calor, para evitar una variación de temperatura cuando se forma una unidad de superficie de la interfase a partir del líquido.

Recientemente, Motomura (1978; 1980), basándose en las magnitudes de exceso superficial definidas por Hansen (1962), y en una formulación local de la Termodinámica, ha desarrollado un tratamiento



termodinámico, para la adsorción de agentes tensioactivos en una interfase plana, que conduce a expresiones idénticas a las obtenidas mediante la formulación resumida en el presente apartado.

### VI. 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### VI. 3.1. CLORUROS DE ALQUILAMONIO: MEDIDAS DE TENSION SUPERFICIAL EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE SURFACTANTE

La figura VI.1 muestra la dependencia de la tensión superficial de las disoluciones acuosas de los cloruros de alquilamonio con el logaritmo de la concentración molar a una temperatura constante de 20 °C y pH = 6,5 ± 0,2.

Las medidas se han realizado empleando siempre disoluciones de fuerza iónica constante  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa y bajo la presión atmosférica. En la figura VI.2 se representan resultados idénticos para los cloruros de decil y dodecilamonio a pH = 10,0 ± 0,2. Como se puede observar, en todos los casos, la tensión superficial disminuye a medida que aumenta la concentración y la longitud de la cadena del agente tensioactivo. Los valores de  $\gamma$  observados a pH = 10,0 son siempre inferiores a los obtenidos a pH = 6,5 para un mismo colector.



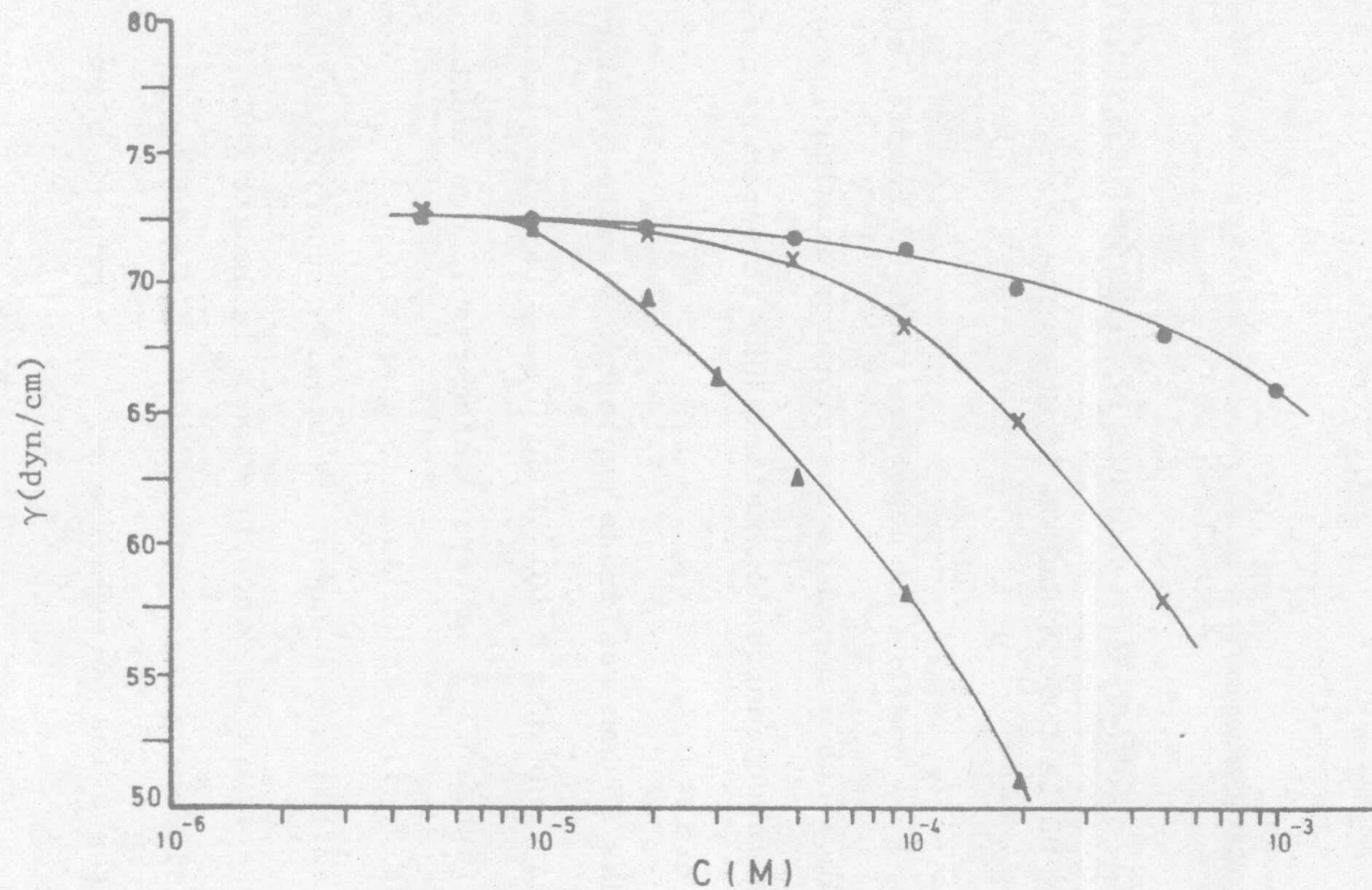


Figura VI.1. Tensión superficial de las disoluciones acuosas de cloruro de alquilamonio en función del logaritmo de la concentración.  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ ; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $\text{ClNa}$ ; temperatura,  $20^\circ\text{C}$ ; ●  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3\text{Cl}$ ; x  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$ ; ▲  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3\text{Cl}$ .



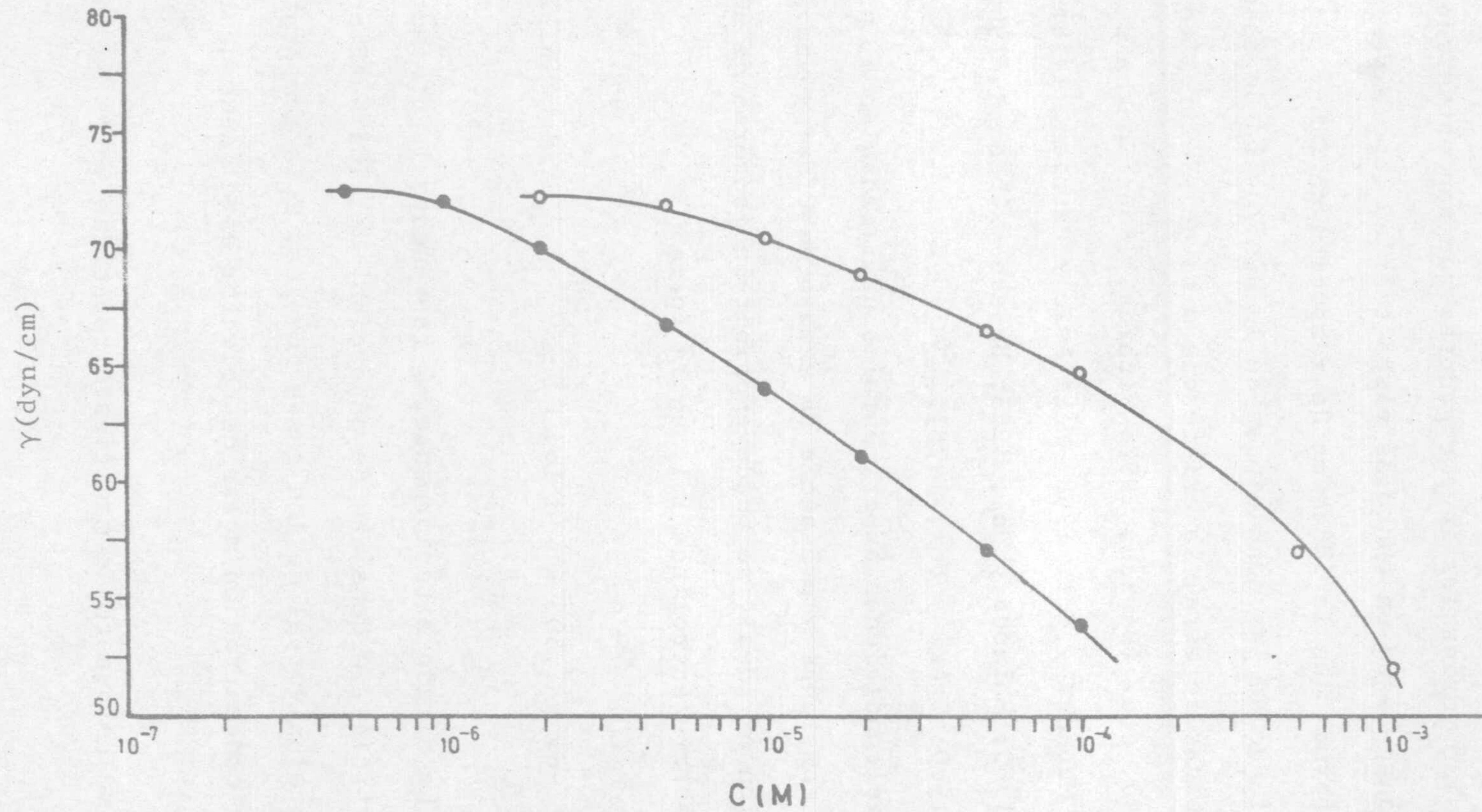


Figura VI.2. Tensión superficial de las disoluciones acuosas de cloruro de alquilamonio en función del logaritmo de la concentración. pH =  $10,0 \pm 0,2$ ; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; temperatura, 20 °C; o  $C_{10}H_{21}NH_3Cl$ ; •  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ .



### VI. 3.1.1. *Isotermas de adsorción*

Han sido varios los investigadores que han estudiado en profundidad, tanto desde un punto de vista teórico como experimental, las distintas formas que la isoterma de adsorción de Gibbs puede adquirir, dependiendo de las condiciones de la disolución de colector, las características de éste, la existencia o no de electrolito inorgánico en exceso, etc. (Davies, 1952; Pethica, 1954; Cockbain, 1954; Nilsson, 1957; Matuura y col, 1958; Matijevic y Pethica, 1958; Van Voorst Vader, 1960; Shinoda y col, 1963; Bujake y Goddard, 1965; Motomura, 1978; 1980; Ozeki y col, 1978).

En las condiciones experimentales utilizadas en el presente estudio, pH constante y presencia de exceso de ClNa, y suponiendo que la disolución es ideal, se puede escribir la isoterma de adsorción de Gibbs para electrolitos 1:1, en la forma:

$$-d\gamma = 2,303 RT \Gamma d \log C \quad (6.32)$$

donde, como se ha citado anteriormente,  $\Gamma$  representa la concentración de exceso superficial, o densidad de adsorción, del ión surfactante,  $R$  es la constante universal de los gases ideales,  $T$  la temperatura absoluta y  $C$  la concentración molar de colector en el seno de la disolución.

Como se ha puesto de manifiesto repetidas veces en la bi-



bliografía, cuando el surfactante empleado es un electrolito débil (caso de las aminas), el valor de  $\Gamma$  representa la concentración de exceso superficial de las especies iónica y neutra, sin que la ecuación (6.32) permita estimarlas por separado (Davies y Rideal, 1963; Ikeda, 1977; Bleier y col, 1977; Ikeda y col, 1978; Ikeda y Ozeki, 1980).

Haciendo uso de la ecuación (6.32), hemos obtenido los valores de la densidad de adsorción,  $\Gamma$ , en la interfase aire/disolución acuosa de cloruro de alquilamonio, que se presentan en las figuras VI.3 y VI.4, en función de la concentración de surfactante, y para los dos valores de pH constante ensayados, respectivamente.

Los valores de  $-\partial\gamma/\partial\log C$  se han obtenido ajustando los datos de  $\gamma$  frente a  $\log C$  (figs. VI.1,2) a un polinomio de la forma,

$$\gamma = a_n (\log C)^n + \dots + a_1 \log C + a_0 \quad (6.33)$$

mediante el método de mínimos cuadrados, donde  $a_n \dots a_0$  son constantes.

Las isotermas de adsorción obtenidas (figs. VI.3,4) muestran que, salvo en el caso del cloruro de decilamonio a pH = 6,5, la cantidad adsorbida aumenta rápidamente cuando lo hace la concentración de colector, sin que se llegue a alcanzar un valor de saturación para el intervalo de concentraciones utilizado. Como se puede observar, la adsorción de este tipo de compuestos en la interfase aire/disolución es significativa incluso a concentraciones pequeñas. A la vista de los resultados se infiere que las isotermas de adsorción



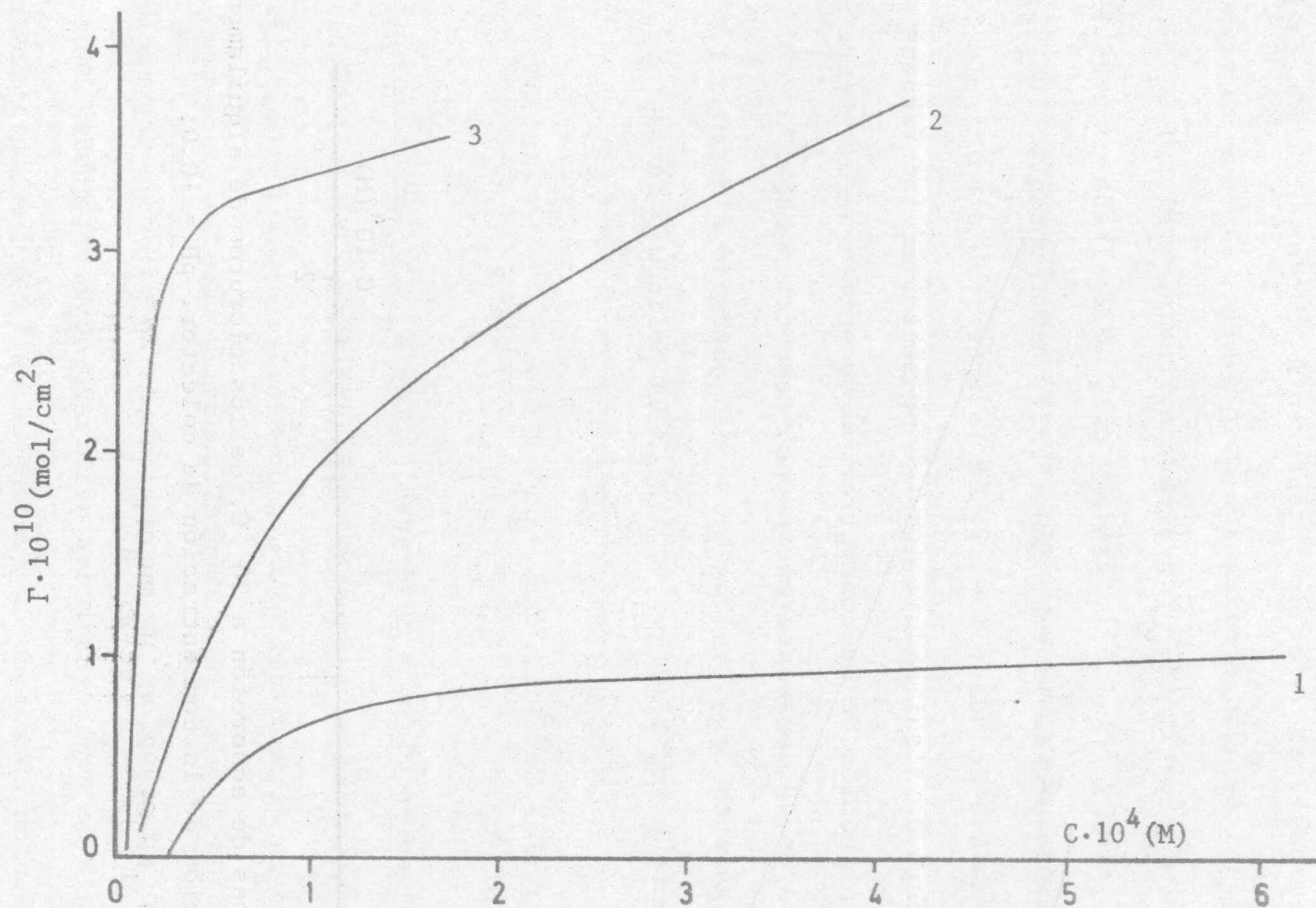


Figura VI.3. Isothermas de adsorción a 20 °C, de los cloruros de alquilamonio en función de la concentración de surfactante. pH = 6,5; 1,  $C_{10}H_{21}NH_3Cl$ ; 2,  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ ; 3,  $C_{14}H_{29}NH_3Cl$ .



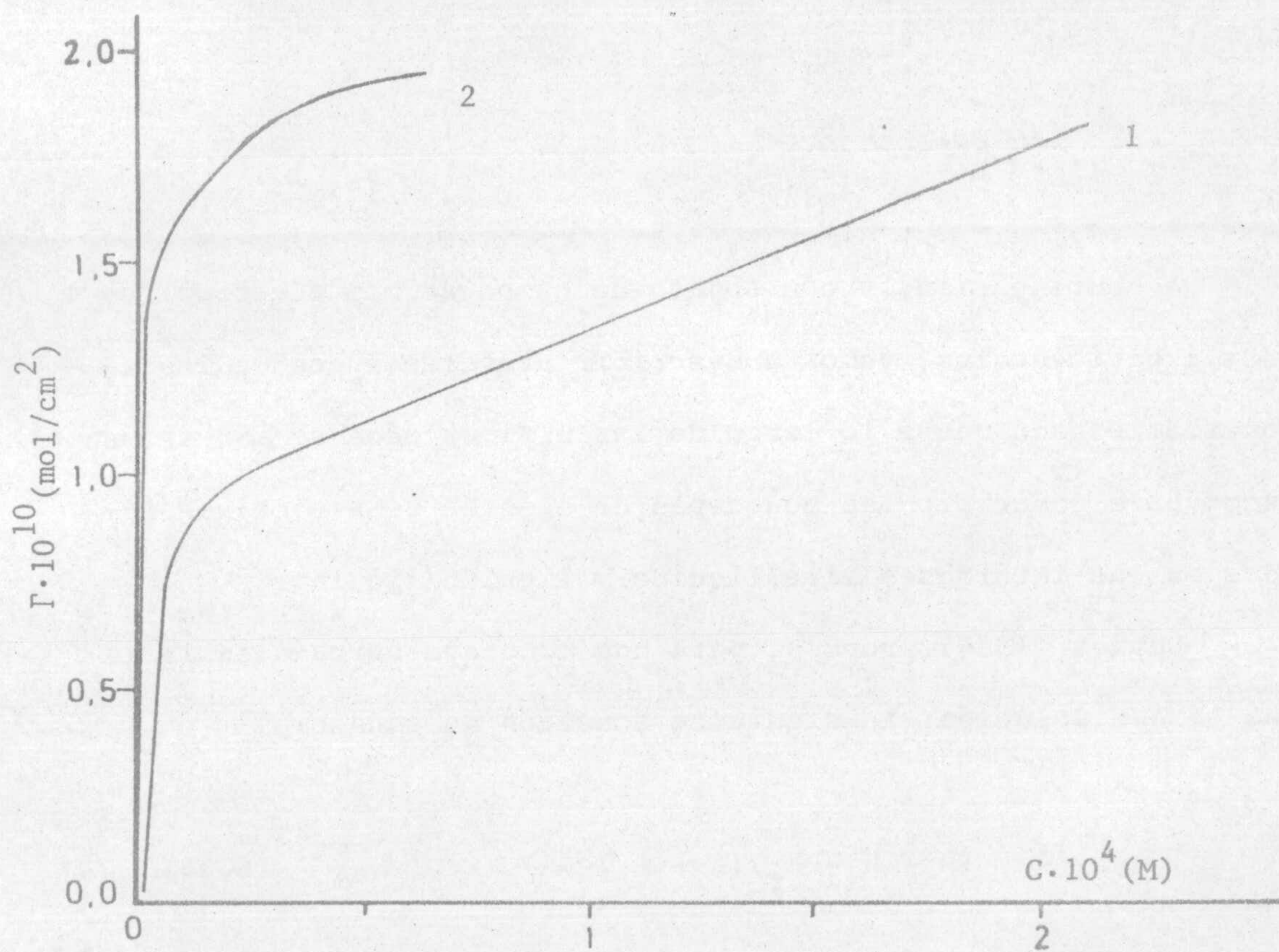


Figura VI.4. Isothermas de adsorción a 20 °C, de los cloruros de alquilamonio en función de la concentración de colector. pH = 10,0; 1,  $C_{10}H_{21}NH_3Cl$ ; 2,  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ .



son del tipo Langmuir. La densidad de adsorción, para un pH dado, aumenta cuando lo hace la longitud de la cadena; produciéndose un aumento apreciable en la cantidad adsorbida cuando el pH se eleva desde 6,5 hasta 10,0.

#### VI. 3.1.2. Ecuación de estado

A continuación, y con objeto de comparar con nuestros resultados experimentales, vamos a describir brevemente dos de las ecuaciones de estado que a lo largo de las últimas décadas más se han utilizado para describir las monocapas de agentes tensioactivos adsorbidos en las interfases aire/líquido y líquido/líquido.

Davies (1956) propuso, para una monocapa cargada en la interfase aire/disolución, la siguiente ecuación de estado:

$$(\Pi - \Pi_s - \Pi_r)(A - A_0) = kT \quad (6.34)$$

donde  $\Pi$  es la presión superficial total,  $A$  el área molecular de la película adsorbida,  $A_0$  el área límite de la monocapa a altas presiones superficiales,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta;  $\Pi_s$  es la contribución a la presión superficial debida a la cohesión por fuerzas de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas de los agentes tensioactivos adsorbidos, que viene dada por:



$$\Pi_s = - \frac{400 n}{A^{3/2}} \quad (6.35)$$

Sin embargo, si A es menor de  $100 \text{ \AA}^2$  para los surfactantes catiónicos o  $71 \text{ \AA}^2$  para los aniónicos, la expresión (6.35) se convierte en:

$$\Pi_s = - 0,4 n \quad \text{para catiónicos} \quad (6.36)$$

$$\Pi_s = -0,67 n \quad \text{para aniónicos} \quad (6.37)$$

siendo n el número de grupos  $\text{CH}_2$  existentes en la cadena del surfactante.

En la ecuación (6.34),  $\Pi_r$  representa la contribución a la presión superficial debida a la repulsión de las cabezas polares de los iones adsorbidos. Davies presentó la siguiente expresión para este término:

$$\Pi_r (25 \text{ }^\circ\text{C}) = - 6,03\sqrt{C} + \frac{2kT}{A} \quad (6.38)$$

donde C representa la concentración total de electrolito presente en la disolución.

Por otra parte, Tajima y col (1970) han propuesto, para el término de presión superficial de cohesión, la siguiente ecuación empírica:

$$\Pi_s = -(K/A) \quad (6.39)$$



donde K es una constante de proporcionalidad, determinada a partir de la representación gráfica de la presión superficial,  $\Pi_s$ , frente al área molecular. La expresión (6.39) presenta la ventaja sobre la ecuación (6.35) de que es válida para todos los valores de A.

Basándose en los resultados experimentales obtenidos para el dodecilsulfato de sodio, los autores anteriormente mencionados, propusieron una ecuación de estado, que a una temperatura de 25 °C, tiene la forma:

$$\left(\Pi + 6,03\sqrt{C} + \frac{0,43kT}{A}\right)(A - A_0) = kT \quad (6.40)$$

donde el significado de los distintos términos ha sido expuesto anteriormente.

En el presente trabajo, la relación experimental entre la presión superficial,  $\Pi$ , y el área molecular, A, para la película de cloruro de alquilamonio adsorbida en la interfase aire/disolución, se ha calculado a partir de los datos presentados en las figuras VI.1-4, utilizando las siguientes relaciones:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (6.41)$$

$$A = 1/\Gamma N_A \quad (6.42)$$

donde  $\gamma_0$  es la tensión superficial del agua y  $N_A$  el número de Avo-



gado. Los resultados obtenidos, para los valores de pH 6,5 y 10,0, se muestran en las figuras VI.5 y VI.6, respectivamente. Como se puede observar, a un pH dado, para casi todo el intervalo de valores de A la monocapa está tanto más comprimida cuanto mayor es la longitud de la cadena del colector. Si se comparan los resultados obtenidos para un mismo colector a los dos pHs, se puede ver que en el caso del cloruro de decilamonio los valores de la presión superficial prácticamente se superponen, mientras que para el cloruro de dodecilamonio la monocapa a pH=10,0 está bastante menos comprimida que la correspondiente a pH=6,5.

La aplicabilidad de las distintas ecuaciones de estado se suele ensayar para investigar las propiedades de la monocapa de surfactante adsorbida en la interfase. En este sentido, en las figuras VI. 7-11 se comparan los resultados experimentales con los predichos por las ecuaciones (6.34) y (6.40). Salvo para el colector de menor longitud de cadena, y para los valores de  $A < 200 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ , en los demás casos la ecuación propuesta por Tajima se ajusta bastante mejor que la de Davies a la película adsorbida. De nuestros resultados se desprende que esta última ecuación de estado es poco adecuada para predecir las presiones superficiales, sobre todo en la zona de mayores valores del área molecular.

En la figura VI.12, y para los cloruros de alquilamonio a pH=6,5, se muestra la dependencia de  $1/(\Pi - \Pi_r - \Pi_s)$  con A, suponiendo que  $\Pi_r$  y  $\Pi_s$  vienen dados por las ecuaciones (6.38) y (6.39),



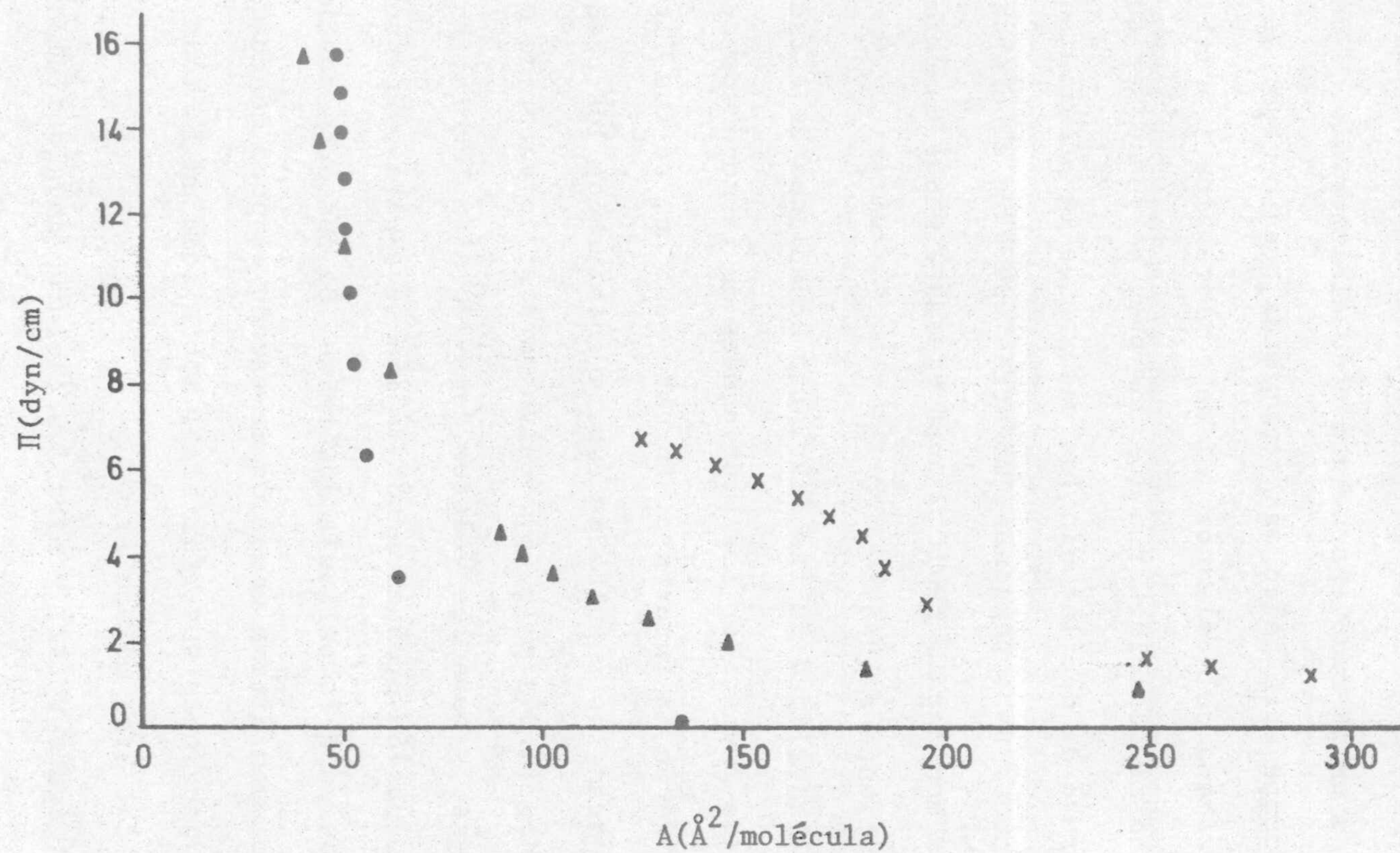


Figura VI.5. Relación experimental entre la presión superficial y el área molecular para los cloruros de alquilamonio. pH = 6,5; x  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3\text{Cl}$ ; ▲  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$ ; ●  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3\text{Cl}$ .



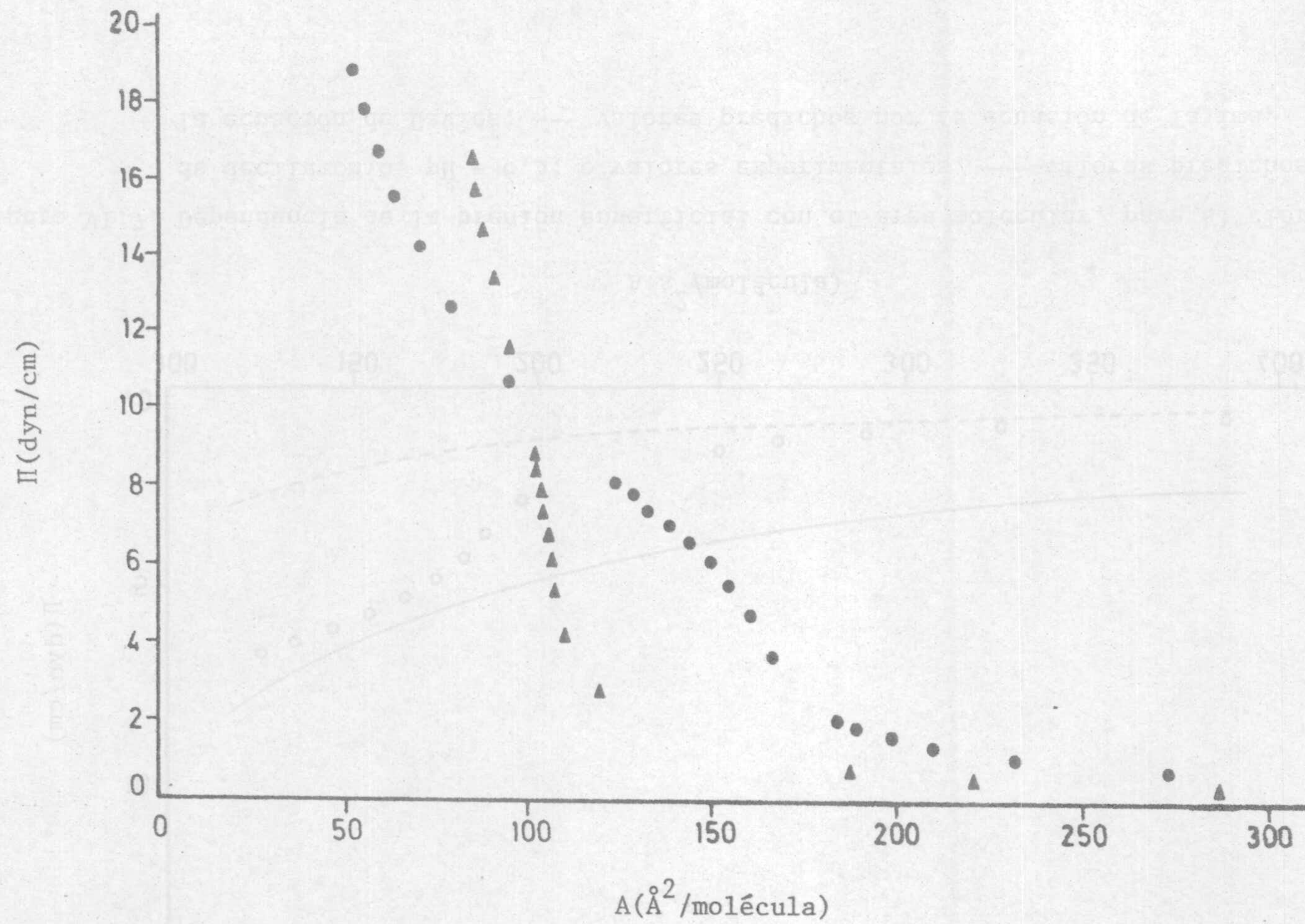


Figura VI.6. Relación experimental entre la presión superficial y el área molecular para los cloruros de alquilamonio. pH = 10,0;  $\bullet$   $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3\text{Cl}$ ;  $\blacktriangle$   $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$ .



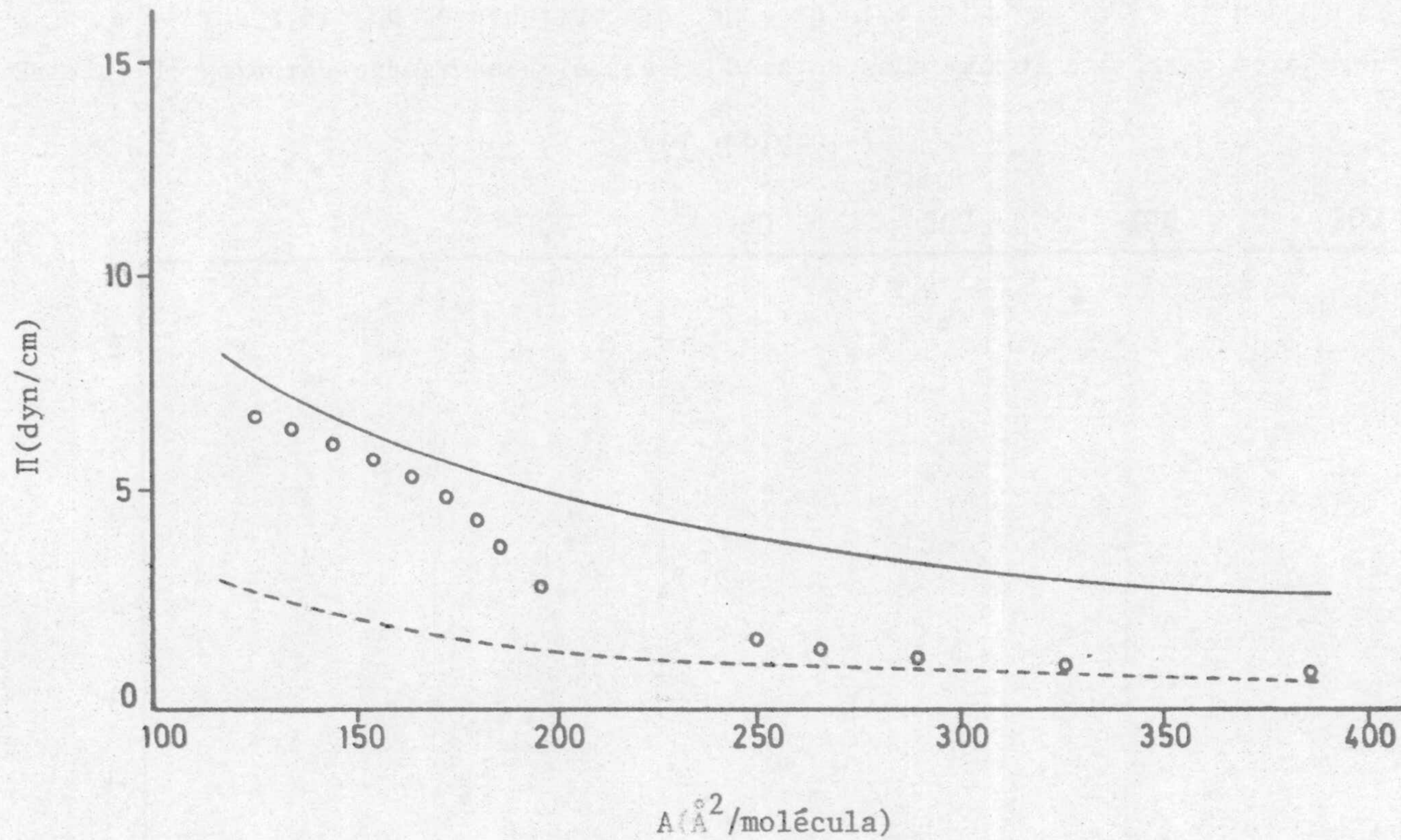


Figura VI.7. Dependencia de la presión superficial con el área molecular, para el cloruro de decilamonio. pH = 6,5; o valores experimentales; — valores predichos por la ecuación de Davies; --- valores predichos por la ecuación de Tajima.



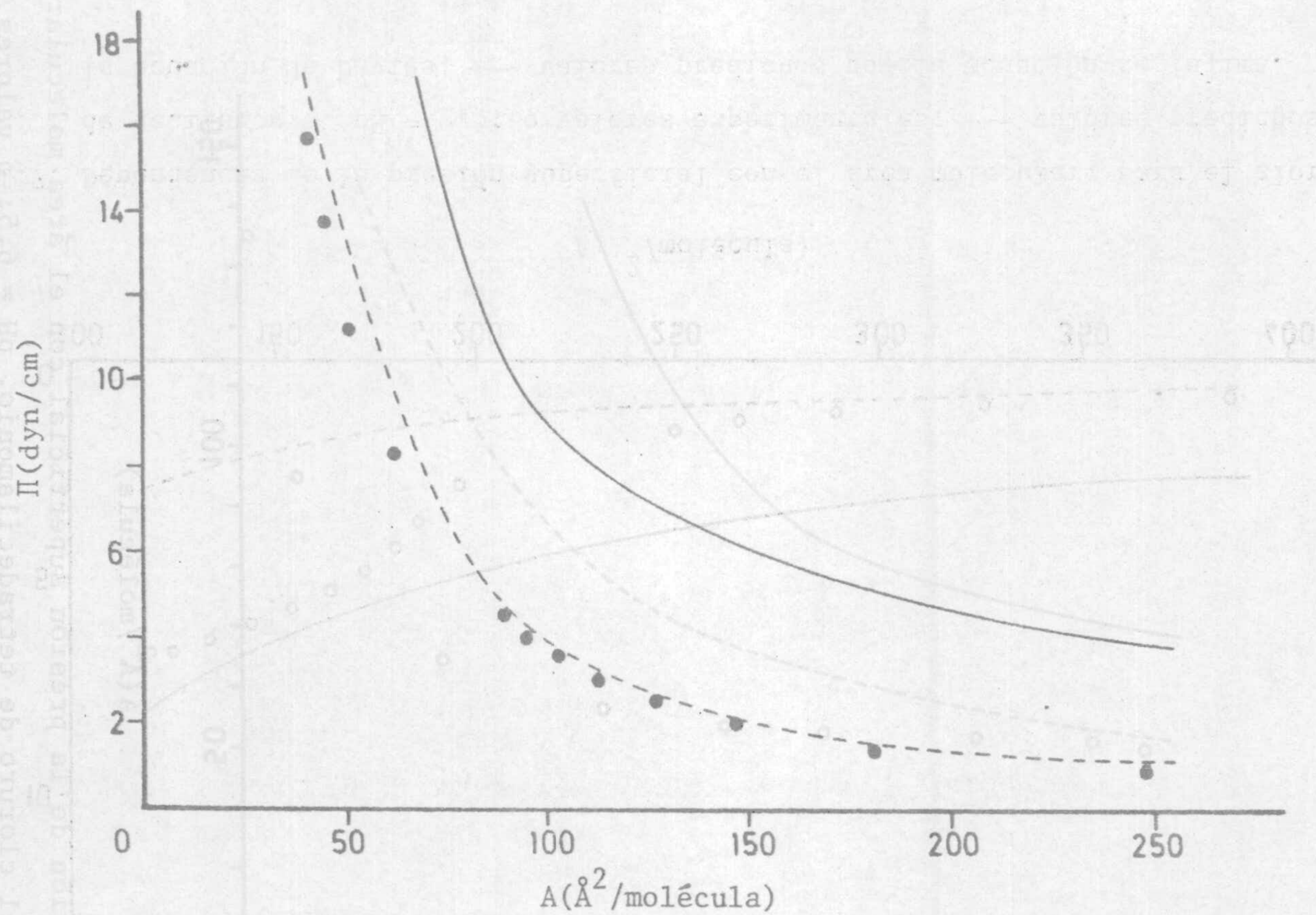


Figura VI.8. Variación de la presión superficial con el área molecular para el cloruro de dodecilamonio. pH = 6,5; ● valores experimentales; — ecuación de Davies; --- ecuación de Tajima.



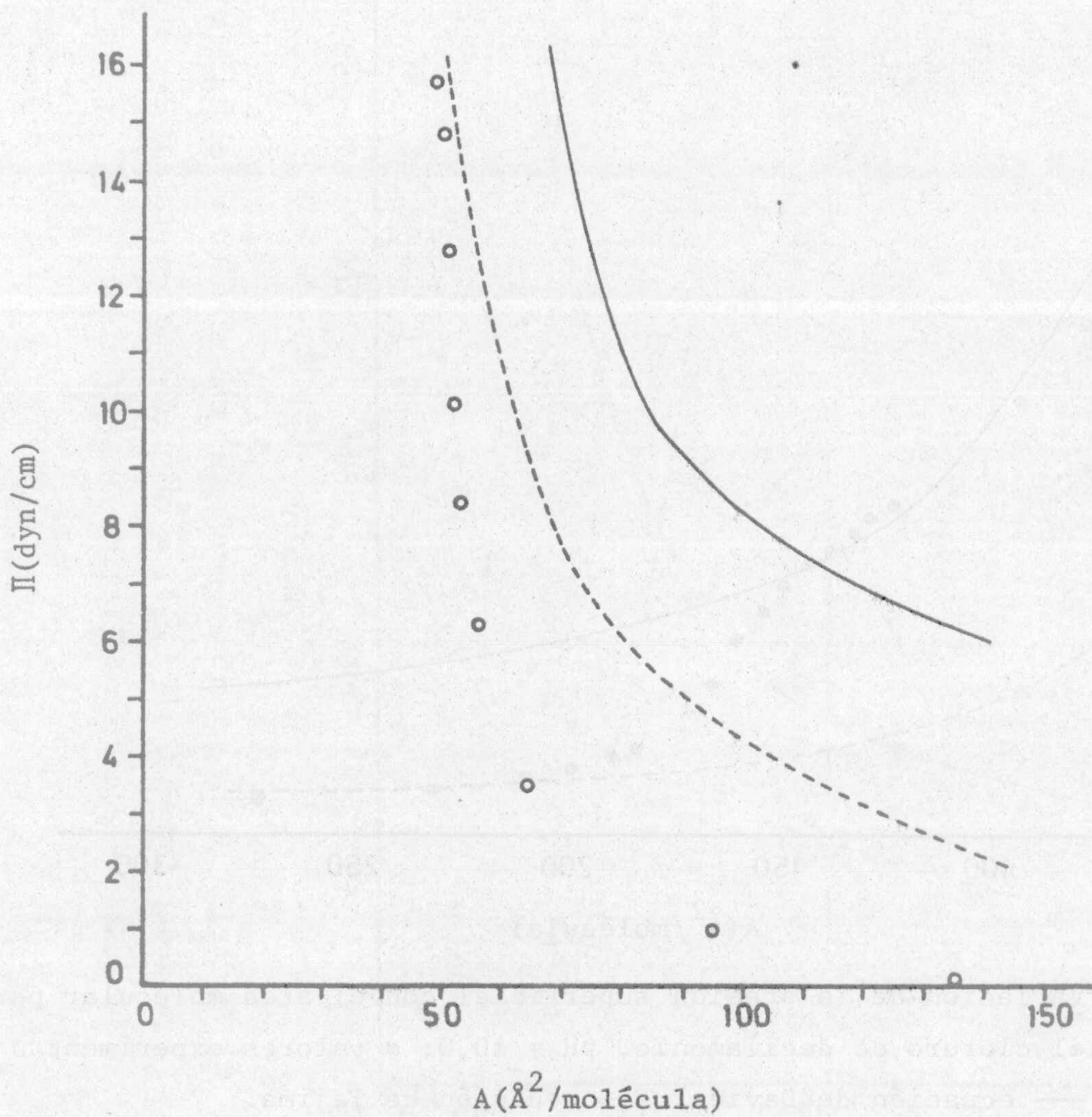


Figura VI.9. Variación de la presión superficial con el área molecular para el cloruro de tetradecilamonio. pH = 6,5; o valores experimentales; — ecuación de Davies; --- ecuación de Tajima.



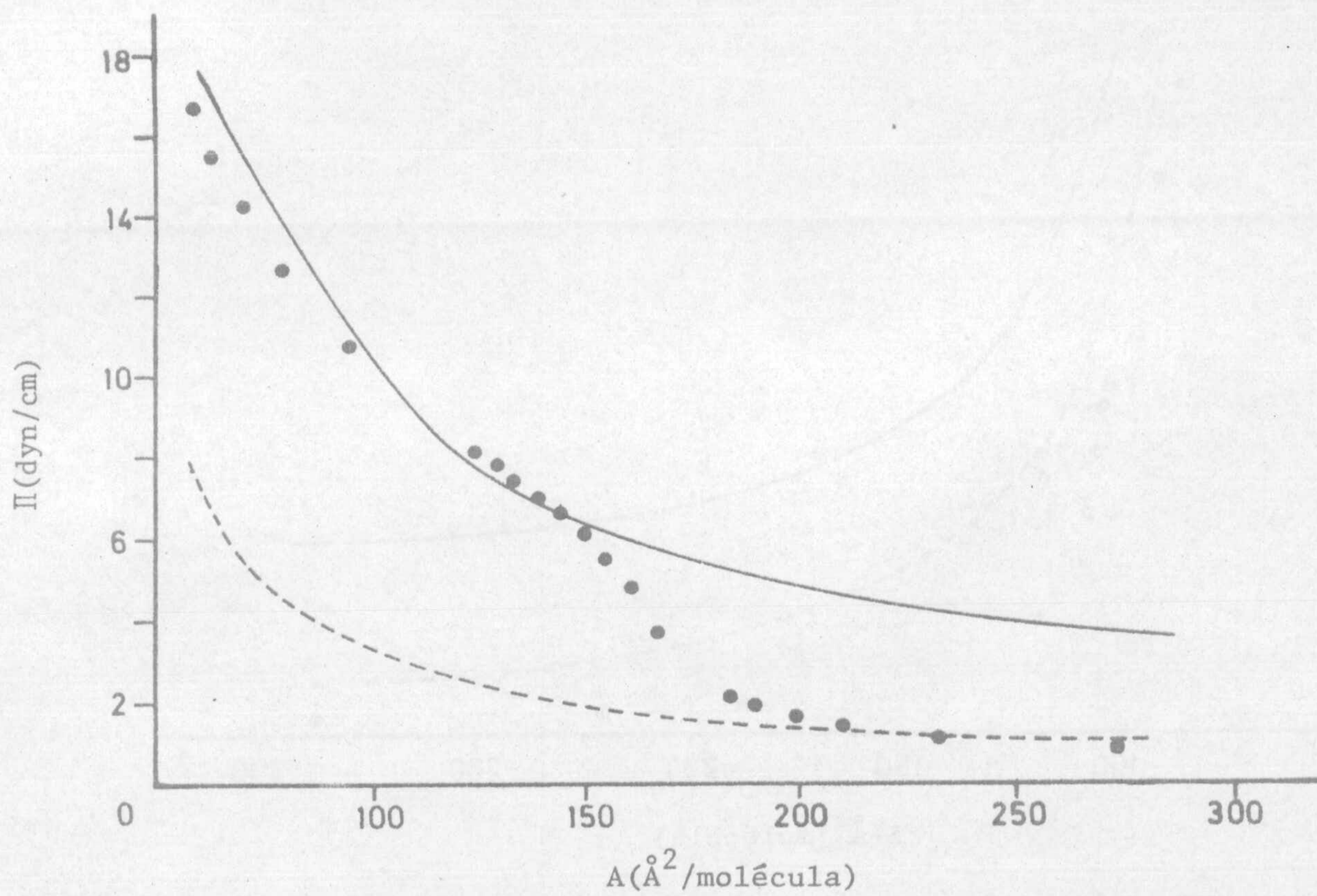


Figura VI.10. Variación de la presión superficial con el área molecular para el cloruro de decilamonio. pH = 10,0; ● valores experimentales; — ecuación de Davies; --- ecuación de Tajima.



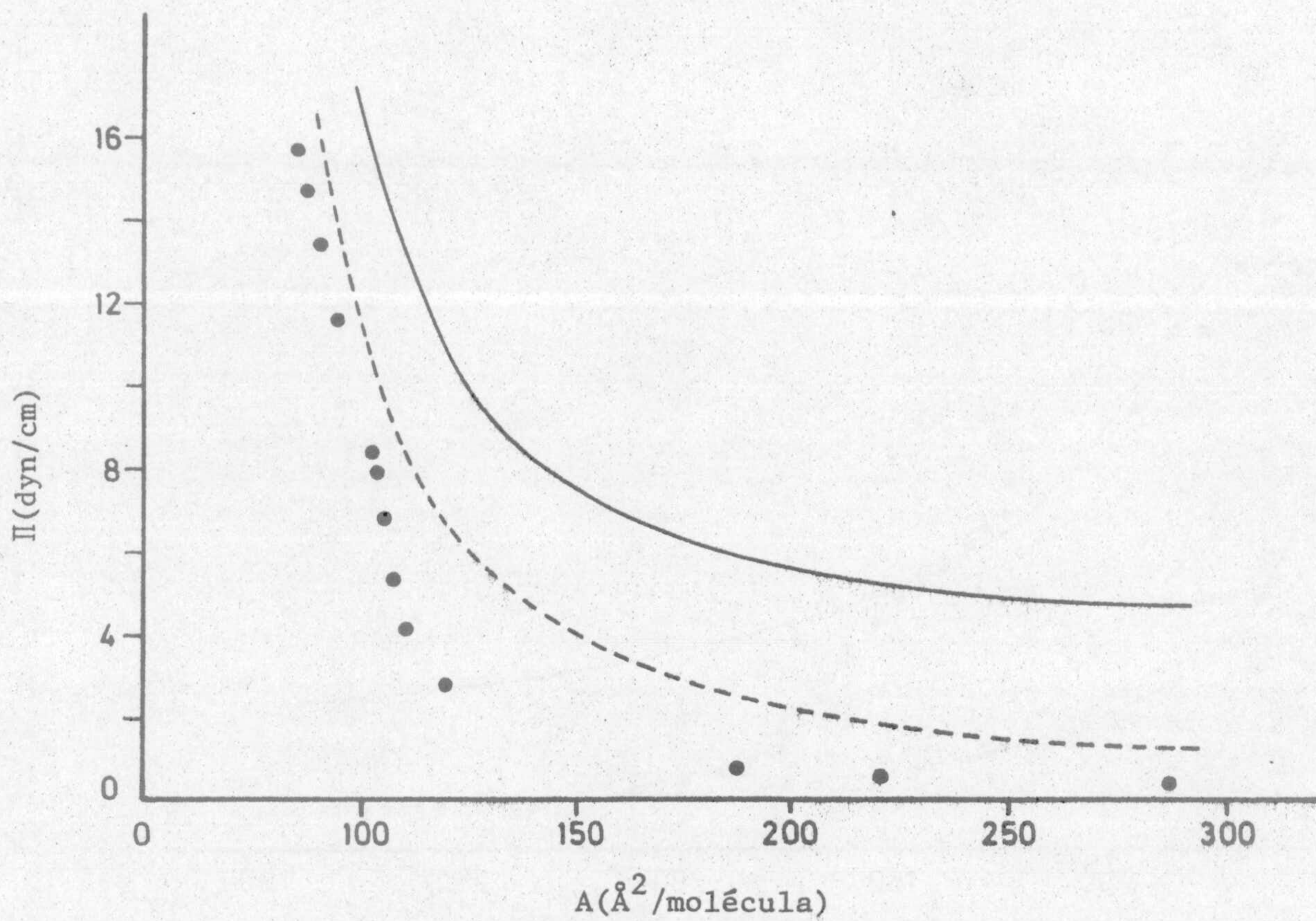


Figura VI.11. Variación de la presión superficial con el área molecular para el cloruro de dodecilamonio. pH = 10,0; ● valores experimentales; — ecuación de Davies; --- ecuación de Tajima.



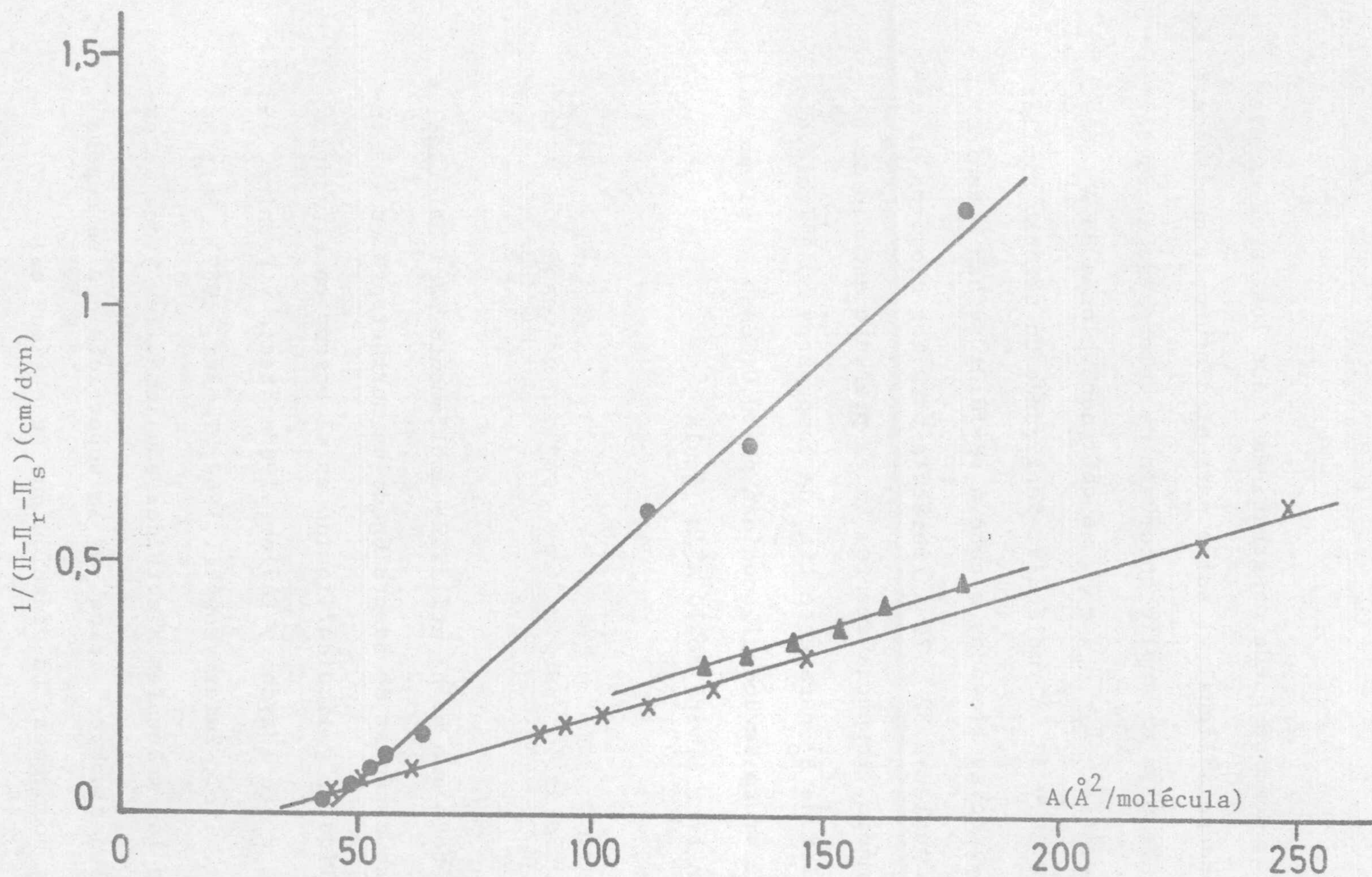


Figura VI.12. Variación de  $1/(\Pi - \Pi_r - \Pi_s)$  frente a  $A$  para los cloruros de alquilamonio.  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ ; temperatura,  $20^\circ\text{C}$ ;  $\blacktriangle$   $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3\text{Cl}$ ;  $\times$   $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$ ;  $\bullet$   $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3\text{Cl}$ .



respectivamente. Como se puede observar, en todos los casos existe una clara dependencia lineal y, salvo para el cloruro de decilamonio, aquella se produce para un amplio intervalo de valores de  $A$ . Si se extrapola hasta  $1/(\Pi - \Pi_r - \Pi_s) = 0$ , se obtienen valores de  $A_0$  comprendidos entre 20 y 43  $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ . Realizando un cálculo similar para las experiencias llevadas a cabo a  $\text{pH}=10,0$ , se han obtenido valores de  $A_0$  iguales a 32 y 70  $\text{\AA}^2/\text{molécula}$  para los cloruros de decil y dodecilamonio, respectivamente. En el presente estudio se ha tomado como valor de  $A_0$  para este tipo de compuestos 30  $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ , salvo para el cloruro de dodecilamonio a  $\text{pH}=10,0$ , caso en el que se ha utilizado un área límite de 70  $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ .

### VI. 3.1.3. Cálculo de la energía libre estándar de adsorción

Un método que se ha utilizado ampliamente para calcular la energía libre estándar de adsorción de un surfactante en las interfases aire/líquido y líquido/líquido es el basado en el modelo de adsorción de Stern (Haydon y Taylor, 1960a; Betts y Pethica, 1960; Haydon y Taylor, 1962; Zwierzykowski, 1967; Tamaki, 1967). Este modelo supone que las moléculas adsorbidas son inmóviles y que la adsorción tiene lugar sobre "sitios" de la superficie que se supone energéticamente homogénea. La ecuación que se obtiene es:

$$\{A_0/(A-A_0)\} = a \exp -(\Delta G_{\text{ads}}^0/RT) \quad (6.43)$$



donde  $A$  y  $A_0$  tienen el significado anteriormente expuesto,  $a$  es la actividad del surfactante en disolución,  $\Delta G_{ads}^0$  la energía libre estándar de adsorción,  $R$  la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura absoluta.

Si al representar  $A_0/(A-A_0)$  frente a la concentración molar de colector en el seno de la disolución se obtiene una relación lineal, la expresión (6.43) permite obtener la energía libre estándar de adsorción.

Para los cloruros de alquilamonio, y en mayor medida para los alquilsulfonatos de sodio ensayados en este trabajo, la isoterma de adsorción dada en (6.43) es adecuada para describir el proceso de adsorción de dichos compuestos en la interfase aire/disolución. En efecto, en la figura VI.13 se representa la relación existente entre el cociente  $A_0/(A-A_0)$  y la concentración de cloruro de alquilamonio para un pH=6,5 y una temperatura de 20 °C. Como se puede observar, en el intervalo de concentraciones estudiado, las mayores desviaciones de la linealidad se dan para los cloruros de decil y tetradecilamonio. La figura VI.14 muestra la misma dependencia pero para un pH=10,0.

Conociendo las pendientes de las isotermas representadas en las figuras VI.13,14 y haciendo uso de la ecuación (6.43) se ha calculado la energía libre estándar de adsorción para cada uno de los colectores. Los valores obtenidos se dan en la tabla VI-1.



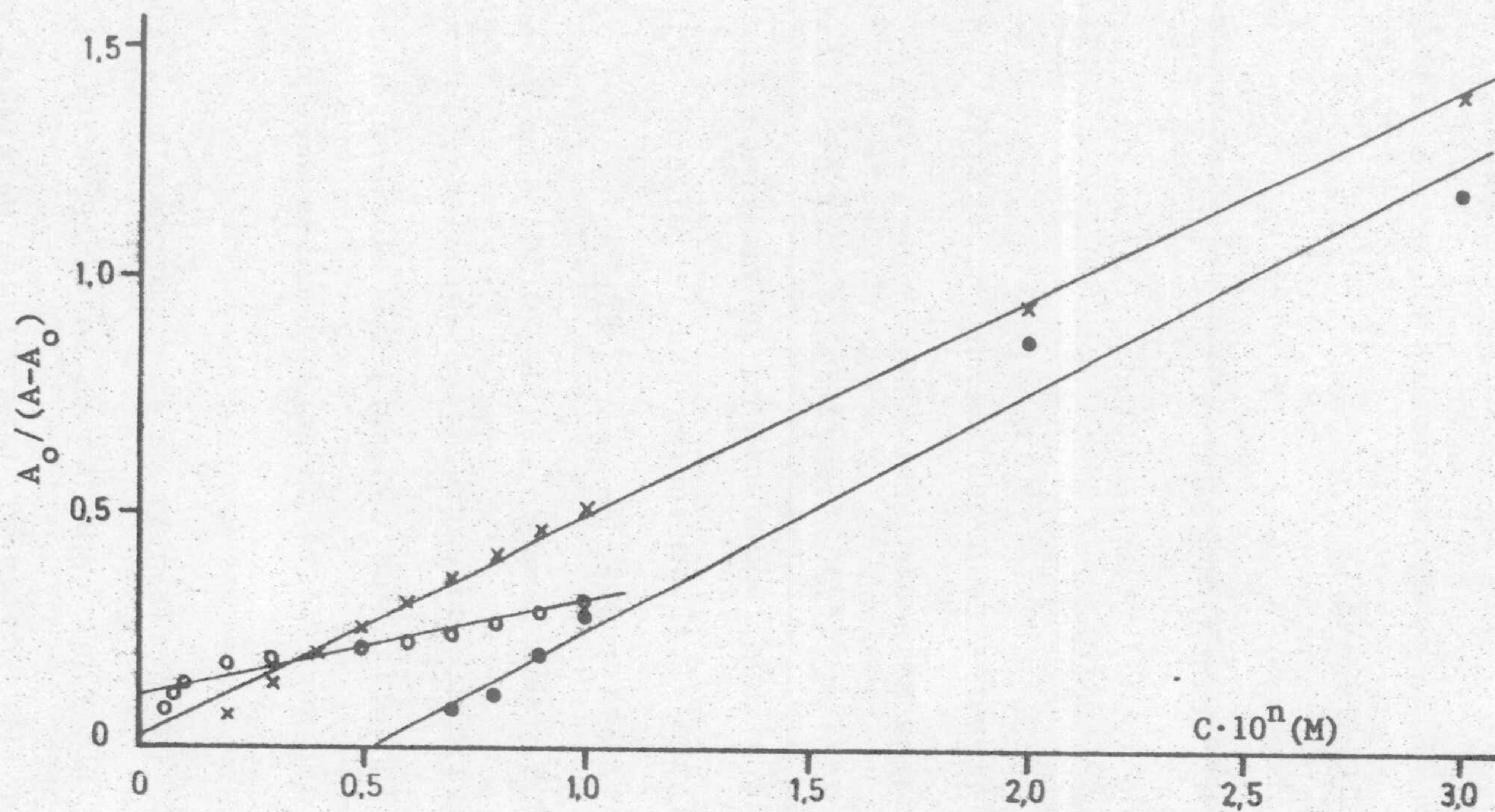


Figura VI.13. Variación de  $A_0 / (A - A_0)$  con la concentración de cloruro de alquilamonio. pH = 6,5; temperatura, 20 °C; o  $C_{10}H_{21}NH_3Cl$ ; x  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ ; •  $C_{14}H_{29}NH_3Cl$ .  
n=3 para  $C_{10}$ ; n=4 para  $C_{12}$ ; n=5 para  $C_{14}$ .



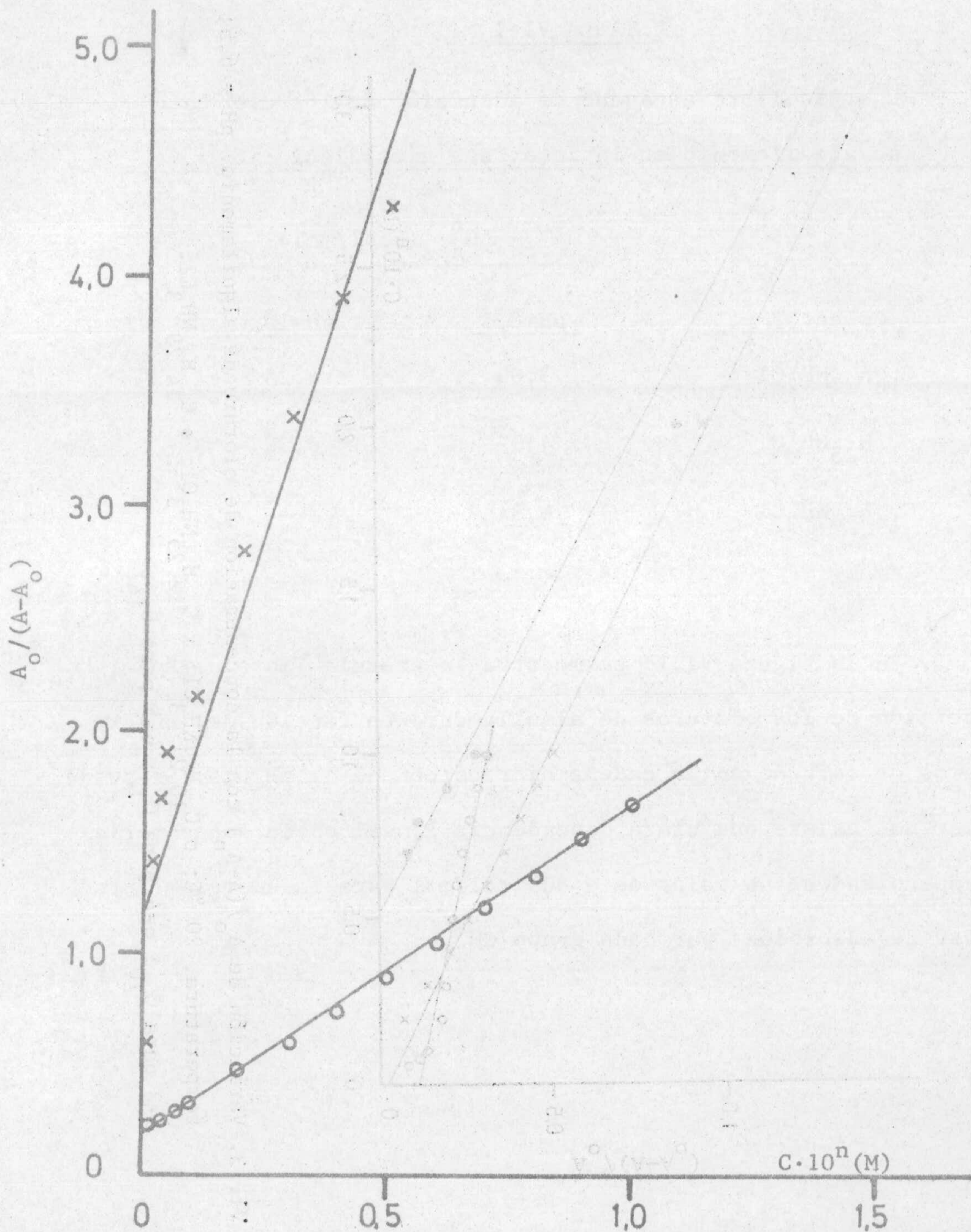


Figura VI.14. Variación de  $A_0/(A-A_0)$  con la concentración de cloruro de alquil-  
 amonio. pH = 10,0; temperatura, 20 °C; o  $C_{10}H_{21}NH_3Cl$ , n=3;  
 x  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ , n=4.



TABLA VI-1

Energía libre estándar de adsorción de los cloruros  
de alquilamonio en la interfase aire/disolución

---

Colector	$-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kcal/mol)	
	pH=6,5	pH=10,0
$C_{10}H_{21}NH_3Cl$	3,09	4,25
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	4,92	6,50
$C_{14}H_{29}NH_3Cl$	6,31	—

En la figura VI.15 se muestra la energía libre estándar de adsorción de los cloruros de alquilamonio en función del número de átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada, a pH 6,5. Se puede observar que existe una clara dependencia lineal entre ambas variables, obteniéndose un valor de  $-805$  cal/mol para la energía libre estándar de adsorción por cada grupo  $CH_2$ .



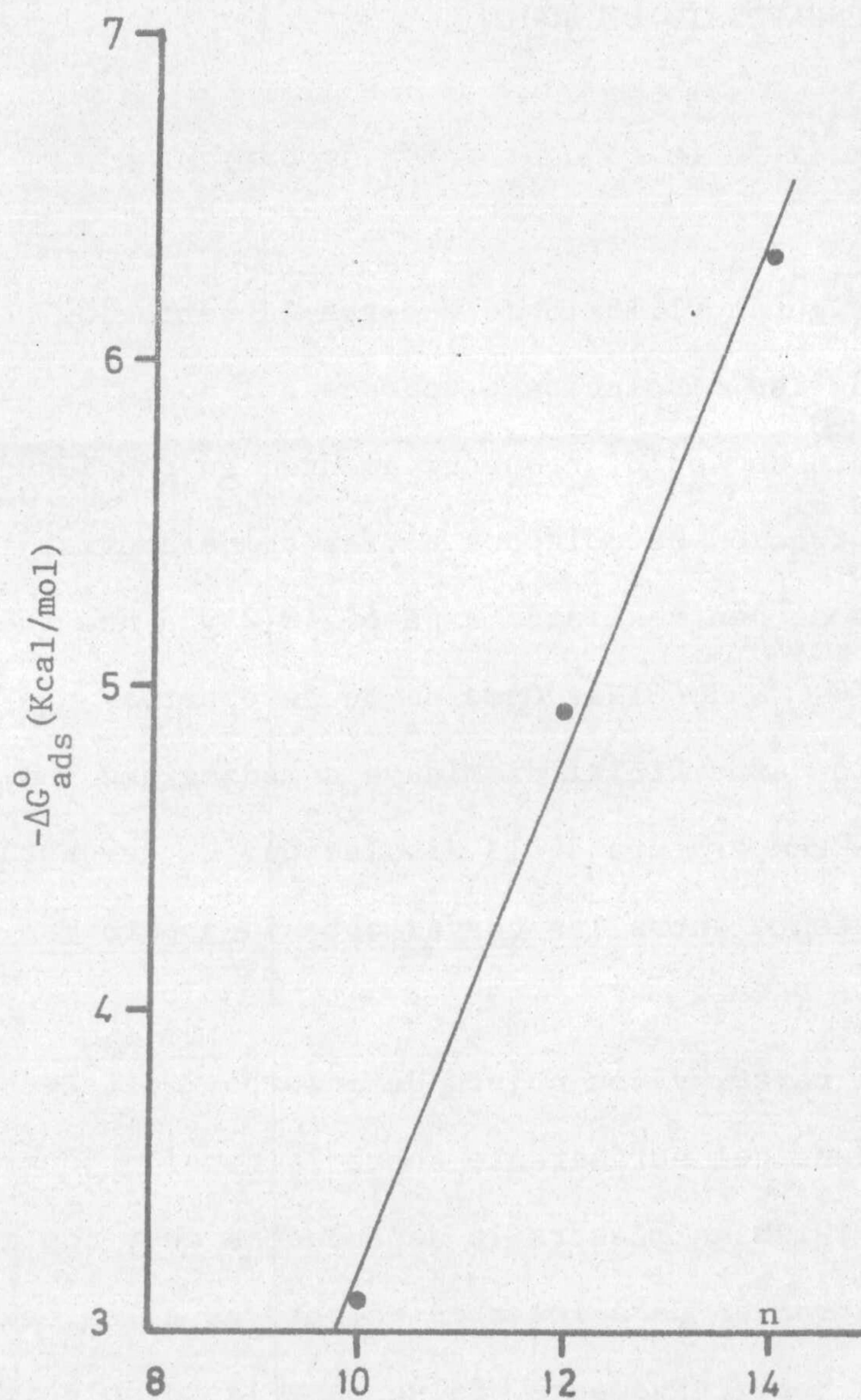


Figura VI.15. Variación de la energía libre estandar de adsorción de los cloruros de alquilamonio en función del número de átomos de carbono de la cadena. pH =  $6,5 \pm 0,2$ ; temperatura, 20 °C.



VI. 3.2. DETERMINACION DE LA TENSION SUPERFICIAL EN DISOLUCIONES  
DE ALQUILSULFONATO DE SODIO

VI. 3.2.1. *Influencia de la concentración de surfactante*

En las figuras VI.16-18 se muestra la variación de la tensión superficial de las disoluciones acuosas del dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato de sodio, respectivamente, en función del logaritmo de la concentración de colector a tres temperaturas, 10, 20 y 30 °C. Las medidas se han realizado a  $\text{pH}=6,5\pm 0,2$  y a una fuerza iónica constante  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa. Como se puede observar, en todos los casos la tensión superficial disminuye a medida que aumenta la concentración y la temperatura de la disolución. Es de destacar la gran analogía existente entre las curvas obtenidas para las distintas temperaturas.

Por otra parte, y con objeto de comprobar el efecto de la longitud de la cadena del surfactante sobre la tensión superficial, en las figuras VI.19,20 se muestra la dependencia de  $\gamma$  con el logaritmo de la concentración para los tres colectores a las temperaturas de 10 y 25 °C, respectivamente. Salvo para las disoluciones muy diluidas, a una concentración dada, la tensión superficial disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena del agente tensioactivo.



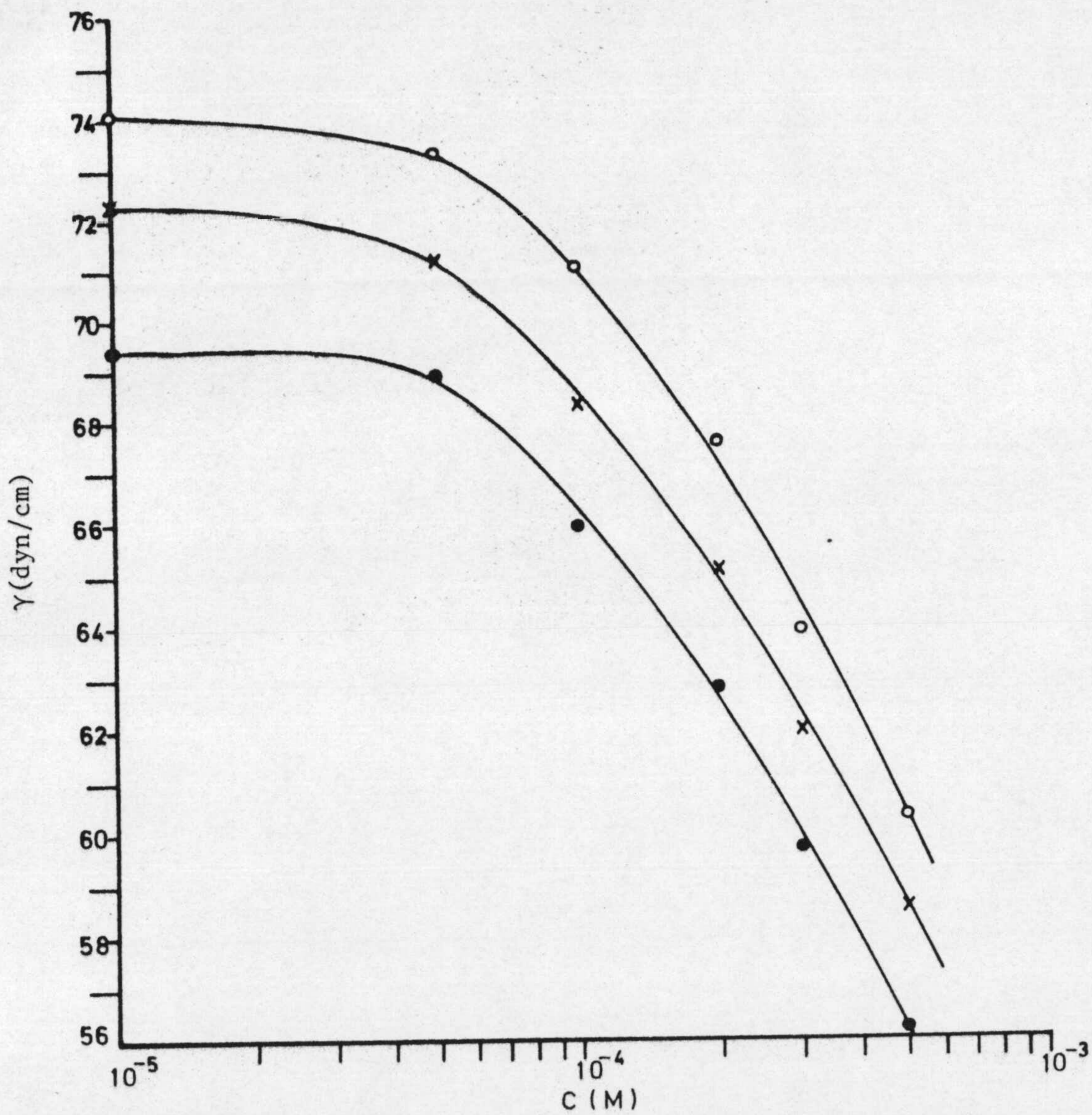


Figura VI.16. Variación de la tensión superficial con el logaritmo de la concentración de dodecilsulfonato de sodio, a distintas temperaturas. pH =  $6,5 \pm 0,2$ ; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; o 10 °C; x 20 °C; ● 30 °C.



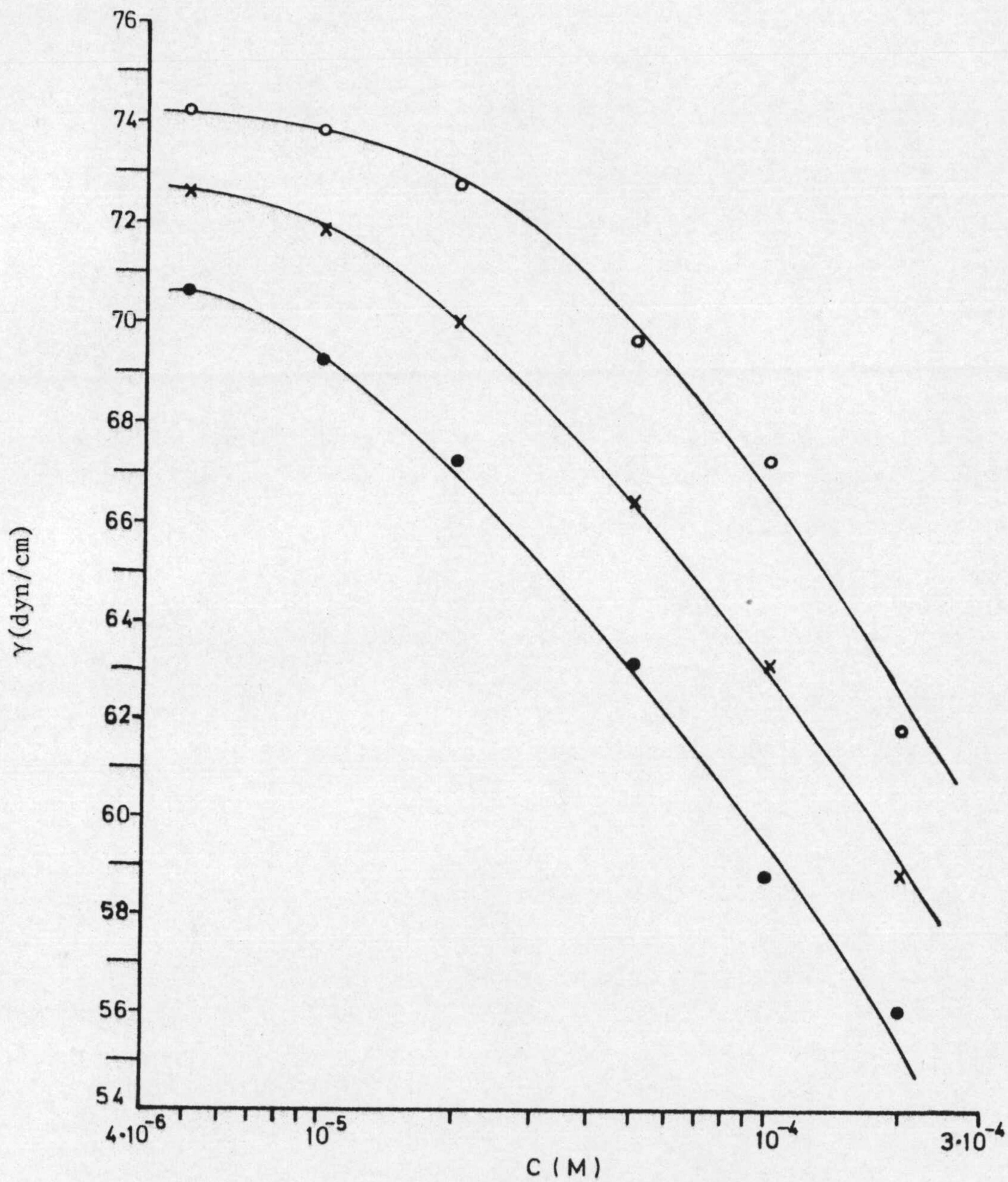


Figura VI.17. Variación de la tensión superficial con el logaritmo de la concentración de tetradecilsulfonato de sodio, a distintas temperaturas.  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ ; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $\text{ClNa}$ ; o  $10^\circ\text{C}$ ; x  $20^\circ\text{C}$ ; ●  $30^\circ\text{C}$ .



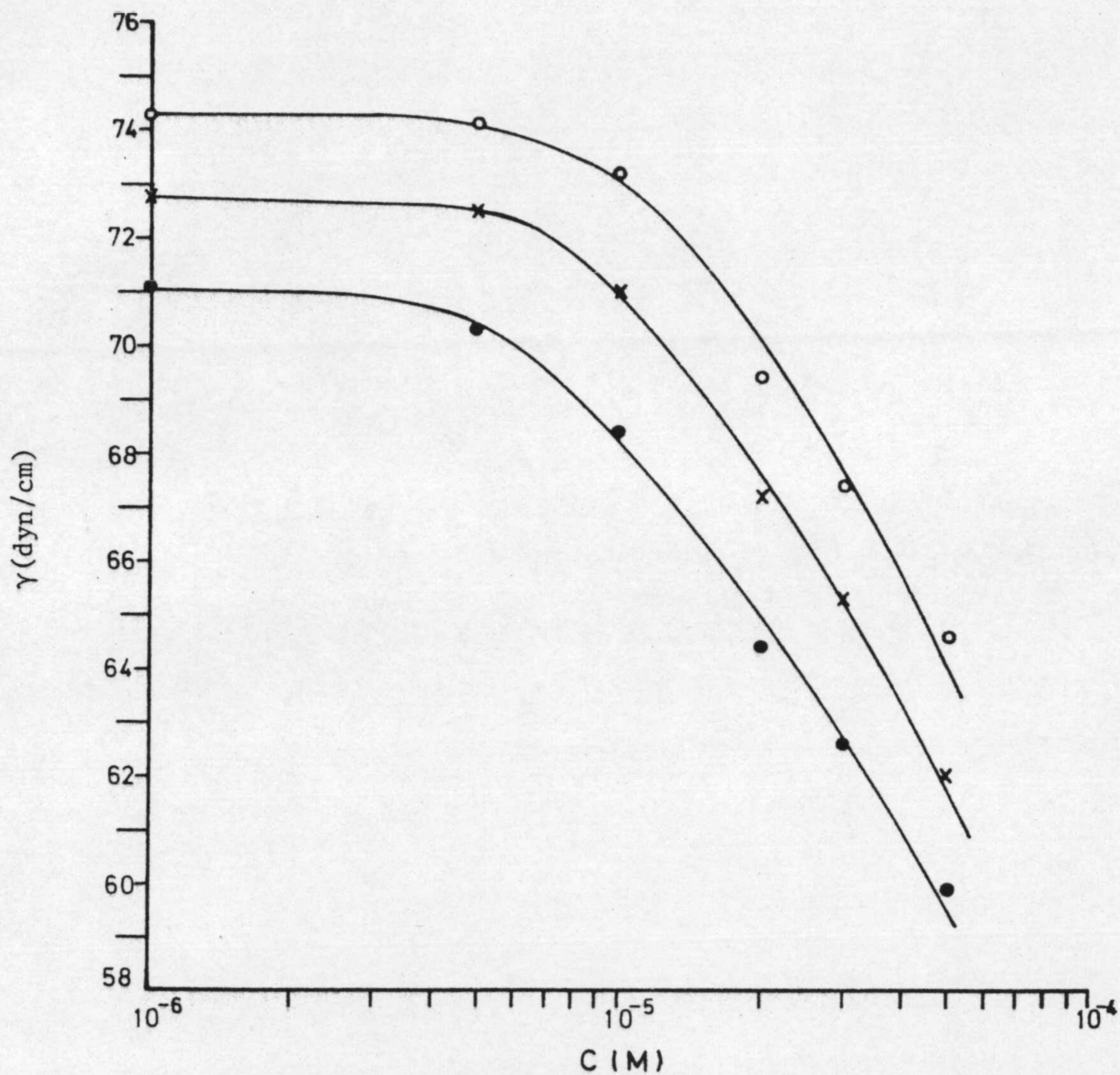


Figura VI.18. Variación de la tensión superficial con el logaritmo de la concentración de hexadecilsulfonato de sodio, a distintas temperaturas.  $\text{pH}=6,5 \pm 0,2$ ; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $\text{ClNa}$ ; o  $10^\circ\text{C}$ ; x  $20^\circ\text{C}$ ; ●  $30^\circ\text{C}$ .



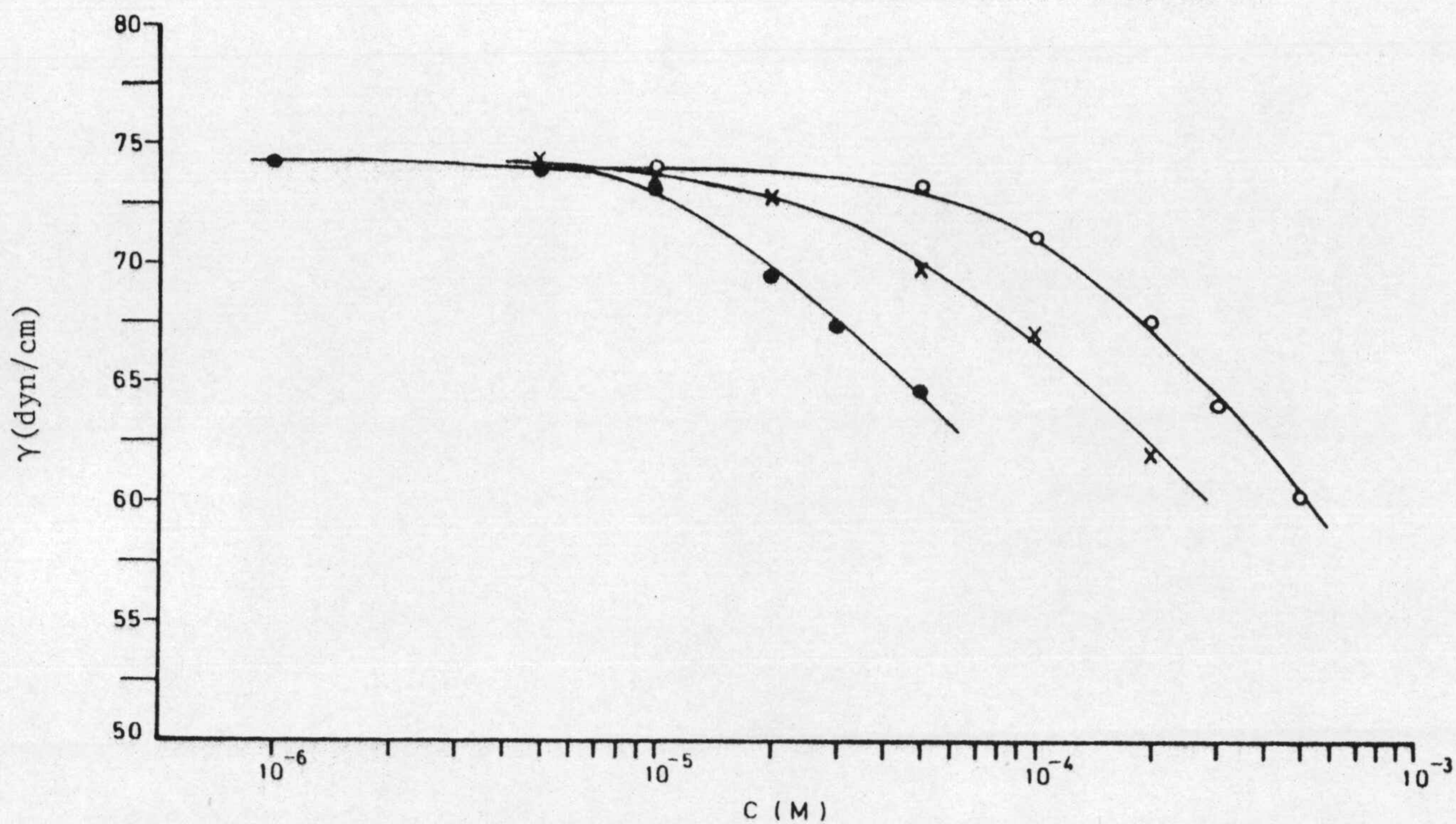


Figura VI.19. Tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de alquilsulfonato de sodio.  $pH=6,5 \pm 0,2$ ; temperatura,  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\circ C_{12}H_{25}SO_3Na$ ;  $\times C_{14}H_{29}SO_3Na$ ;  $\bullet C_{16}H_{33}SO_3Na$ .

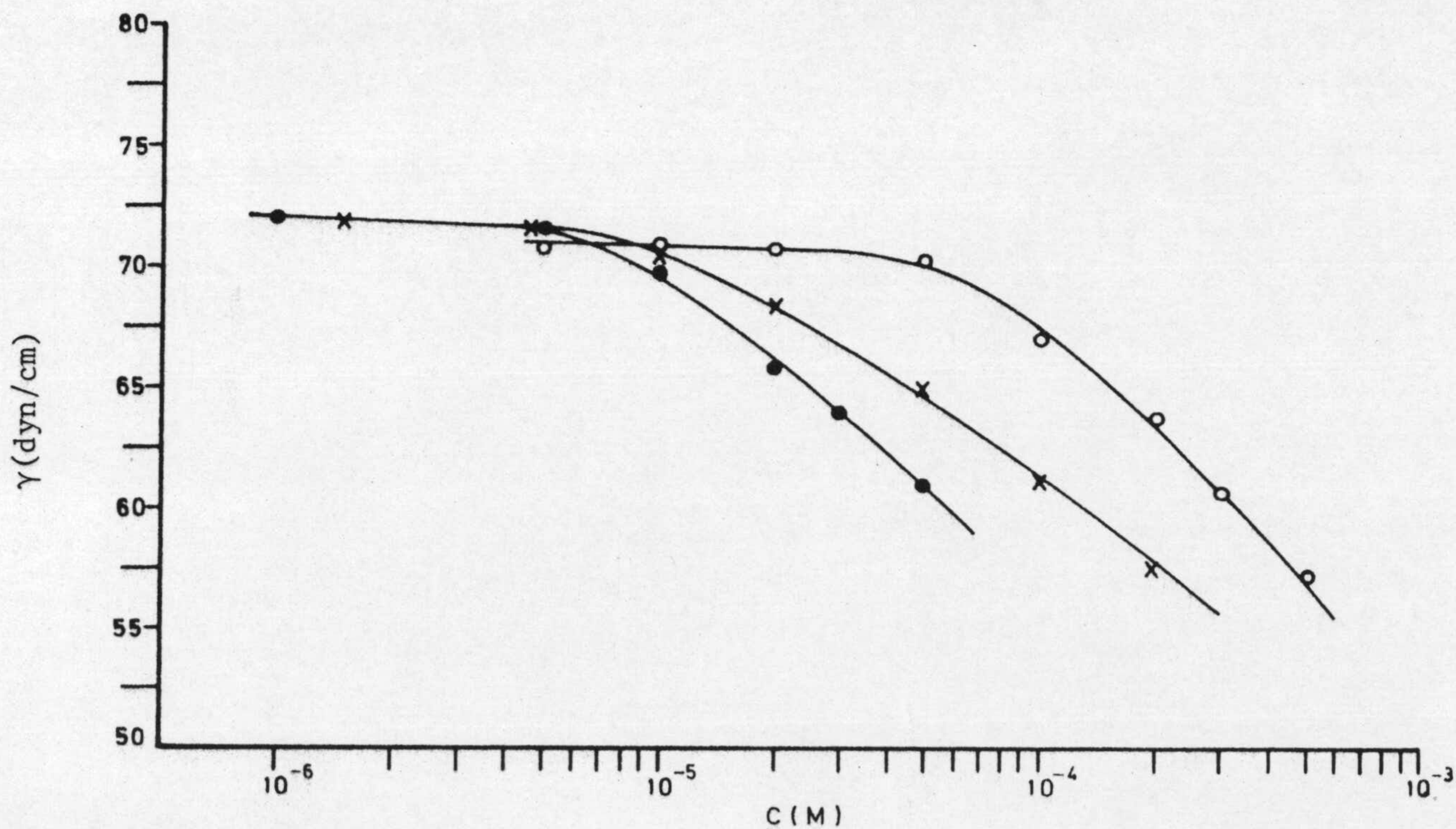


Figura VI.20. Tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de alquilsulfonato de sodio.  $pH = 6,5 \pm 0,2$ ; temperatura,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\circ C_{12}H_{25}SO_3Na$ ;  $\times C_{14}H_{29}SO_3Na$ ;  $\bullet C_{16}H_{33}SO_3Na$ .



#### VI. 3.2.1.1. Isotermas de adsorción

Los valores de la densidad de adsorción en la interfase aire/disolución acuosa de alquilsulfonato se han obtenido a partir de la ecuación (6.32) y en la forma previamente descrita (apartado VI.3.1.1.). En las figuras VI.21 a VI.23 se presentan las isotermas de adsorción a 10, 20 y 30 °C para el dodecíl, tetradecíl y hexadecilsulfonato de sodio, respectivamente. Como puede observarse, en todos los casos la cantidad adsorbida aumenta rápidamente con la concentración de colector. Para el intervalo de temperatura y concentración ensayado, únicamente en el caso del dodecilsulfonato se alcanza un valor de saturación, que está en torno a  $3 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>.

Un hecho significativo que, a la vista de las isotermas presentadas en las figuras VI.21-23 merece ser destacado, es que el mecanismo de adsorción de estos compuestos podría considerarse distinto, dependiendo de la zona de concentraciones ensayada, ya que para las concentraciones más pequeñas la cantidad adsorbida aumenta cuando lo hace la temperatura, ocurriendo todo lo contrario para las disoluciones más concentradas. Para el dodecíl y tetradecilsulfonato este cambio se produce aproximadamente a una concentración de  $10^{-4}$  M, mientras que en el caso del hexadecilsulfonato este hecho tiene lugar a  $2 \cdot 10^{-5}$  M.

En la figura VI.24 se han representado las isotermas de adsorción a 20 °C de los tres alquilsulfonatos estudiados. Como se



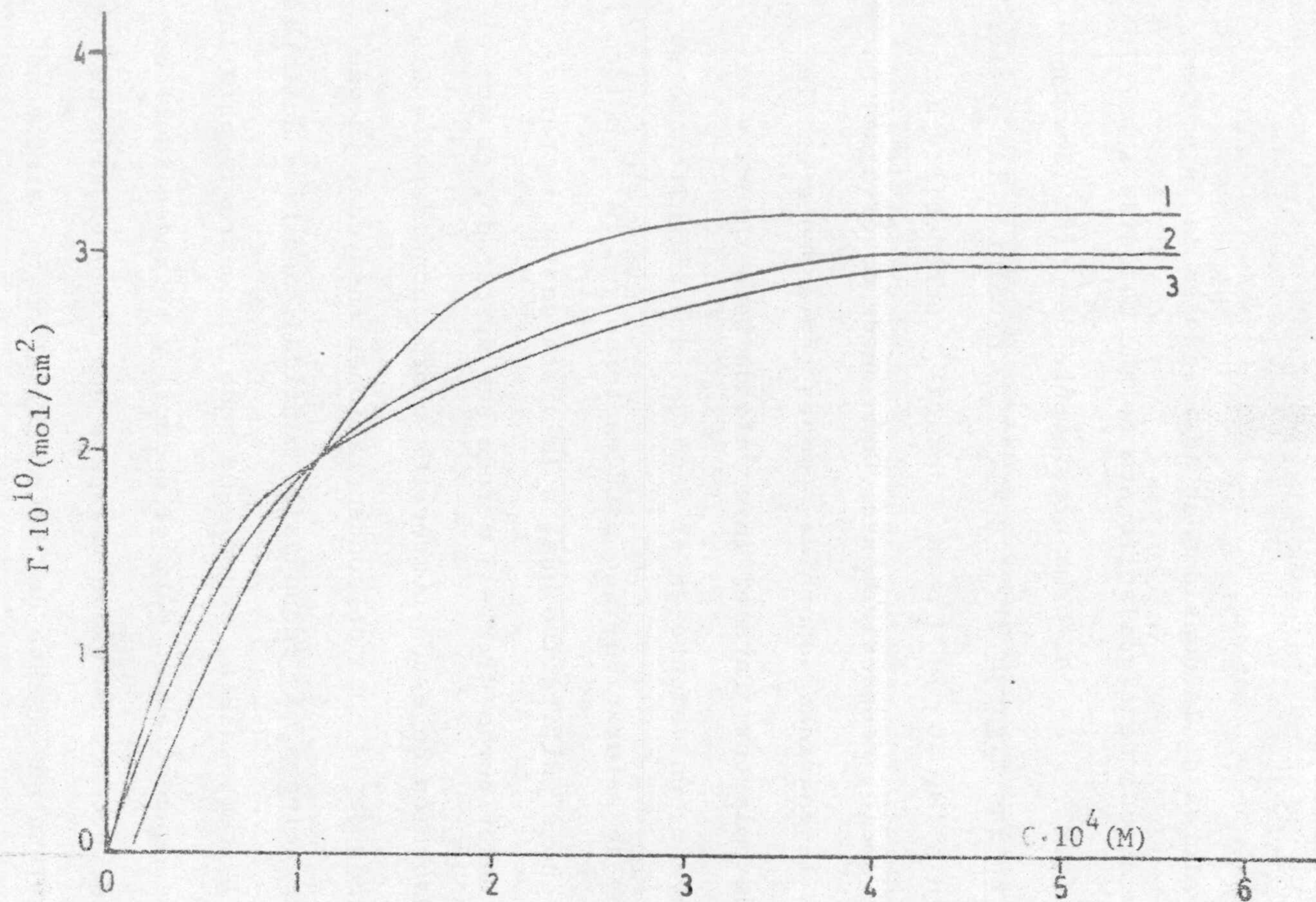


Figura VI.21. Isothermas de adsorción en función de la concentración de dodecilsulfonato de sodio a distintas temperaturas. 1, 10 °C; 2, 20 °C; 3, 30 °C.



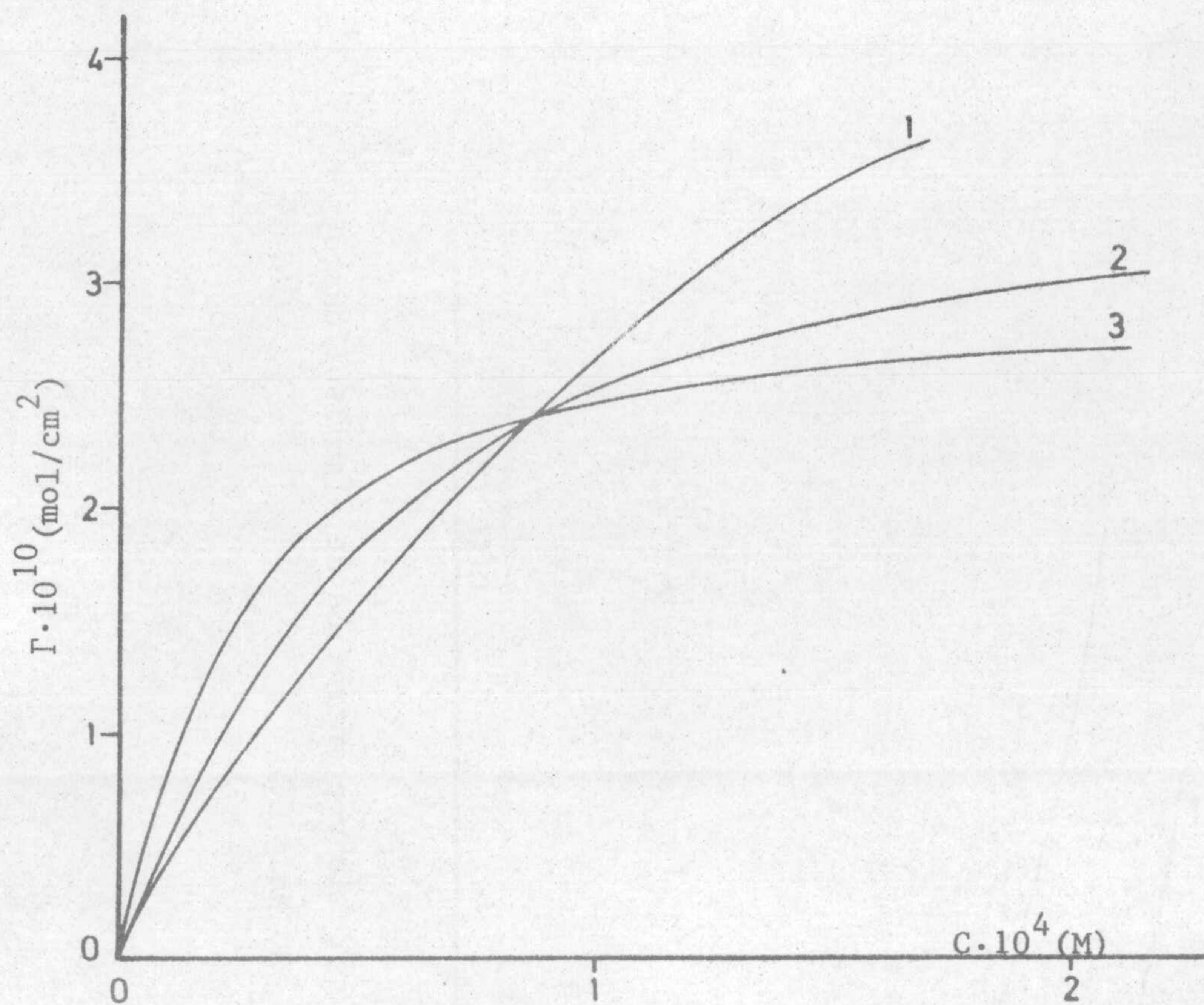


Figura VI.22. Isotermas de adsorción en función de la concentración de tetradecilsulfonato de sodio. 1, 10 °C; 2, 20 °C; 3, 30 °C.

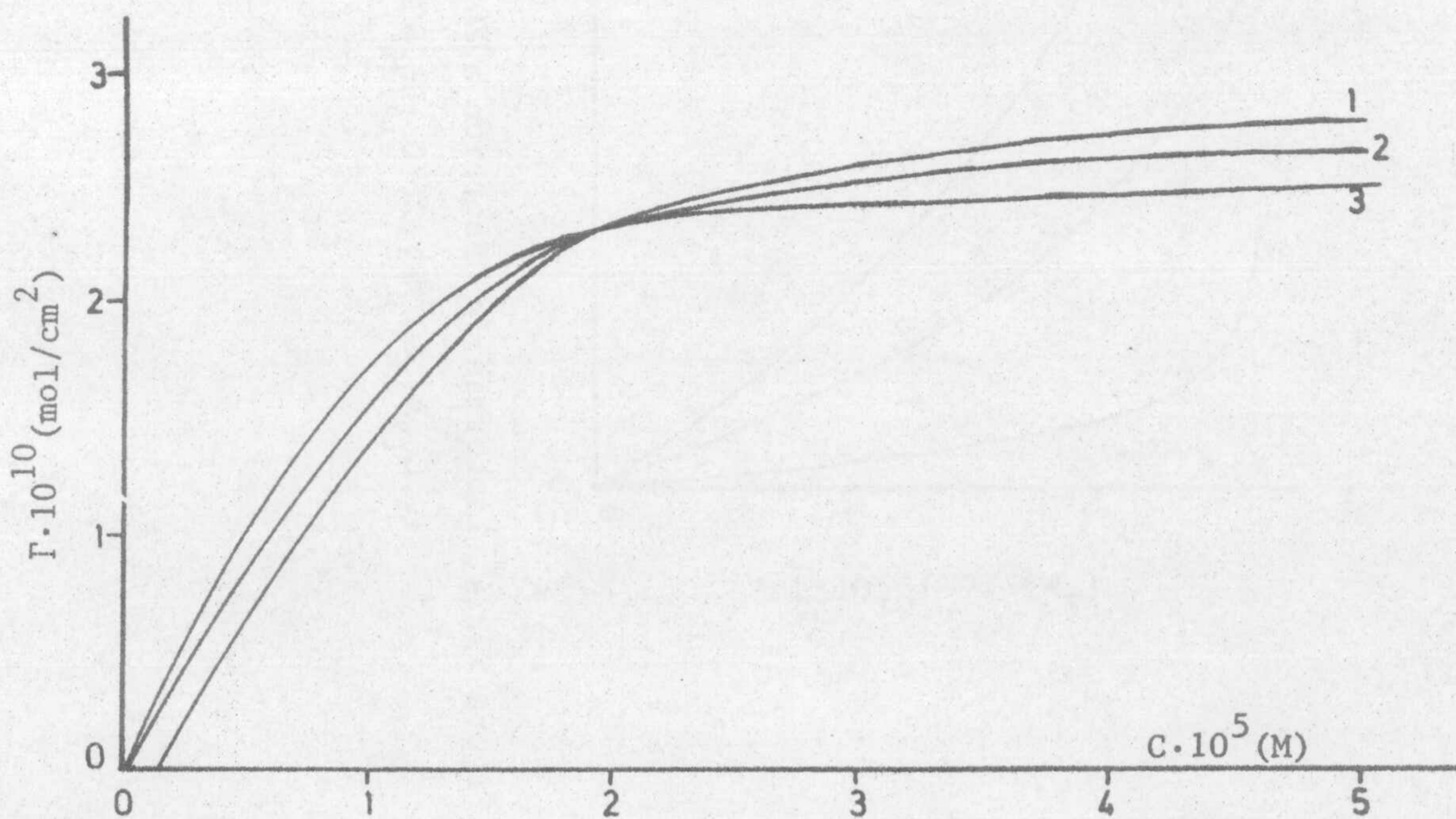


Figura VI.23. Isotermas de adsorción en función de la concentración de hexadecilsulfonato de sodio. 1, 10 °C; 2, 20 °C; 3, 30 °C.



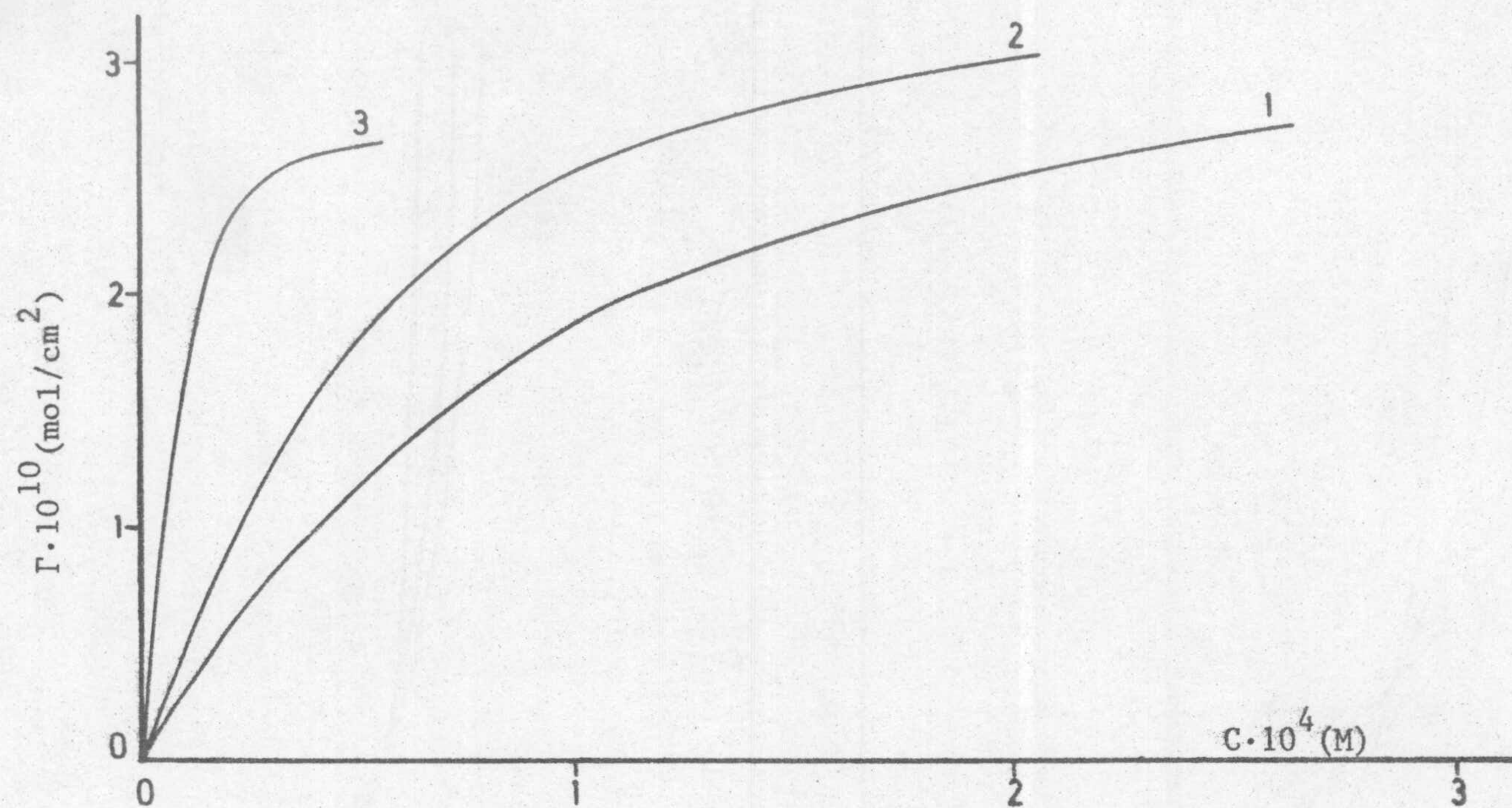


Figura VI.24. Isothermas de adsorción a 20 °C en función de la concentración de alquilsulfonato.

1, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>3</sub>Na; 2, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>SO<sub>3</sub>Na; 3, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>SO<sub>3</sub>Na.



puede ver, para cualquier concentración, la cantidad adsorbida aumenta a medida que lo hace la longitud de la cadena del colector.

Por último, para poner de manifiesto que las isothermas de adsorción de estos compuestos son del tipo Langmuir, como a priori puede inferirse a la vista de los resultados, en la figura VI.25 se han representado los valores de  $1/\Gamma$  frente a  $1/C$  obtenidos de las isothermas de adsorción a 20 °C para los tres alquilsulfonatos estudiados. Como se puede observar, para el intervalo de concentraciones considerado, existe una clara dependencia lineal entre ambas variables, lo que confirma que las isothermas son, efectivamente, del tipo Langmuir.

#### VI. 3.2.1.2. Ecuación de estado

Haciendo uso de las ecuaciones (6.41) y (6.42) y a partir de los datos presentados en las figuras VI.16-18 y VI.21-23 se han obtenido las relaciones experimentales entre la presión superficial y el área molecular para la película de alquilsulfonato adsorbida en la interfase aire/disolución. En las figuras VI.26 a VI.28 se muestran los resultados obtenidos para el dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato de sodio, respectivamente.

Para cada uno de los colectores estudiado, y para los menores valores de  $A$ , se puede observar que la monocapa está tanto más



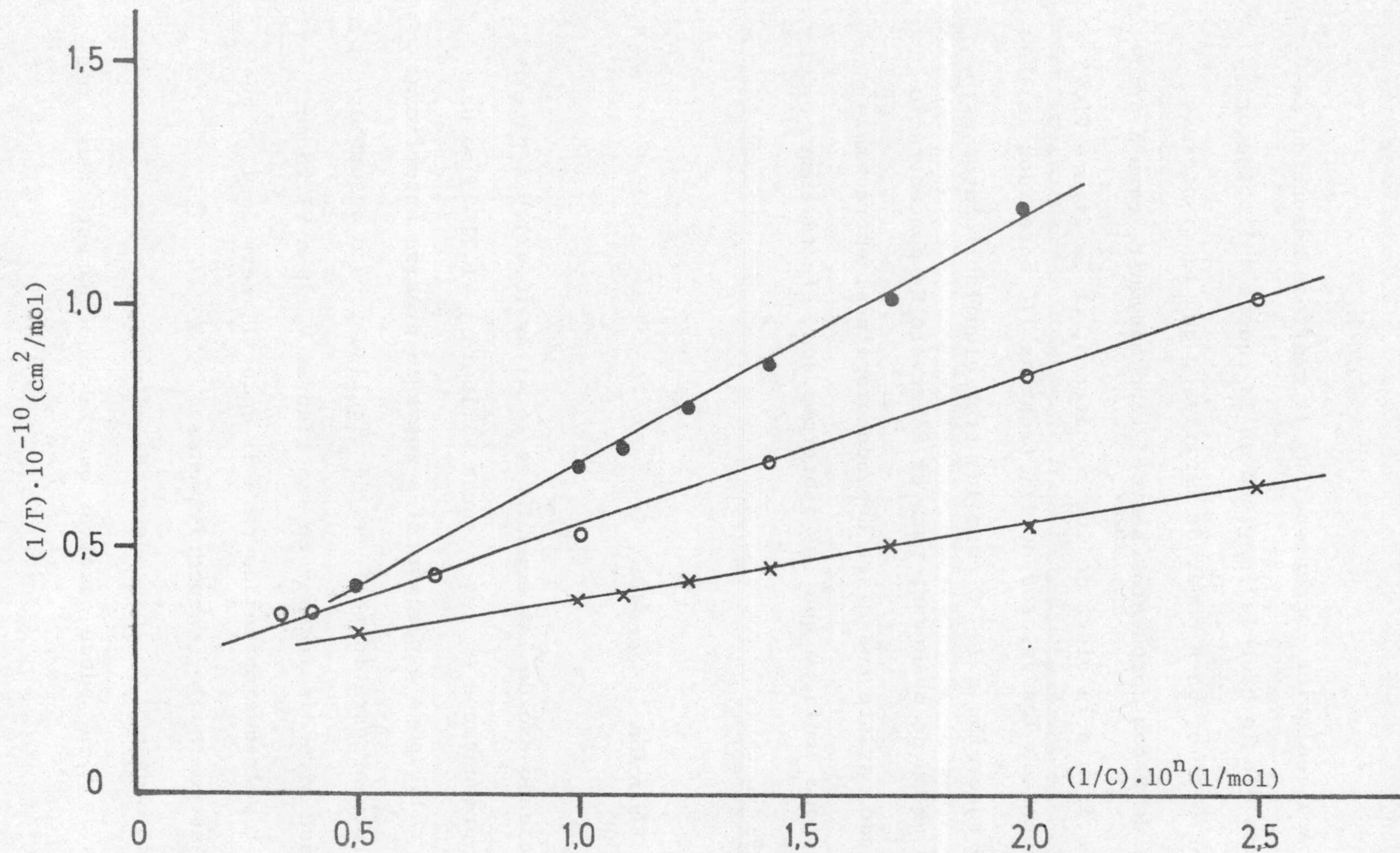


Figura VI.25. Variación de  $1/\Gamma$  frente a  $1/C$  para las isotermas de adsorción a 20 °C, de los alquilsulfonatos de sodio. o  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $n = -4$ ; x  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $n = -4$ ; •  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $n = -5$ .



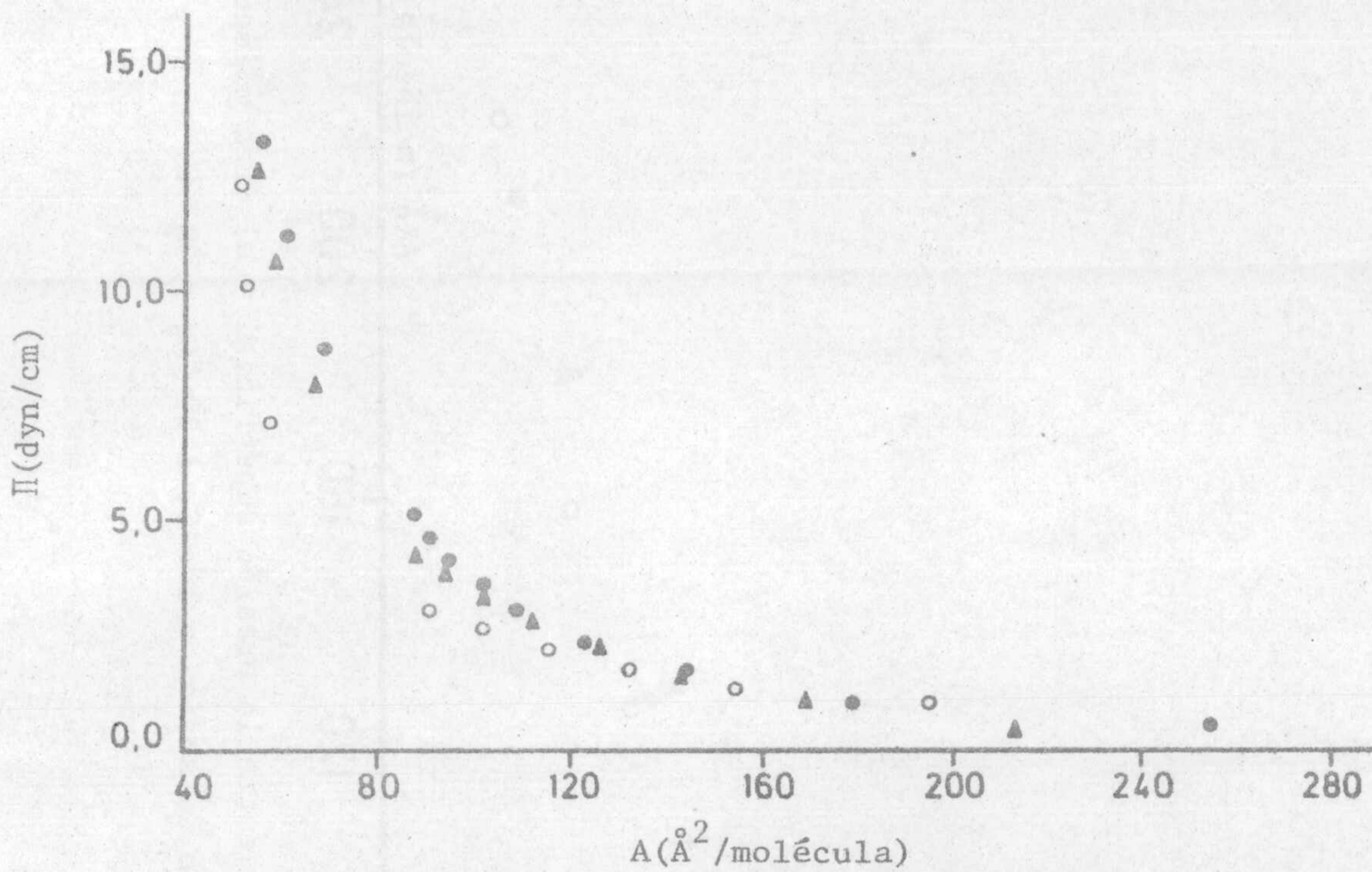


Figura VI.26. Relación experimental entre la presión superficial y el área molecular para el dodecilsulfonato de sodio a distintas temperaturas. o 10 °C; ▲ 20 °C; ● 30 °C.



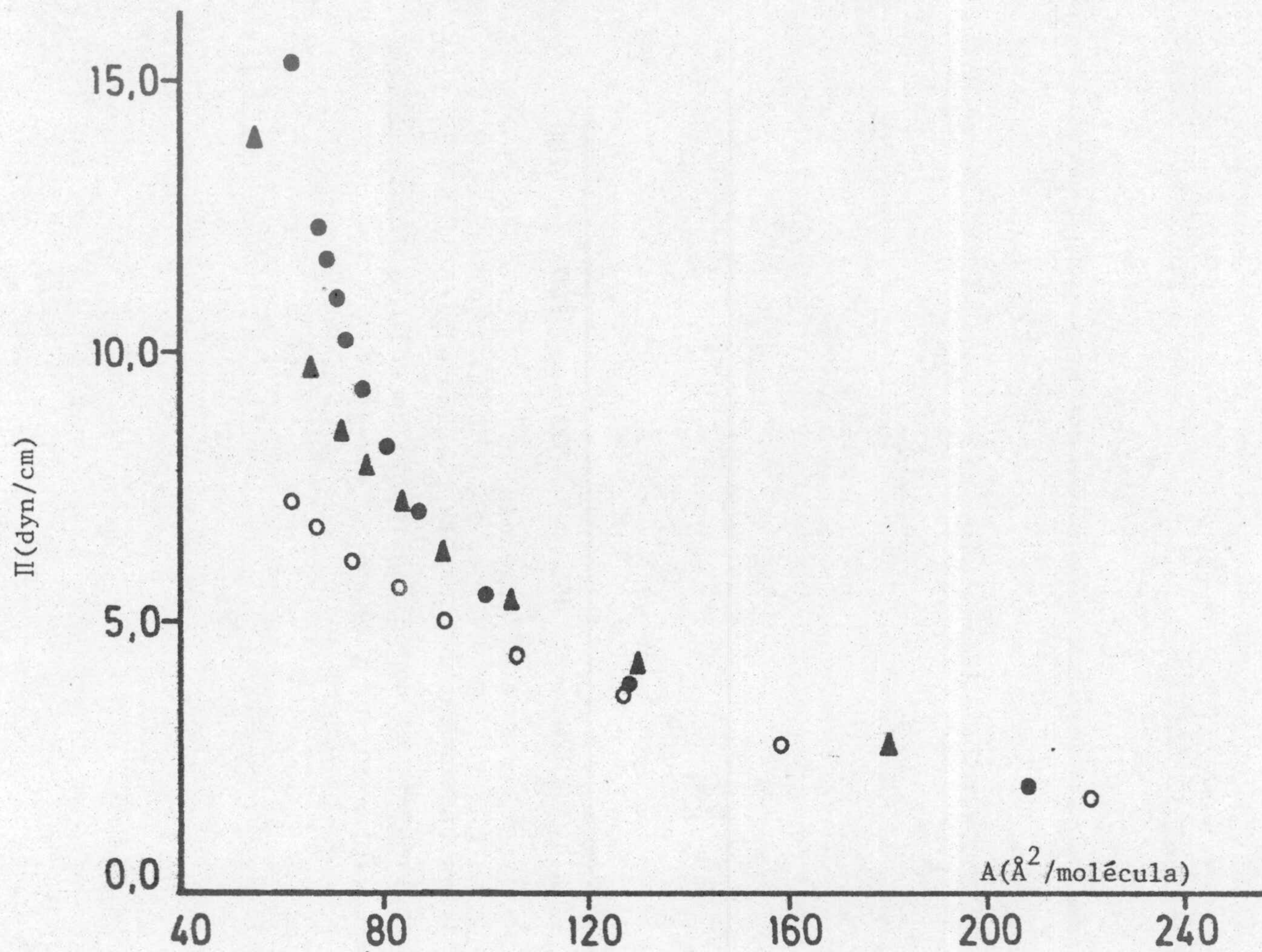


Figura VI.27. Relación experimental entre la presión superficial y el área molecular para el tetradecilsulfonato de sodio. o 10 °C; ▲ 20 °C; ● 30 °C.



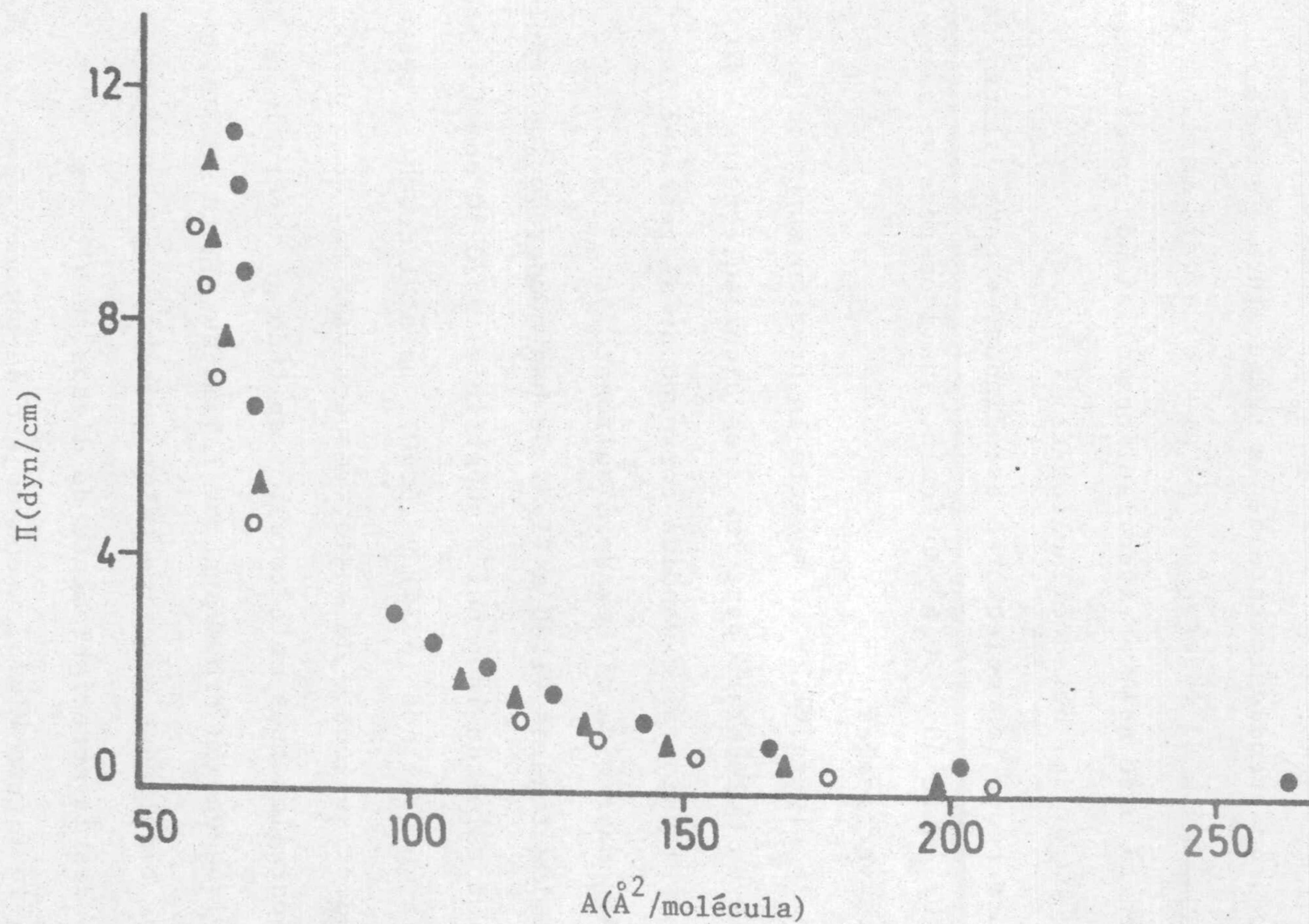


Figura VI.28. Relación experimental entre la presión superficial y el área molecular para el hexadecilsulfonato de sodio.  $\circ$  10 °C;  $\blacktriangle$  20 °C;  $\bullet$  30 °C.



comprimida cuanto menor es la temperatura, sin embargo, para los valores mayores del área molecular, una única curva puede describir a la monocapa, independientemente de la temperatura empleada.

Igualmente se observa que el efecto de esta variable es importante en el caso del tetradecilsulfonato, siendo prácticamente despreciable en el del hexadecilsulfonato.

Para todos los colectores estudiados, y para valores del área molecular entre 50 y 70 Å<sup>2</sup>/molécula, las isotermas se hacen prácticamente verticales.

En la figura VI.29 se muestra la presión superficial en función del área molecular, para los tres alquilsulfonatos a 20 °C y pH=6,5. La película más expandida corresponde al tetradecilsulfonato y la más comprimida al hexadecilsulfonato.

En las figuras VI.30 a VI.32 se han comparado los resultados experimentales de la presión superficial a 20 °C con los predichos por las ecuaciones (6.34) y (6.40), para el dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato de sodio, respectivamente. Como puede observarse, para los tres colectores, y en todo el intervalo de valores de A, la ecuación propuesta por Tajima se ajusta relativamente bien a los resultados experimentales, mientras que la ecuación de Davies se desvía apreciablemente de dichos resultados.

En la figura VI.33, y con objeto de obtener el valor límite del área ( $A_0$ ) para este tipo de compuestos, se ha representado  $1/(\Pi - \Pi_r - \Pi_s)$  frente a A para una temperatura de 20 °C, suponiendo,



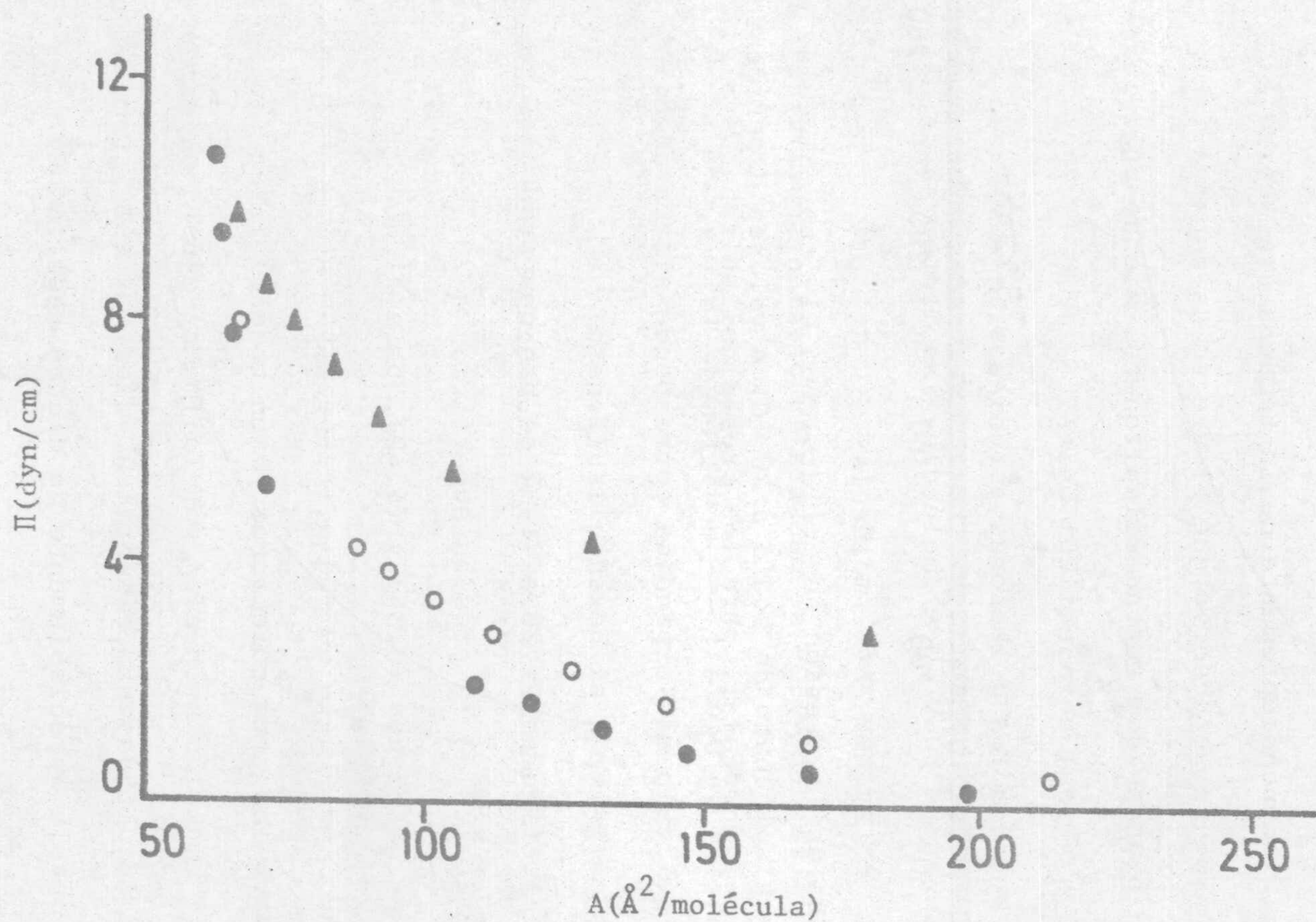


Figura VI.29. Relación experimental entre la presión superficial y el área molecular para los alquilsulfonatos a 20 °C. o  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ;  $\blacktriangle$   $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ ;  $\bullet$   $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ .



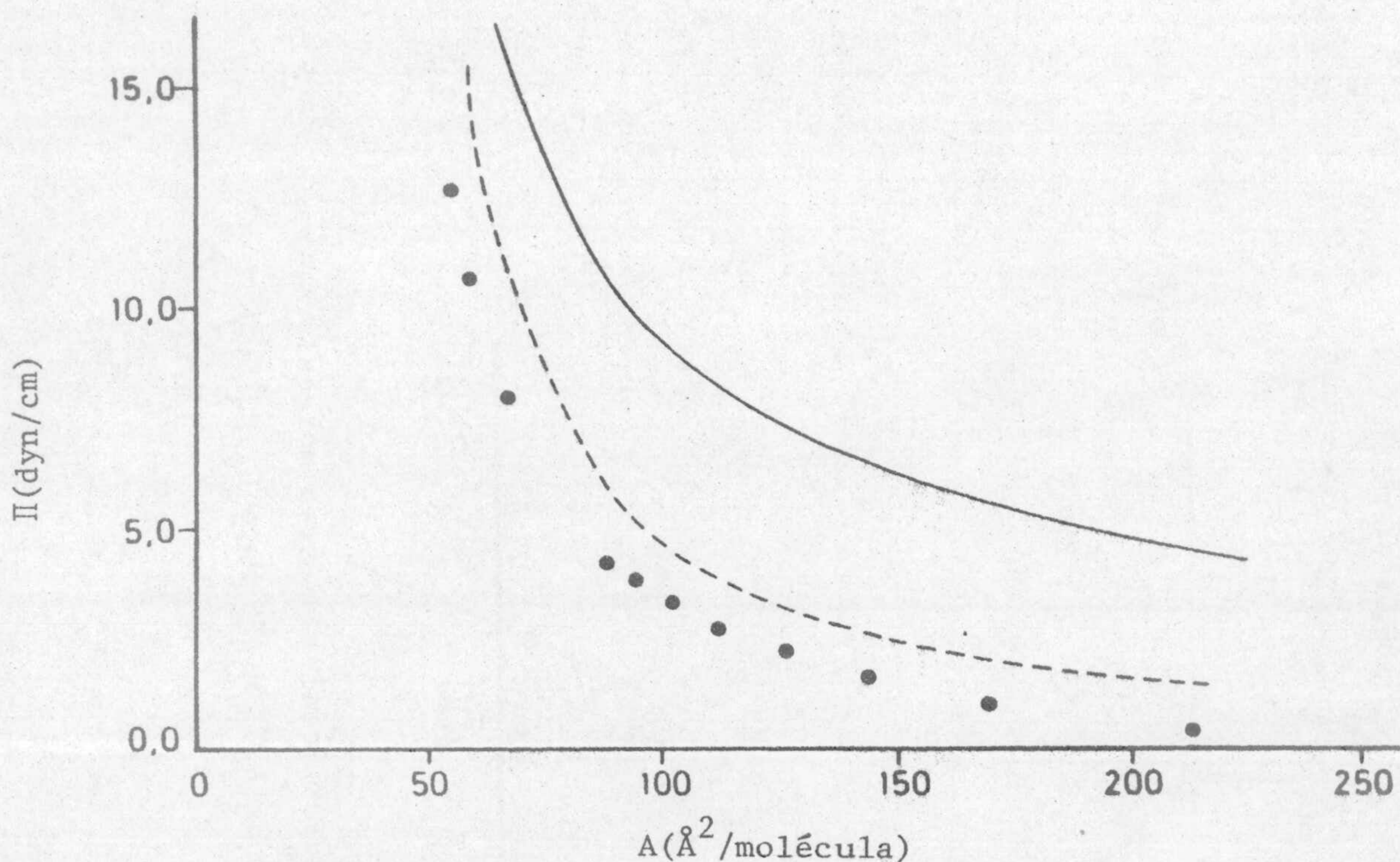


Figura VI.30. Variación de la presión superficial con el área molecular para el dodecilsulfonato de sodio a 20 °C. ● valores experimentales; — ecuación de Davies; --- ecuación de Tajima.

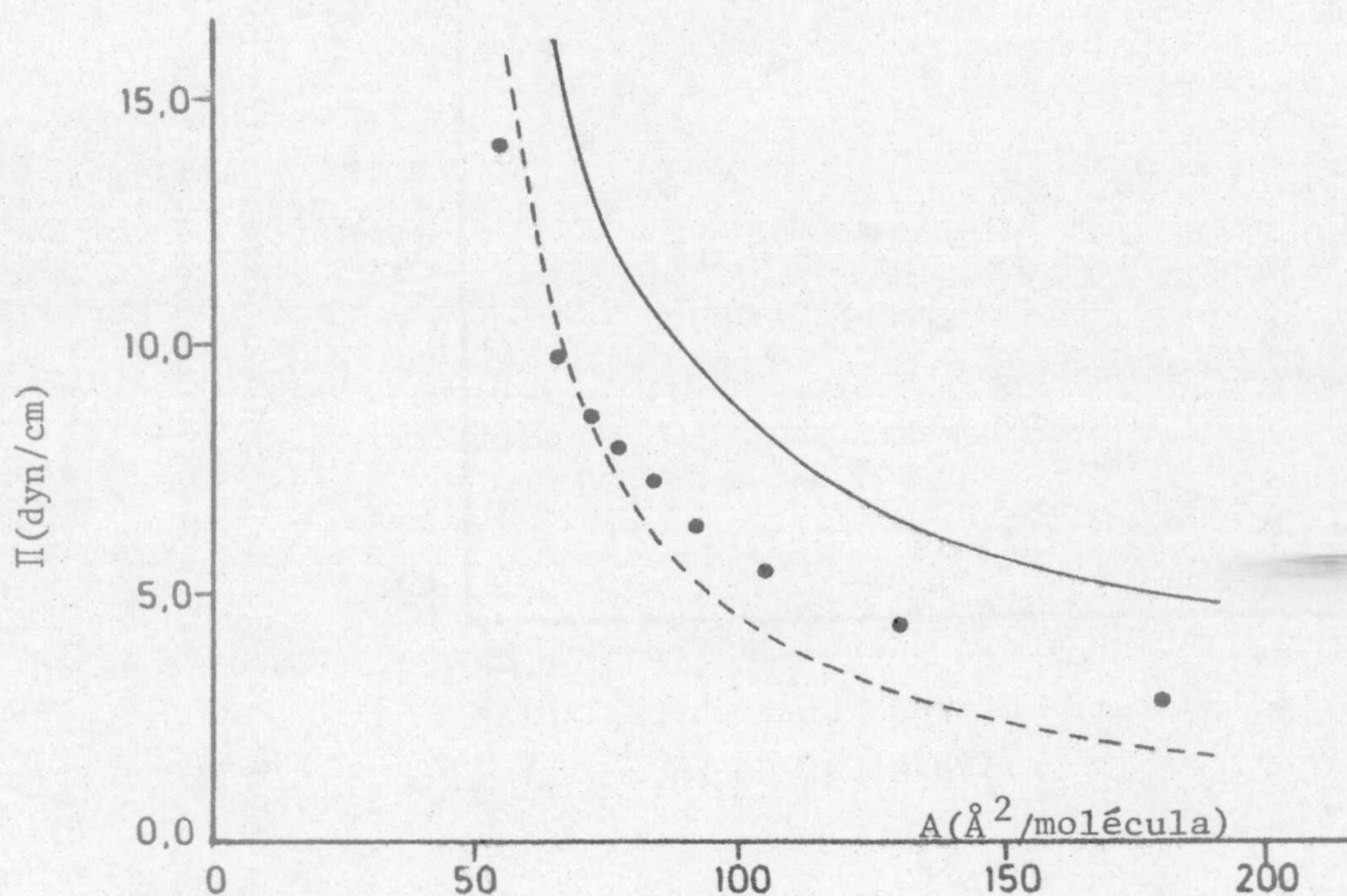


Figura VI.31. Variación de la presión superficial con el área molecular para el tetradecilsulfonato de sodio a 20 °C. ● valores experimentales; — ecuación de Davies; --- ecuación de Tajima.



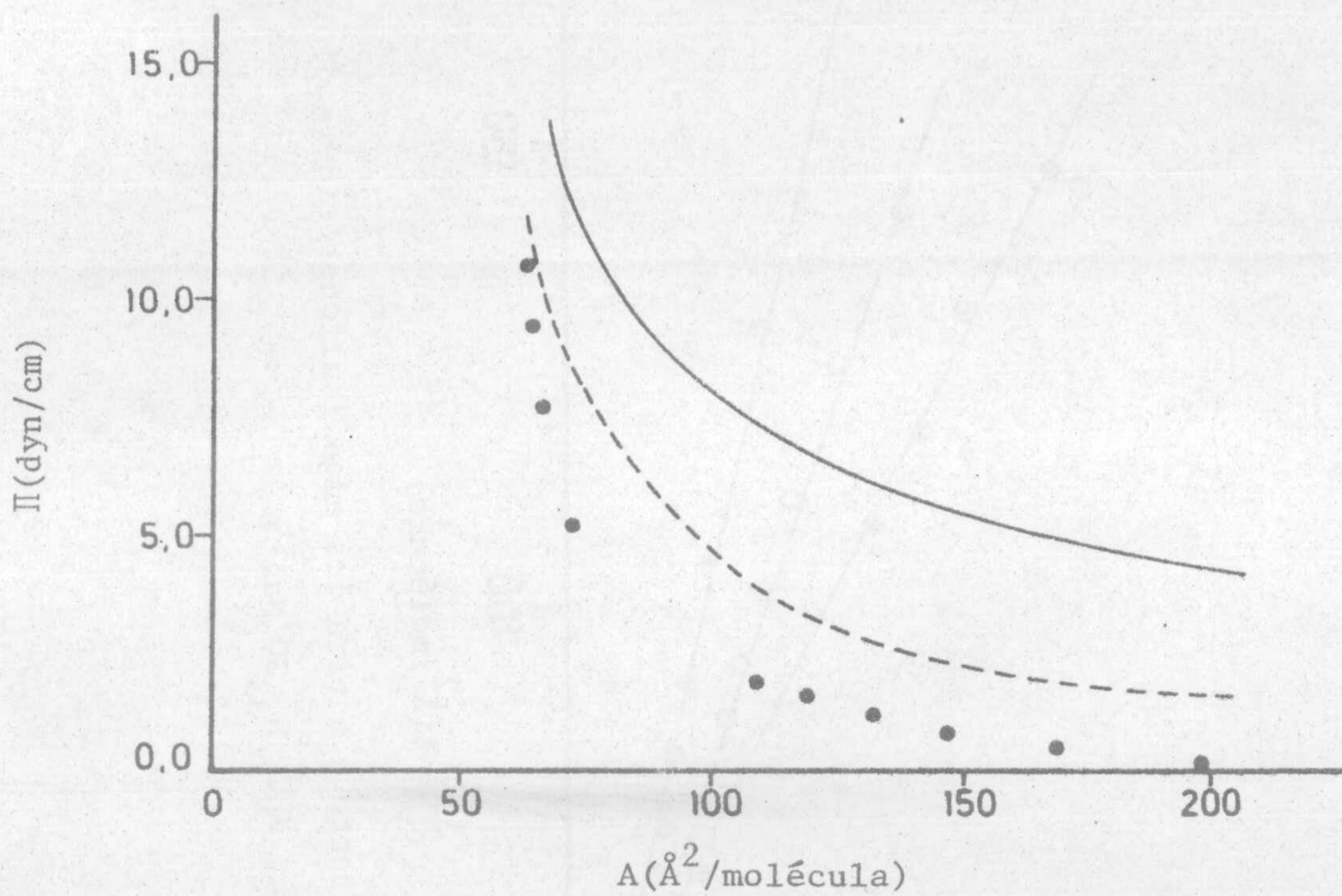


Figura VI.32. Variación de la presión superficial con el área molecular para el hexadecilsulfonato de sodio a 20 °C. ● valores experimentales; — ecuación de Davies; --- ecuación de Tajima.



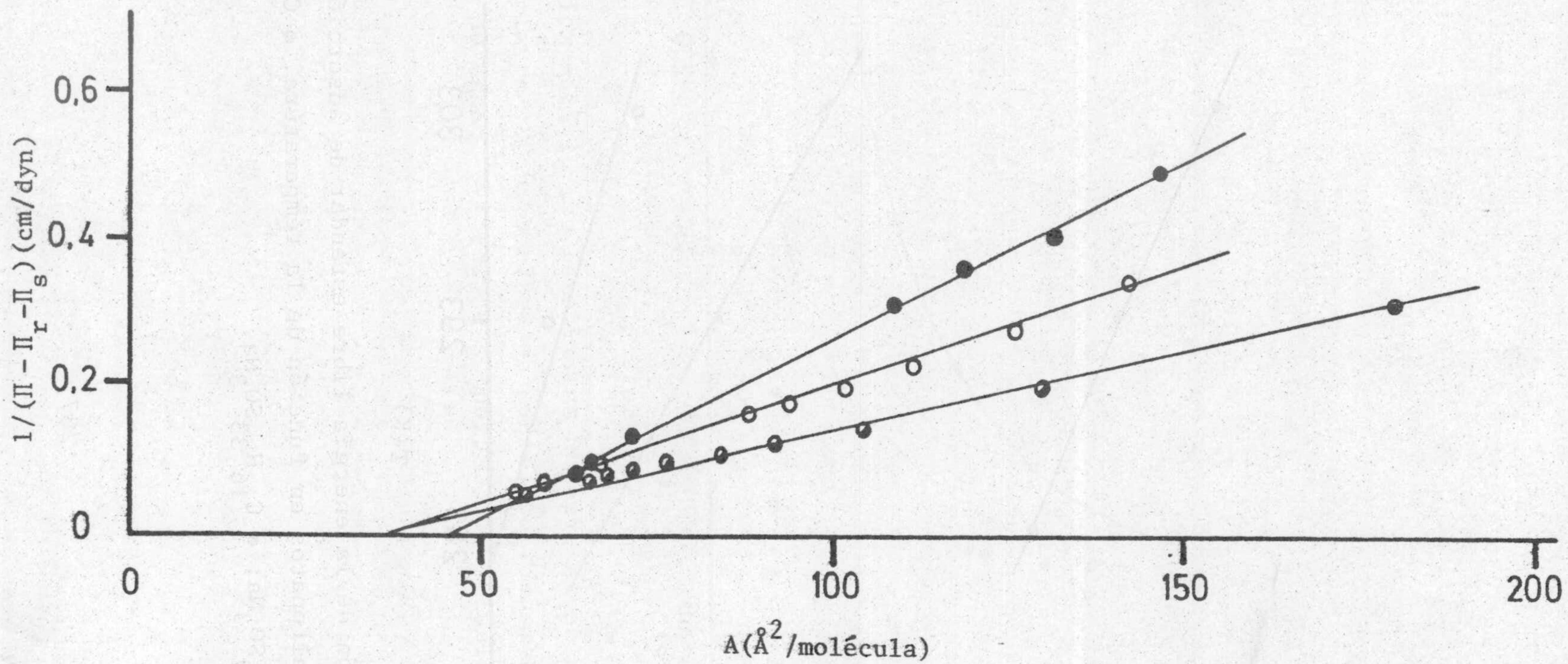


Figura VI.33. Variación de  $1/(\Pi - \Pi_r - \Pi_s)$  frente a  $A$  para los alquilsulfonatos de sodio. Temperatura, 20 °C;  
 $\circ$   $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ;  $\bullet$   $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ ;  $\bullet$   $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ .



al igual que en el caso de los cloruros de alquilamonio, que  $\Pi_r$  y  $\Pi_s$  vienen dados por las ecuaciones (6.38) y (6.39), respectivamente. Para los tres alquilsulfonatos, y en un amplio intervalo de valores del área molecular, se observa una muy buena dependencia lineal, obteniéndose para  $A_0$  valores comprendidos entre 35 y 46 Å<sup>2</sup>/molécula. Para todos los cálculos realizados en el presente estudio se ha tomado un valor límite del área de 35 Å<sup>2</sup>/molécula para estos compuestos.

#### VI. 3.2.1.3. Cálculo de la energía libre, entalpía y entropía estándar de adsorción

Haciendo uso de la ecuación (6.43), y a partir de las pendientes de las correspondientes isothermas de adsorción, se han obtenido los valores de la energía libre estándar de adsorción de los alquilsulfonatos a 10, 20 y 30 °C. En la figura VI.34, y a modo de ejemplo, se han representado las isothermas de adsorción a 20 °C para los tres colectores. En el intervalo de concentraciones estudiado, puede observarse una muy buena linealidad entre el cociente  $A_0/(A-A_0)$  y la concentración molar de alquilsulfonato, hecho que también tiene lugar para las isothermas de 10 y 30 °C.

En la figura VI.35 se representa la variación de la energía libre estándar de adsorción del dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato en función de la temperatura. En todos los casos se



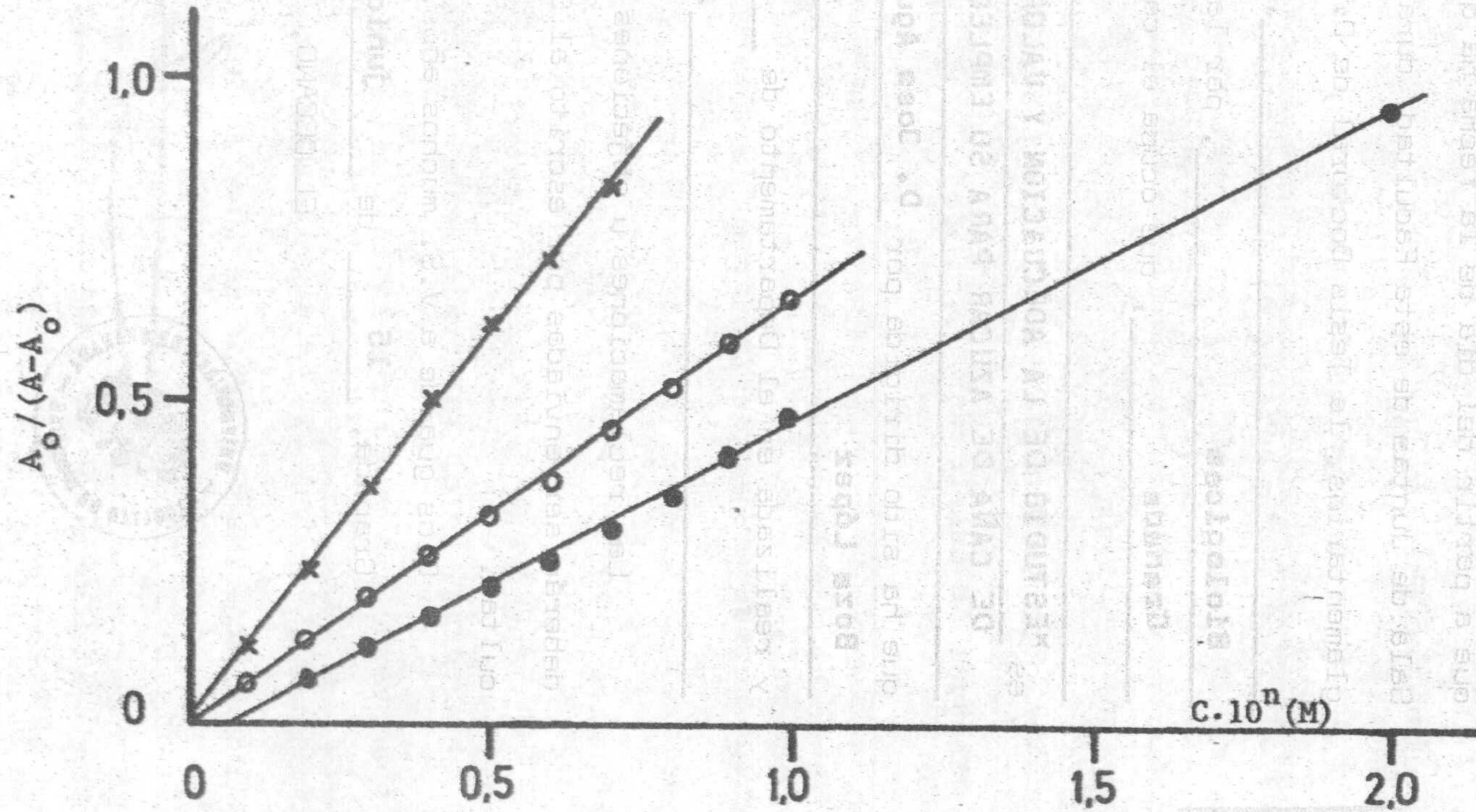


Figura VI.34. Variación de  $A_0 / (A - A_0)$  con la concentración de alquilsulfonato de sodio. Temperatura, 20°C;

o  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ,  $n=4$ ; x  $C_{14}H_{29}SO_3Na$ ,  $n=4$ ; •  $C_{16}H_{33}SO_3Na$ ,  $n=5$ .



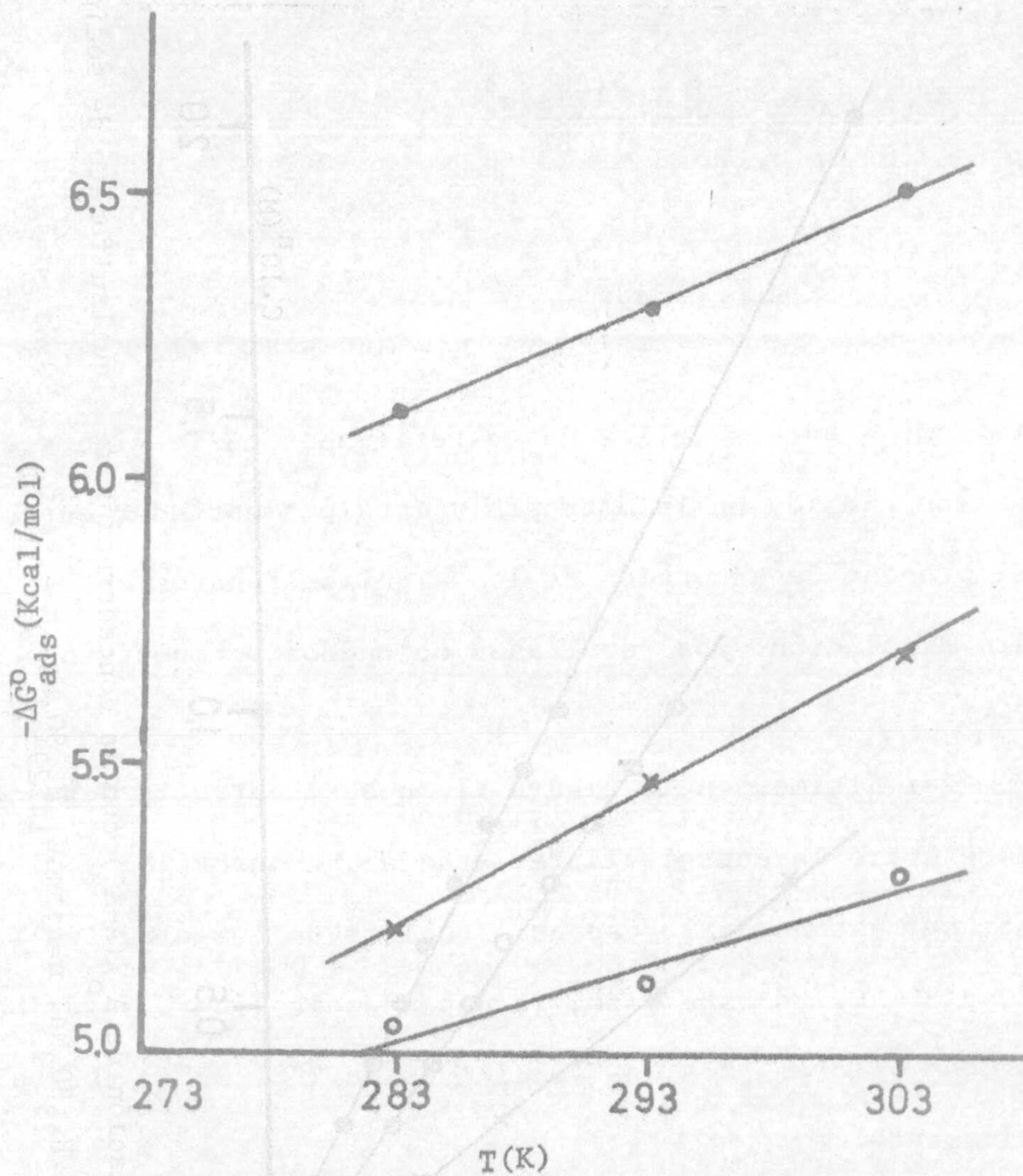


Figura VI.35. Variación de la energía libre estandar de adsorción de los alquilsulfonatos en función de la temperatura. o  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ; x  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ ; •  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ .



aprecia una clara dependencia lineal entre dichas variables.

Por otra parte, las expresiones termodinámicas:

$$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} = - \frac{\partial(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})}{\partial T} \quad (6.44)$$

$$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = \Delta G_{\text{ads}}^{\circ} + T \Delta S_{\text{ads}}^{\circ} \quad (6.45)$$

nos permiten, a partir de los datos reflejados en la figura VI.35, calcular los cambios en la entropía y entalpía estándar que acompañan al proceso de adsorción de los alquilsulfonatos en la interfase aire/disolución. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla VI-2.

Por último, en la figura VI.36 se muestra la dependencia que existe entre la energía libre estándar de adsorción y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica de los alquilsulfonatos, a 10, 20 y 30 °C. En este caso, la dependencia lineal no es buena, obteniéndose valores para las pendientes de 270, 295 y 302 cal/mol, respectivamente.



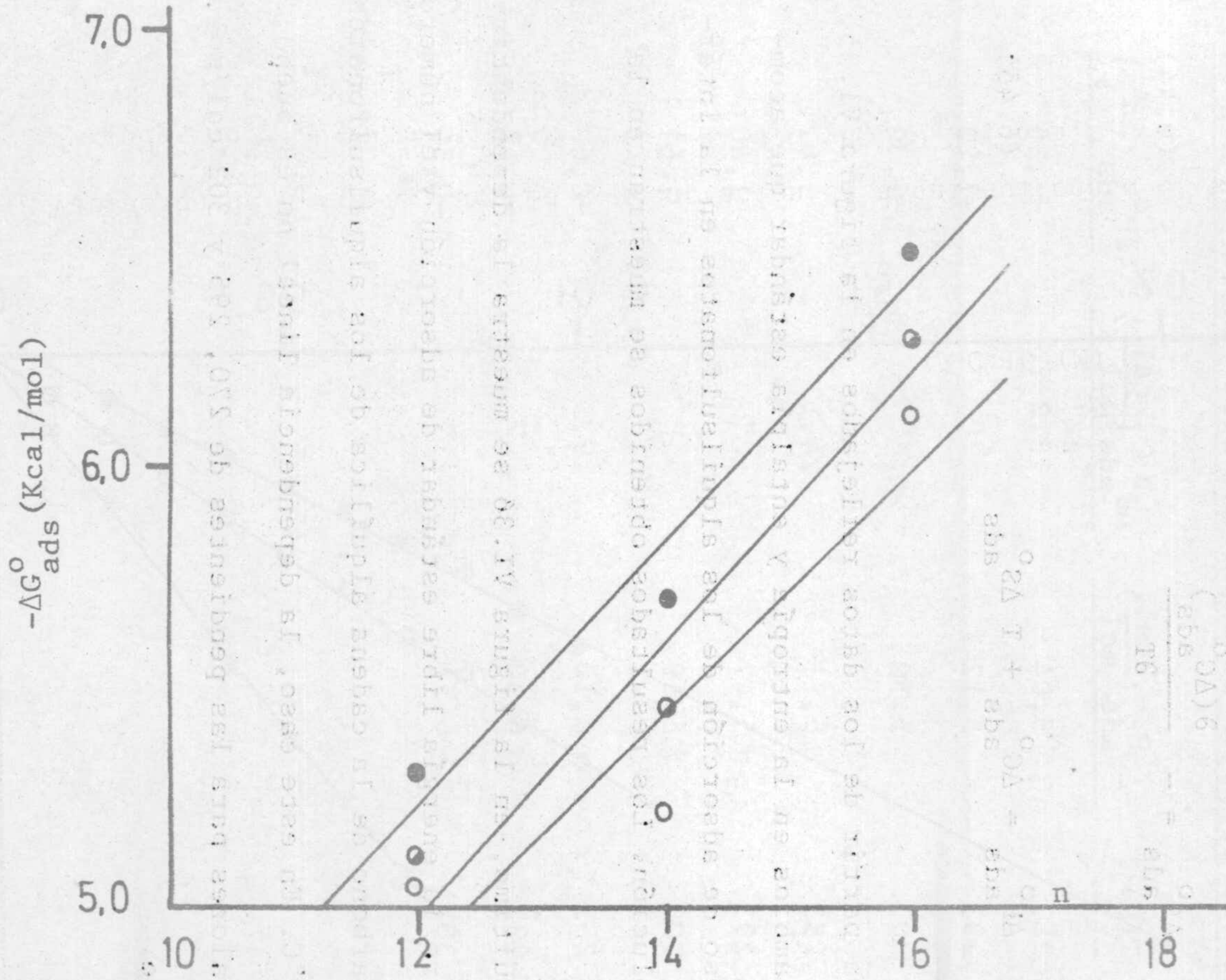


Figura VI.36. Dependencia de la energía libre estandar de adsorción con el número de átomos de carbono de la molécula de alquilsulfonato. ○ 10 °C; ◐ 20 °C; ● 30 °C.



**TABLA VI-2**

**Energía libre, entropía y entalpía estándar de adsorción de los alquilsulfonatos de sodio en la interfase aire/disolución acuosa**

Colector	T(K)	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kcal/mol)	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ (cal/mol K)	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ (kcal/mol)
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	283	5,04	13,2	-1,30
"	293	5,12	"	-1,25
"	303	5,30	"	-1,30
$C_{14}H_{29}SO_3Na$	283	5,21	24,1	1,61
"	293	5,47	"	1,60
"	303	5,69	"	1,61
$C_{16}H_{33}SO_3Na$	283	6,12	19,5	-0,60
"	293	6,30	"	-0,58
"	303	6,51	"	-0,59

En la figura VI.38 se muestra la variación de la tensión superficial con la temperatura para distintas concentraciones de sulfonato de sodio a  $pH=6,5 \pm 0,2$ , fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  M de  $CaCl_2$  y a la presión atmosférica. Similares resultados se reflejan en las figuras VI.39 y VI.40 para el tetradecil y hexadecilsulfonato, respectivamente. Como puede observarse, en todos los casos, la



#### VI. 3.2.2. *Influencia del pH de la disolución*

En la figura VI.37 se muestra la tensión superficial de la disoluciones acuosas de dodecil y hexadecilsulfonato de sodio a 25 °C y fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa, en función del pH inicial. Las concentraciones utilizadas han sido  $2 \cdot 10^{-5}$  y  $10^{-5}$  M para el colector de menor y mayor longitud de cadena, respectivamente. Como puede observarse, las curvas que muestran la variación de  $\gamma$  constan de dos zonas bien diferenciadas, una para  $\text{pH} > 4,5$ , en la que la tensión superficial se mantiene constante, y otra, para valores de pH por debajo de 4,5, donde se produce una progresiva disminución de  $\gamma$  a medida que nos desplazamos hacia la región más ácida. Esta disminución es bastante más brusca para el hexadecil que para el dodecilsulfonato.

#### VI. 3.2.3. *Influencia de la temperatura de la disolución*

En la figura VI.38 se muestra la variación de la tensión superficial con la temperatura para distintas concentraciones de dodecilsulfonato de sodio a  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ , fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa y a la presión atmosférica. Similares resultados se reflejan en las figuras VI.39 y VI.40 para el tetradecil y hexadecilsulfonato, respectivamente. Como puede observarse, en todos los casos, la



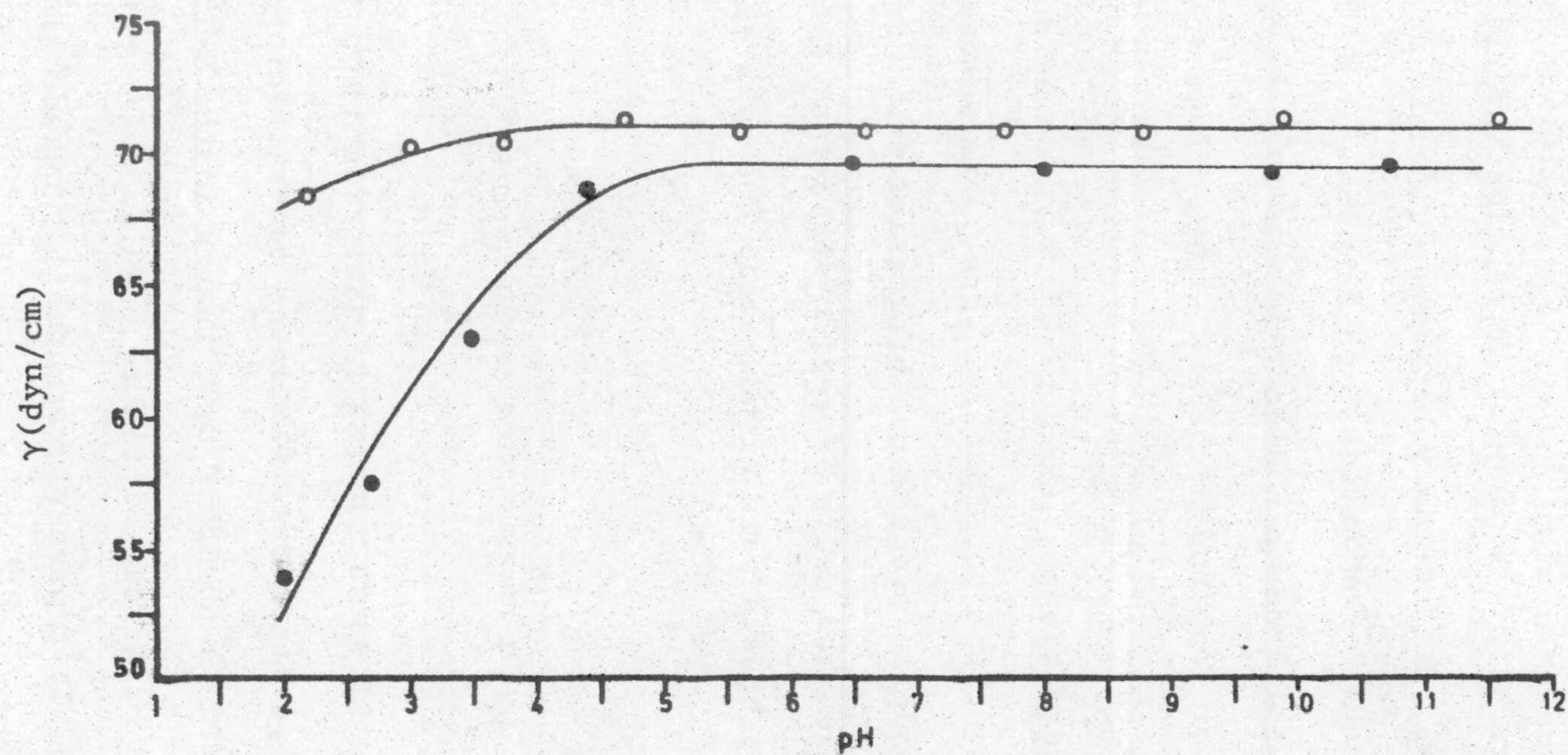


Figura VI.37. Tensión superficial de los alquilsulfonatos en función del pH inicial. Temperatura, 25°C; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; o  $2 \cdot 10^{-5}$  M  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ; ●  $10^{-5}$  M  $C_{16}H_{33}SO_3Na$ .



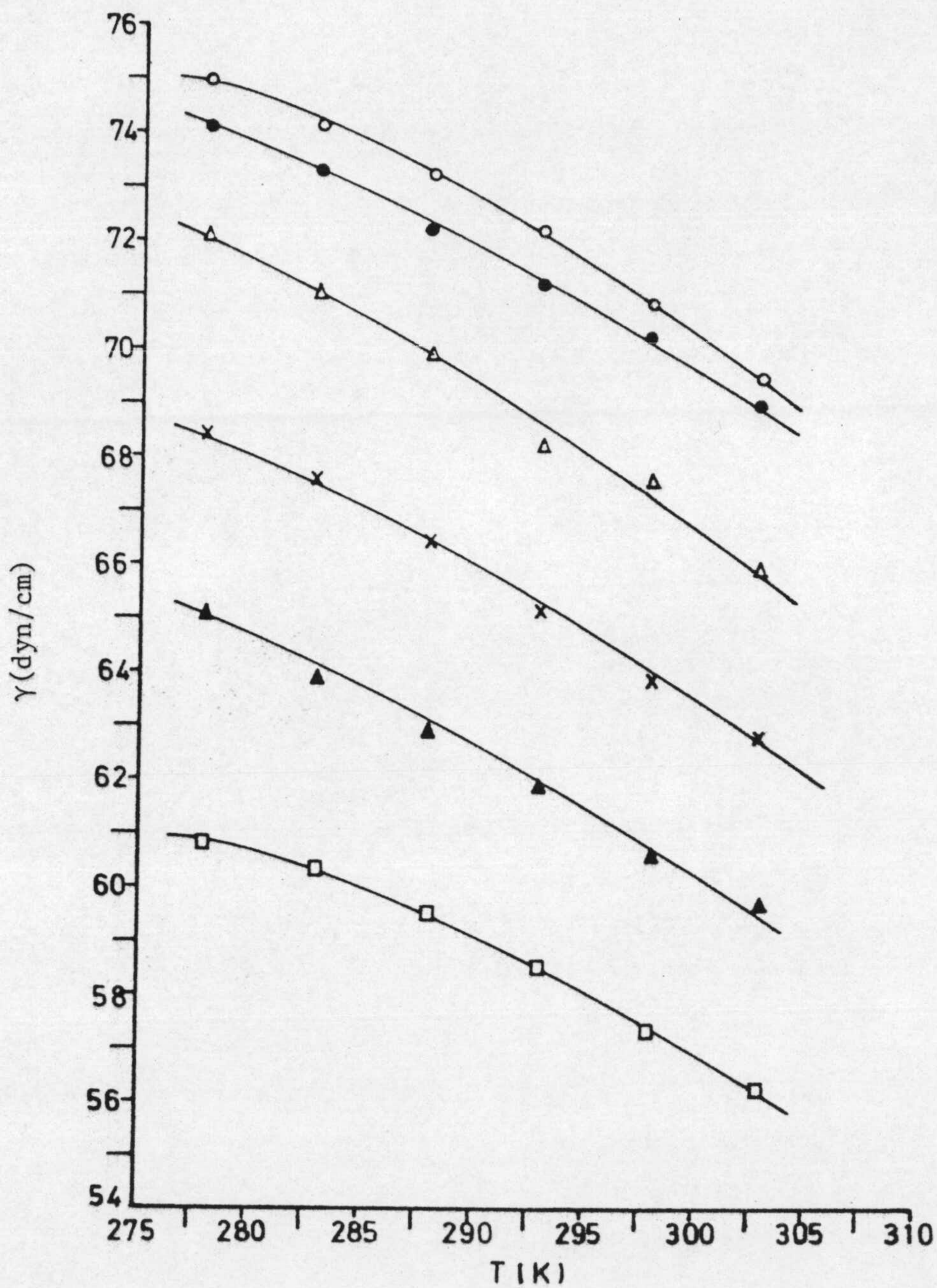


Figura VI.38. Variación de la tensión superficial con la temperatura para distintas concentraciones de dodecilsulfonato de sodio. pH =  $6,5 \pm 0,2$ ; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa;  $\circ$   $10^{-5}$  M;  $\bullet$   $5 \cdot 10^{-5}$  M;  $\Delta$   $10^{-4}$  M;  $\times$   $2 \cdot 10^{-4}$  M;  $\blacktriangle$   $3 \cdot 10^{-4}$  M;  $\square$   $5 \cdot 10^{-4}$  M.



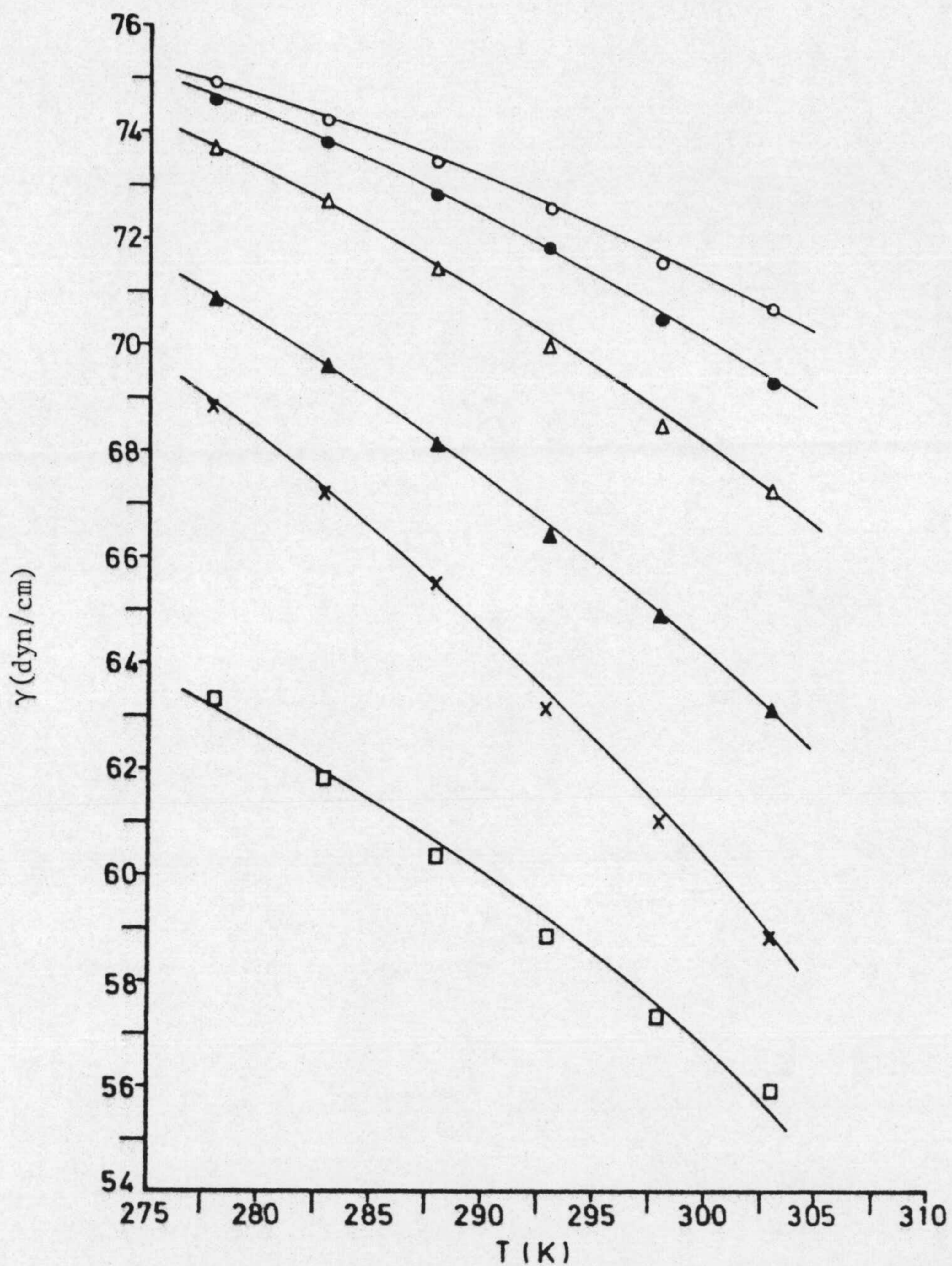


Figura VI.39. Variación de la tensión superficial con la temperatura para el tetradecilsulfonato de sodio.  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ ; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $\text{ClNa}$ ; o  $5 \cdot 10^{-6}$  M; ●  $10^{-5}$  M;  $\Delta$   $2 \cdot 10^{-5}$  M;  $\blacktriangle$   $5 \cdot 10^{-5}$  M; x  $10^{-4}$  M;  $\square$   $2 \cdot 10^{-4}$  M.



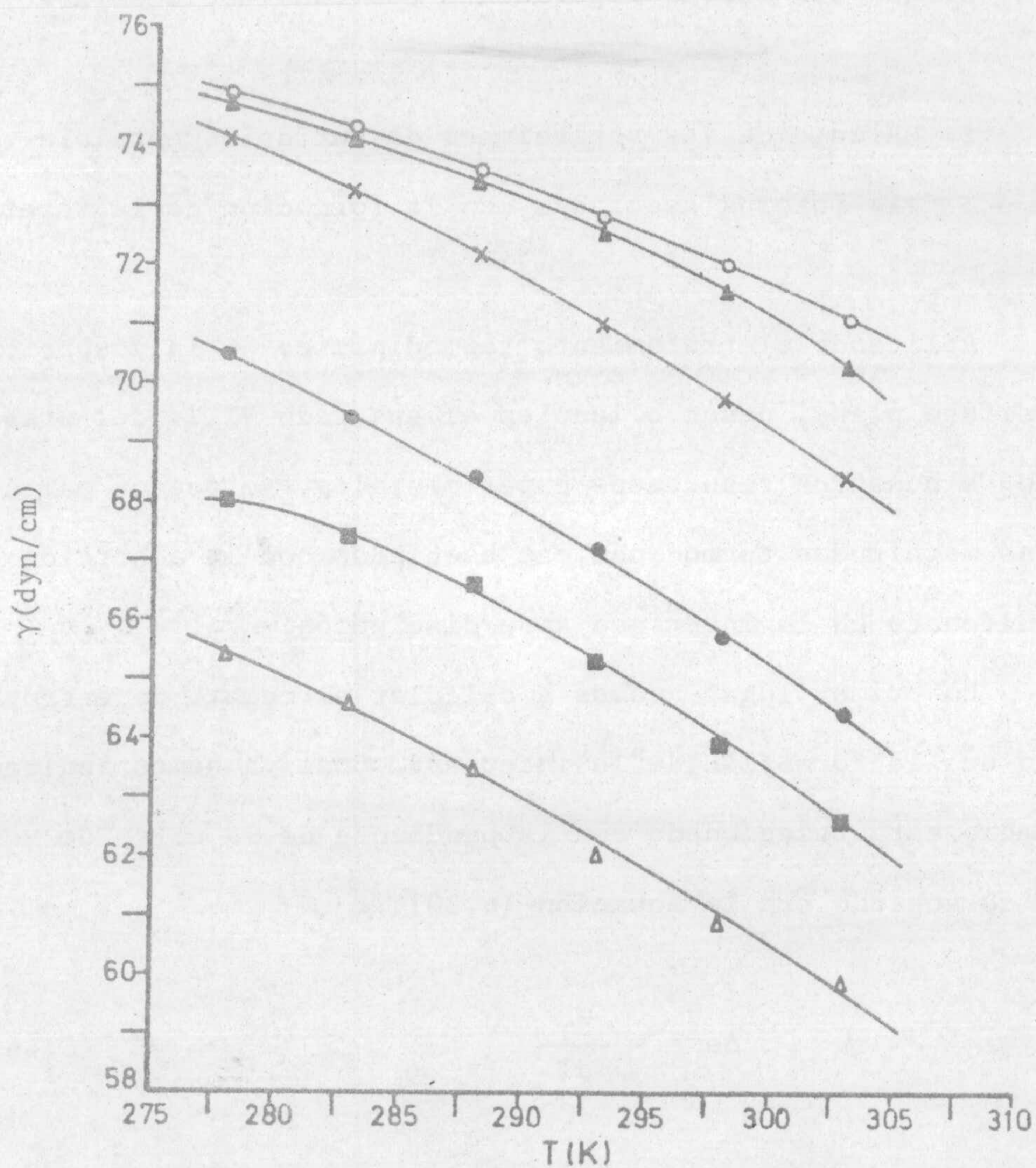


Figura VI.40. Variación de la tensión superficial con la temperatura para el hexadecilsulfonato de sodio,  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ ; fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $\text{ClNa}$ ;  $\circ$   $10^{-6}$  M;  $\blacktriangle$   $5 \cdot 10^{-6}$  M;  $\times$   $10^{-5}$  M;  $\bullet$   $2 \cdot 10^{-5}$  M;  $\blacksquare$   $3 \cdot 10^{-5}$  M;  $\triangle$   $5 \cdot 10^{-5}$  M.



mediante el método de mínimos cuadrados, donde  $\gamma$  y  $\Delta h$  son constantes.  
**tensión superficial disminuye gradualmente cuando aumenta la tem-**

Los valores numéricos de  $\Delta h$  para el decilil, tetradecil y hexadecilalifonato se han representado en las figuras VI.41 a VI.43.  
**peratura, siendo las curvas ligeramente convexas hacia arriba.**

VI. 3.2.3.1. **Cálculo de las variaciones de entropía, entalpía y ener-**

respectivamente, como una función de la concentración de colector y a tres temperaturas distintas, 10, 20 y 30 °C. Como se puede ob-  
**gía interna asociadas con la formación de la interfase**

servar, en todos los casos existe una dependencia lineal entre di-  
**servar, en todos los casos existe una dependencia lineal entre di-**

estas variables, encontrándose que los valores de  $\Delta h$  son positivos.  
**Aplicando el tratamiento termodinámico de la adsorción en**  
 en todo el intervalo de concentraciones ensayado y que aumentan  
**una interfase plana, desarrollado en el apartado VI.2. del presente**

cuando lo hacen éstas y la temperatura.  
**capítulo, a nuestros resultados experimentales, se pueden calcular**

La transferencia del ion alquilalifonato desde la disolución  
**todas las magnitudes termodinámicas asociadas con la adsorción de**  
 se traduce en un aumento de la entropía.  
**alquilalifonato en la interfase aire/disolución.**

Este efecto más notable en el caso del tetradecilalifonato.  
**En primer lugar, vamos a calcular el cambio de entropía**

Vamos ahora a evaluar los cambios de entalpía y energía in-  
**asociado con la formación de la interfase. Como ya hemos indicado,**

terza asociados a la formación de la interfase. De acuerdo con las  
**este cambio está relacionado con la pendiente de la curva de fren-**

estas magnitudes pueden calcularse median-  
**te a T, de acuerdo con la ecuación (6.30),**

de las expresiones:

$$\Delta s = - \frac{dy}{dT} \quad (6.46)$$

(6.48)

$$\Delta h = T \Delta s$$

donde suponemos, además, que la composición de la fase líquida es  
 constante. Los valores de  $-(dy/dT)$  se obtienen ajustando los datos  
 de  $\gamma$  frente a T (figs. VI.38-40) al polinomio:

En las figuras VI.40, y para el decilil, tetradecil y hexadecilalifonato, respectivamente, se representan los valo-  
 res numéricos de  $\Delta h$  y  $\Delta s$  como una función de la concentración de co-

$$\gamma = a_4 T^4 + \dots + a_1 T + a_0 \quad (6.47)$$



mediante el método de mínimos cuadrados, donde  $a_4 \dots a_1$  son constantes.

Los valores numéricos de  $\Delta s$  para el dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato se han representado en las figuras VI.41 a VI.43, respectivamente, como una función de la concentración de colector y a tres temperaturas distintas, 10, 20 y 30 °C. Como se puede observar, en todos los casos existe una dependencia lineal entre dichas variables, encontrándose que los valores de  $\Delta s$  son positivos en todo el intervalo de concentraciones ensayado, y que aumentan cuando lo hacen éstas y la temperatura.

La transferencia del ión alquilsulfonato desde la disolución acuosa hasta la superficie, se traduce en un aumento de la entropía, siendo este efecto más notable en el caso del tetradecilsulfonato.

Vamos ahora a evaluar los cambios de entalpía y energía interna asociados a la formación de la interfase. De acuerdo con las ecuaciones (6.22) y (6.31), estas magnitudes pueden calcularse mediante las expresiones:

$$\Delta h = T \Delta s \quad (6.48)$$

$$\Delta u = \gamma + T \Delta s \quad (6.49)$$

En las figuras VI.44 a VI.46, y para el dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato, respectivamente, se representan los valores numéricos de  $\Delta h$  y  $\Delta u$  como una función de la concentración de co-



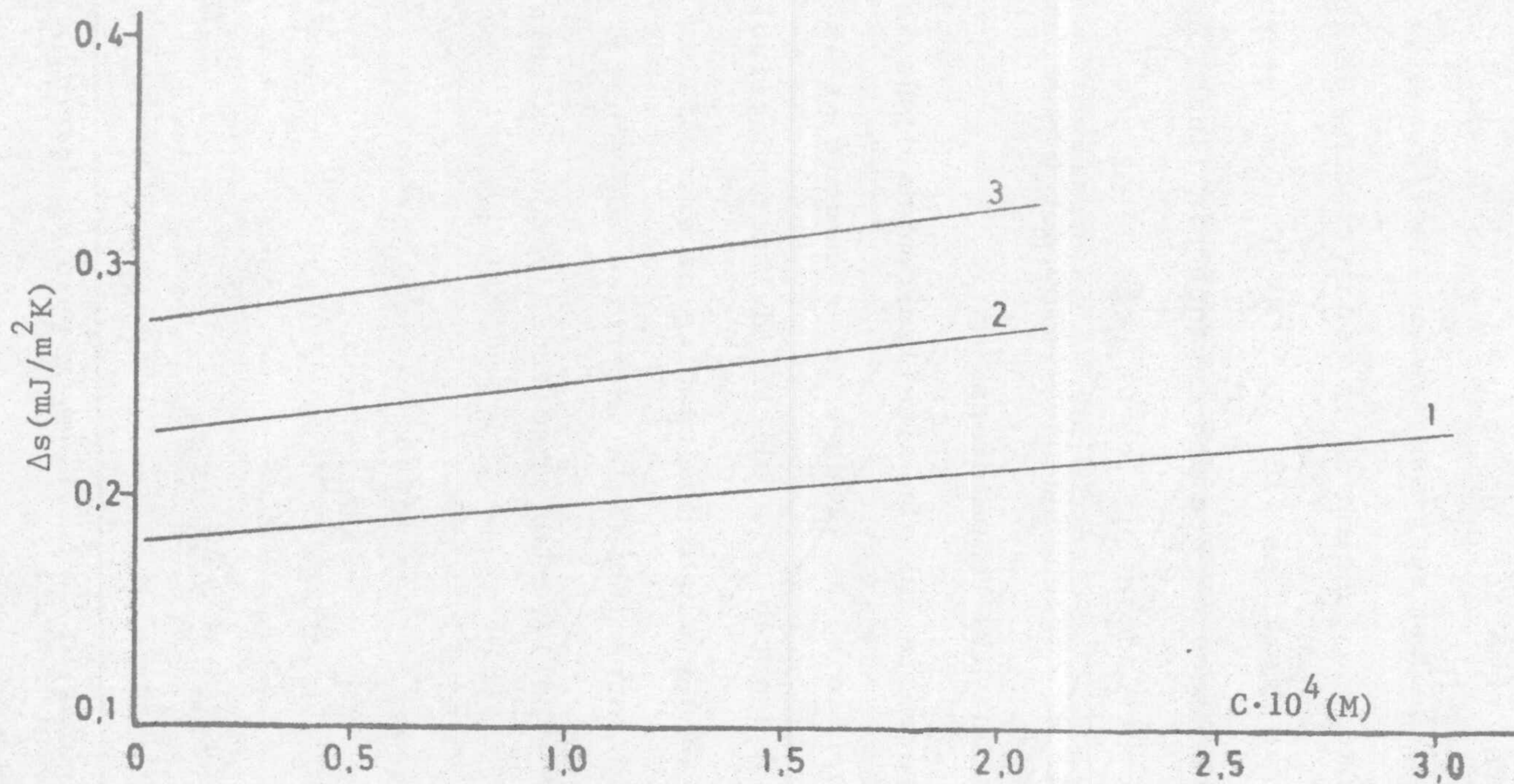


Figura VI.41. Variación de  $\Delta s$  con la concentración de dodecilsulfonato de sodio.  
1, 10 °C; 2, 20 °C; 3, 30 °C.



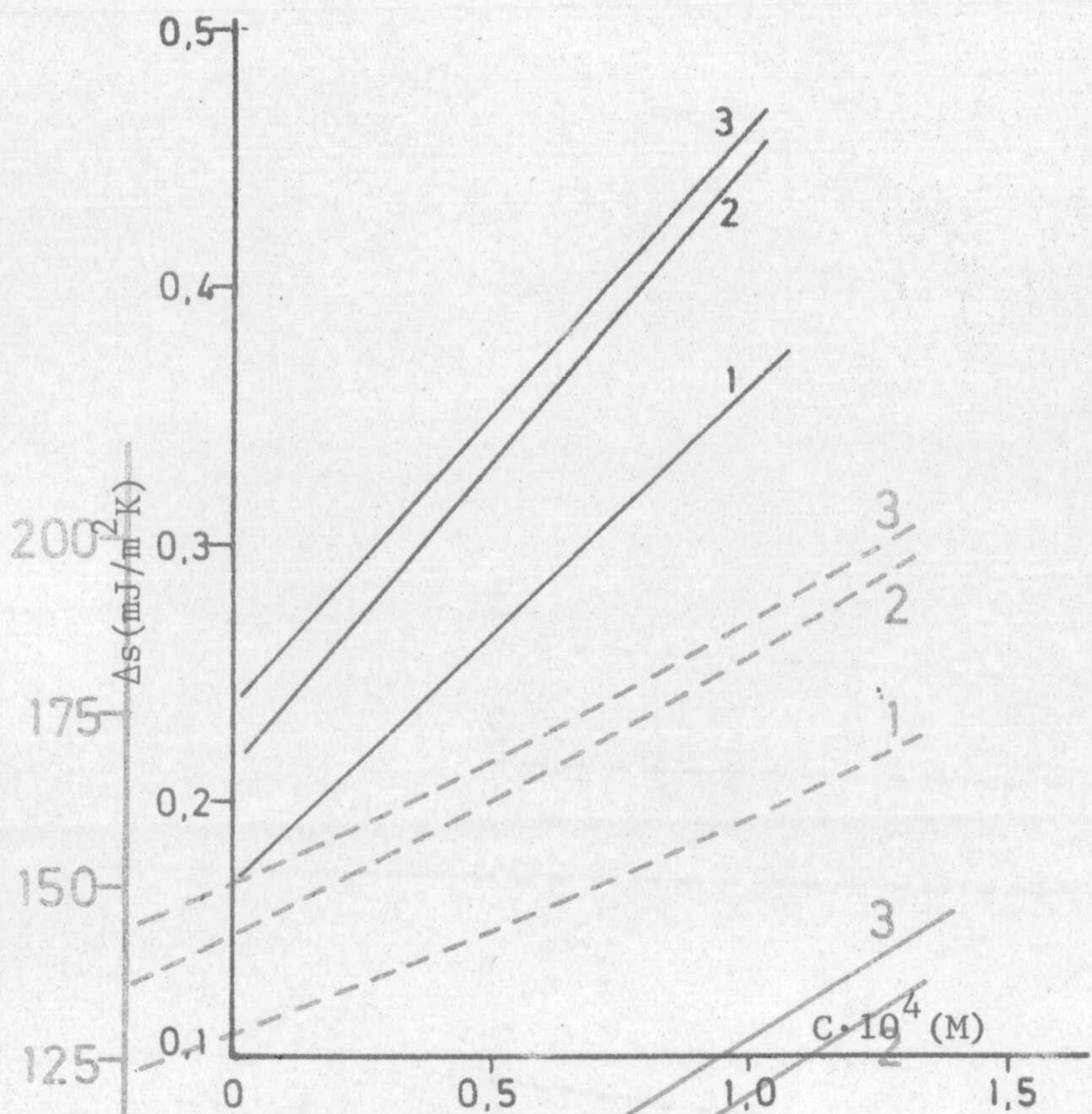


Figura VI.42. Variación de  $\Delta s$  con la concentración de tetradecilsulfonato de sodio. 1, 10 °C; 2, 20 °C; 3, 30 °C.

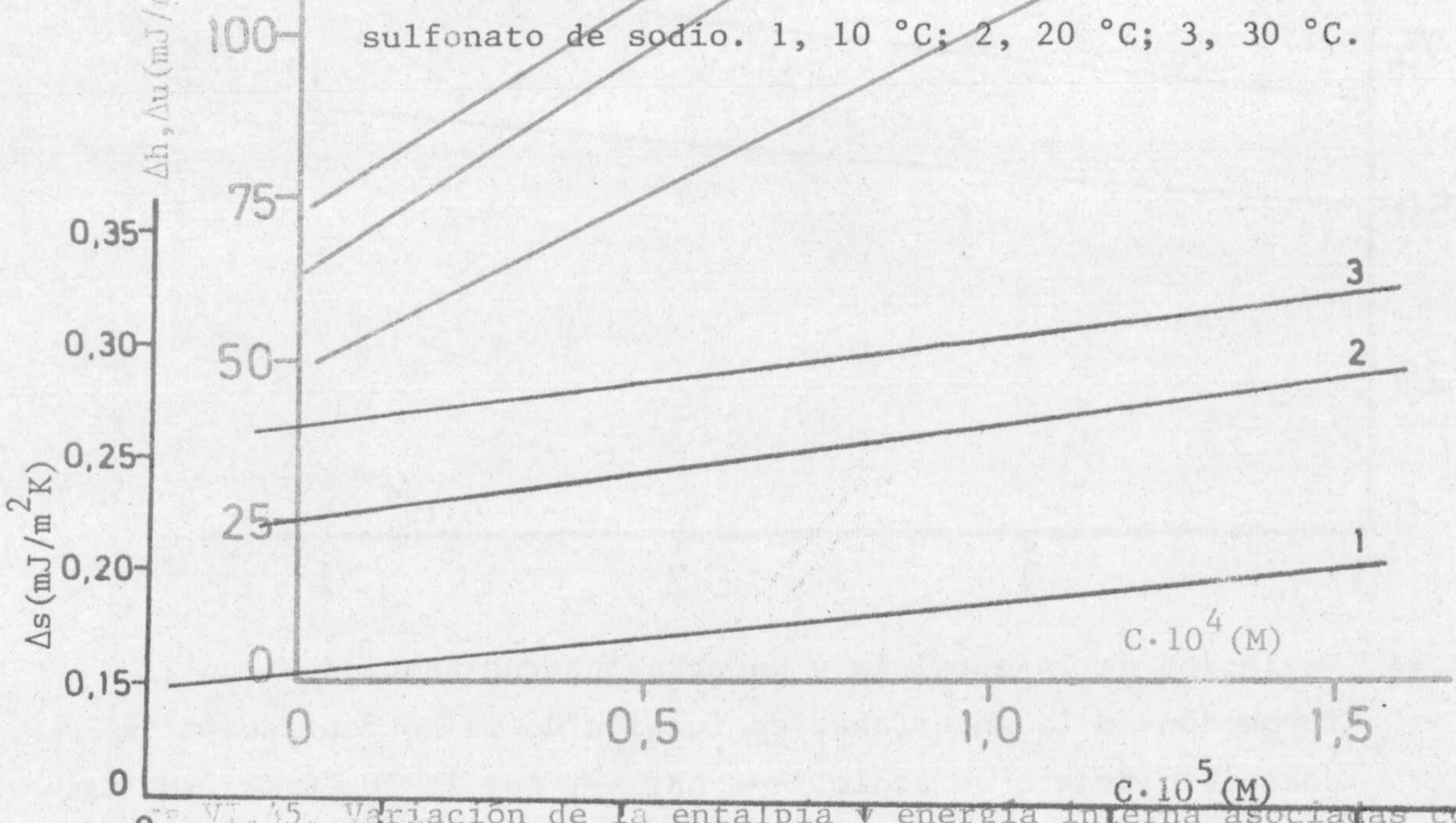


Figura VI.43. Variación de  $\Delta s$  con la concentración de hexadecilsulfonato de sodio. —  $\Delta h$ ; ---  $\Delta u$ ; 1, 10 °C; 2, 20 °C; 3, 30 °C.



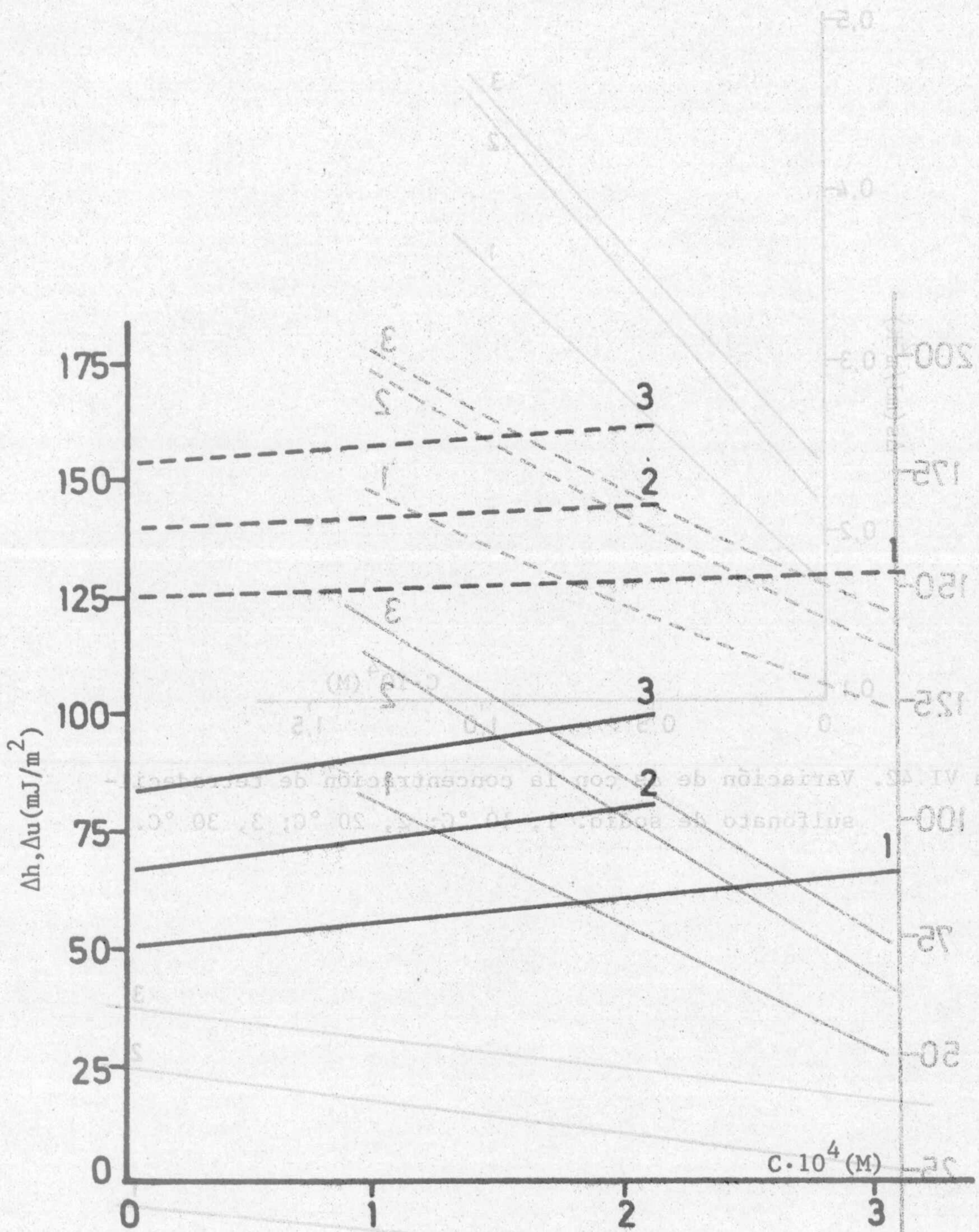


Figura VI.44. Variación de la entalpía y energía interna asociadas con la formación de la interfase, en función de la concentración de dodecilsulfonato de sodio. —  $\Delta h$ ; ---  $\Delta u$ ; 1, 10 °C; 2, 20 °C; 3, 30 °C.



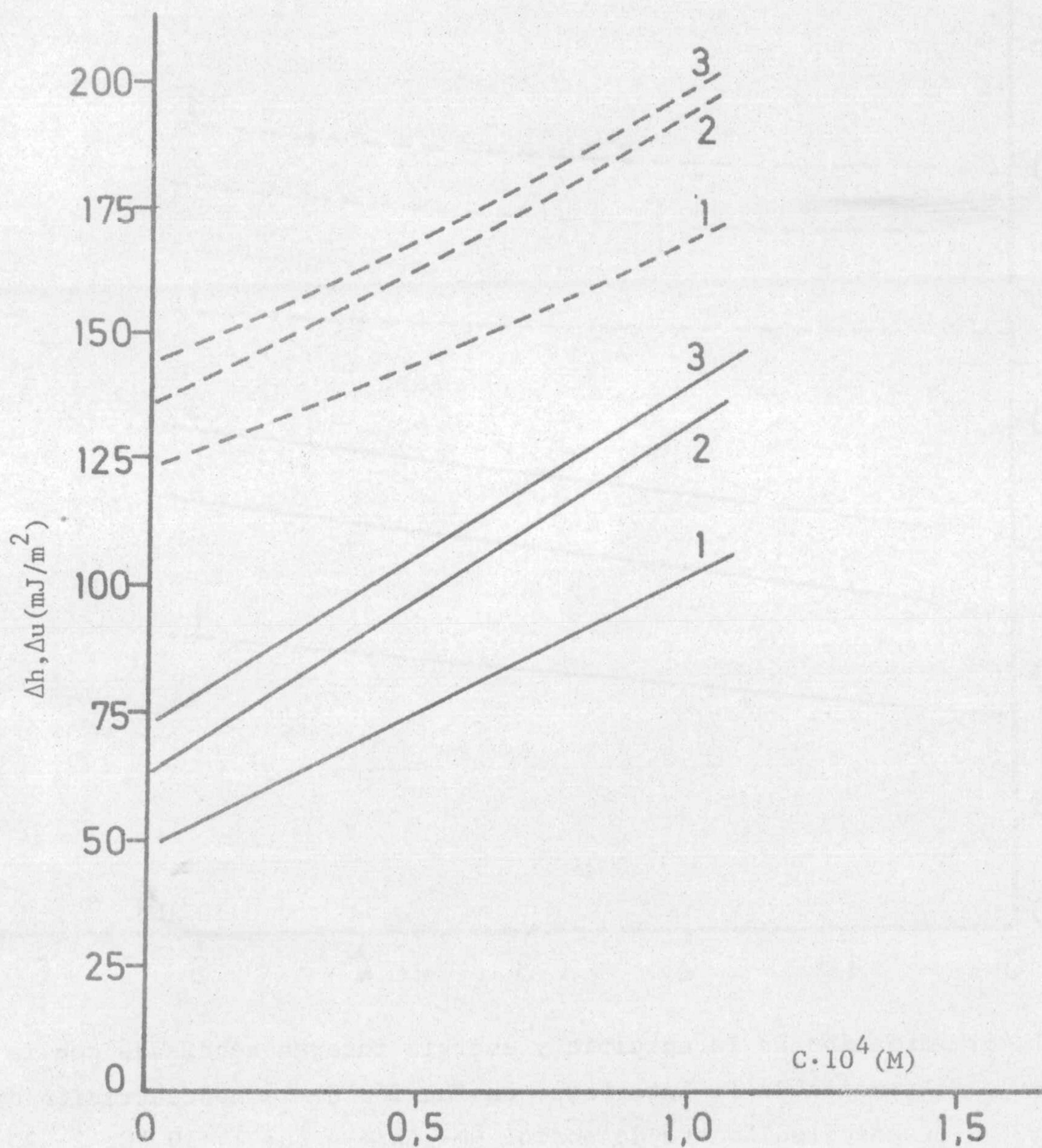


Figura VI.45. Variación de la entalpía y energía interna asociadas con la formación de la interfase, en función de la concentración de tetradecilsulfonato de sodio. —  $\Delta h$ ; ---  $\Delta u$ ; 1, 10 °C; 2, 20 °C; 3, 30 °C.



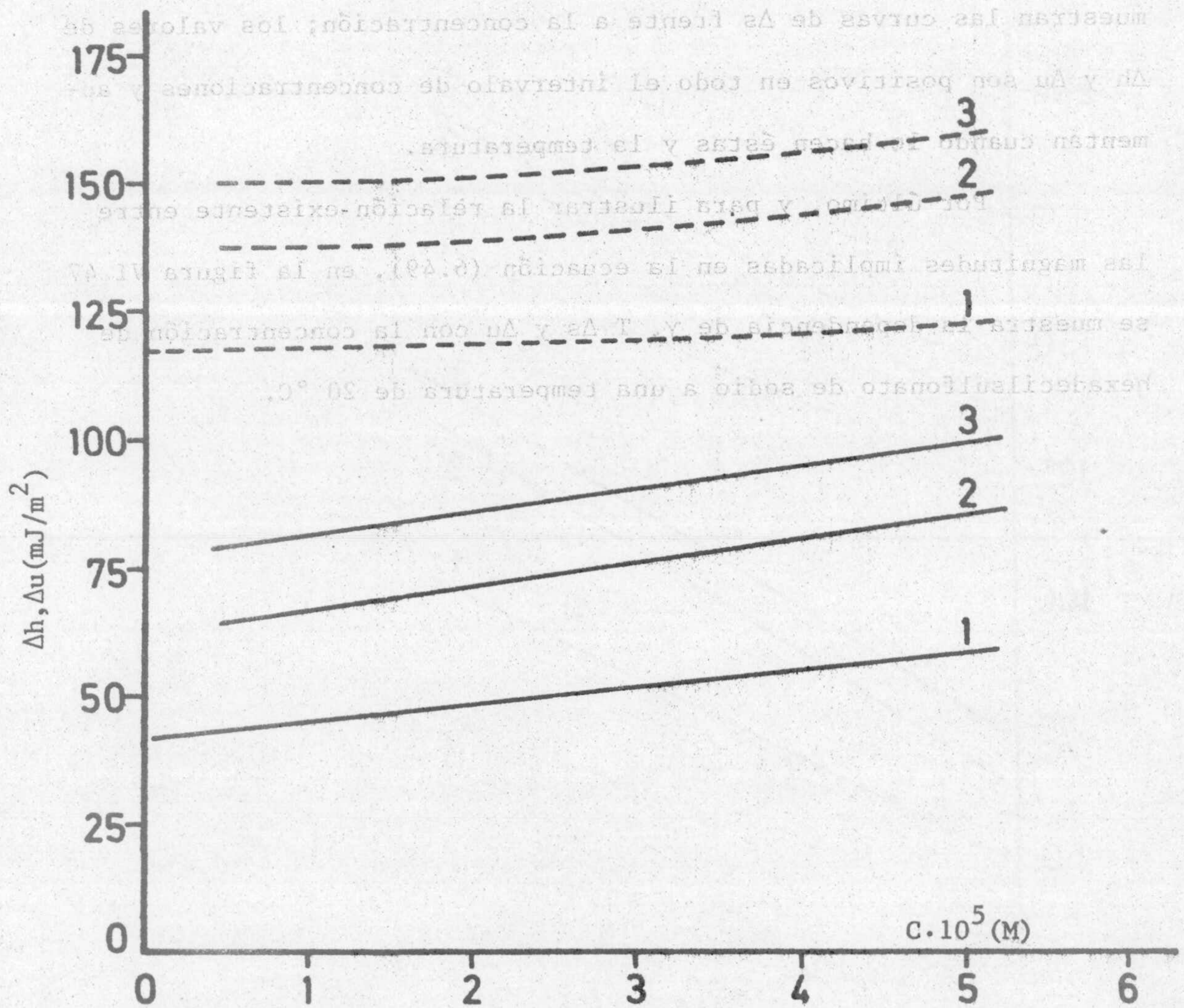


Figura VI.46. Variación de la entalpía y energía interna asociadas con la formación de la interfase, en función de la concentración de hexadecilsulfonato de sodio. —  $\Delta h$ ; ---  $\Delta u$ ; 1, 10 °C; 2, 20 °C; 3, 30 °C.



lector a tres temperaturas distintas, 10, 20 y 30 °C. Como puede observarse, el comportamiento es cualitativamente similar al que muestran las curvas de  $\Delta s$  frente a la concentración; los valores de  $\Delta h$  y  $\Delta u$  son positivos en todo el intervalo de concentraciones y aumentan cuando lo hacen éstas y la temperatura.

Por último, y para ilustrar la relación existente entre las magnitudes implicadas en la ecuación (6.49), en la figura VI.47 se muestra la dependencia de  $\gamma$ ,  $T \Delta s$  y  $\Delta u$  con la concentración de hexadecilsulfonato de sodio a una temperatura de 20 °C.



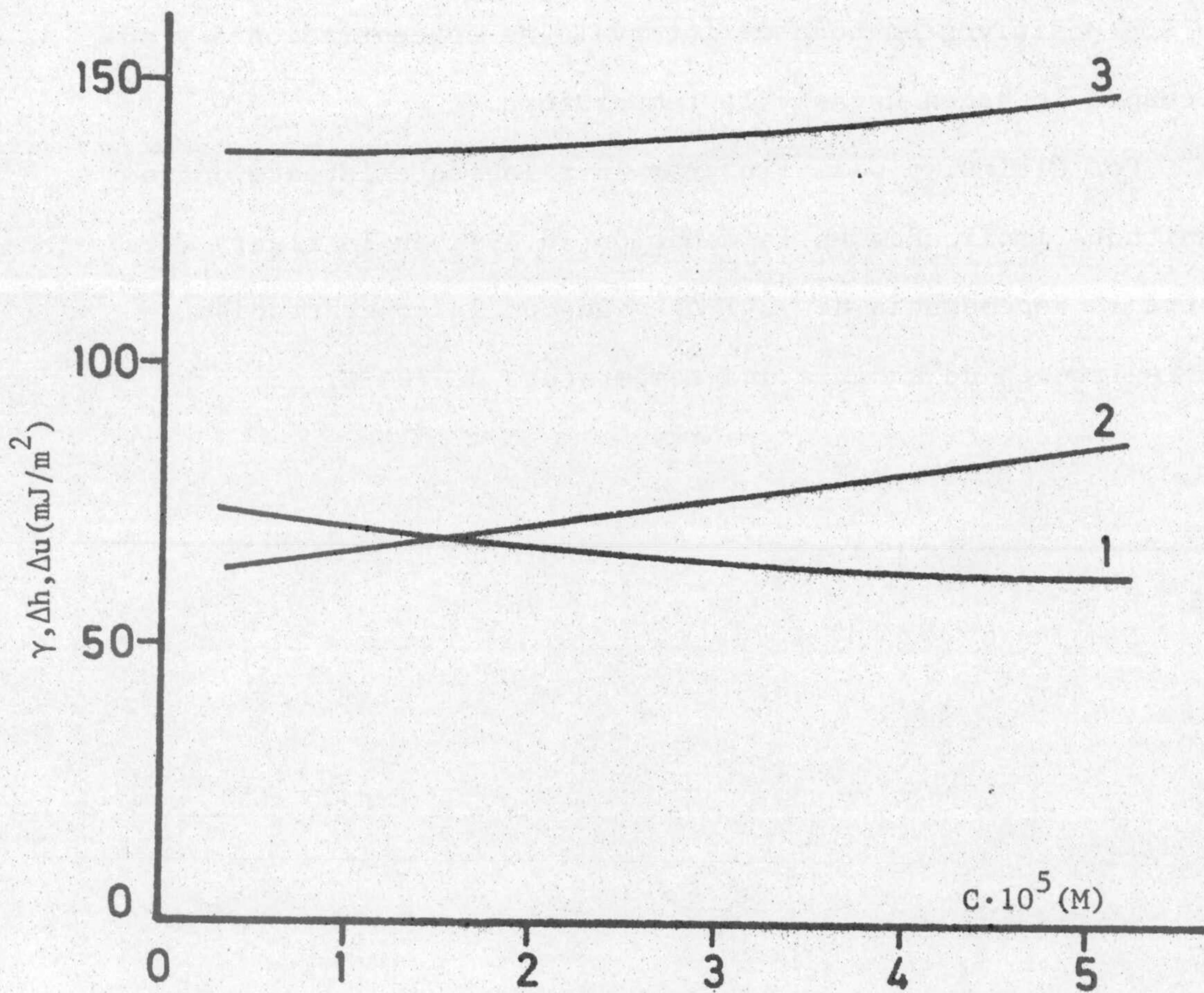


Figura VI.47. Variación de  $\gamma$ ,  $\Delta h$  y  $\Delta u$  con la concentración de hexadecil-sulfonato de sodio. Temperatura, 20°C; 1,  $\gamma$ ; 2,  $\Delta h$ ; 3,  $\Delta u$ .



#### VI. 4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Las medidas de tensión superficial de las disoluciones acuosas de los cloruros de alquilamonio (figs. VI.1,2) muestran una clara dependencia con la concentración y longitud de la cadena del colector, siendo esta dependencia más acusada a pH básico. Este comportamiento ha sido también detectado por Bleier y col (1977) empleando únicamente n-dodecilamina a pH 8,00 y 10,00.

En lo que respecta a los alquilsulfonatos de sodio, los valores de  $\gamma$  (figs. VI.16-20) varían con la concentración y la longitud de la cadena en forma idéntica a como lo hacen los cloruros de alquilamonio. Para los colectores de tipo aniónico se ha investigado, además, la influencia de la temperatura sobre  $\gamma$  y, como se puede observar en las figuras VI.16-18, existe una clara dependencia con dicha variable, produciéndose una disminución de la tensión superficial cuando aumenta la temperatura. En el intervalo de concentraciones utilizado en el presente estudio, este comportamiento se ha encontrado en numerosos sistemas, incluso en aquellos que implican adsorción en la interfase líquido/líquido (Motomura y col, 1978a y b; Ikenaga y col, 1980; Aratono y col, 1980).

Si se comparan los resultados obtenidos para los dos tipos de colectores, se puede ver que la disminución de la tensión superficial con la concentración es más acusada en el caso de los cloruros de alquilamonio que en el de los alquilsulfonatos de sodio. Por



otra parte, la regla de Traube se cumple bastante bien para los colectores de tipo catiónico, no siendo éste el caso para los surfactantes aniónicos.

Las isotermas de adsorción de los cloruros de alquilamonio en la interfase aire/disolución se presentan en las figuras VI.3,4 para los dos valores de pH ensayados, respectivamente. A un pH dado, la cantidad adsorbida aumenta cuando lo hace la longitud de la cadena y la concentración de surfactante, mientras que el aumento en el pH produce un incremento apreciable en la densidad de adsorción. Este último resultado pone de manifiesto que las especies neutras, existentes aproximadamente en un 50% a estos valores de pH (en torno al pH 10,5; Smith, 1973), podrían ser las responsables de la gran actividad superficial encontrada (Perea y col, 1980). En este sentido, cabría pensar en la existencia, anteriormente apuntada, de complejos "ionomoleculares" que se adsorberían en la interfase aire/disolución provocando un notable incremento en el valor de  $\Gamma$ , mecanismo que ha sido propuesto por Somasundaran (1976) para la interfase sólido/líquido.

Aunque las isotermas de adsorción de las alquilaminas mostradas en las figuras VI.3,4 parecen ser a priori del tipo Langmuir, al representar  $1/\Gamma$  frente a  $1/C$  (representación no mostrada en el presente trabajo) no se obtiene una dependencia lineal. Por esta ra-



zón ensayamos una ecuación del tipo Freundlich:

$$\log C = K_0 \log \Pi + K_1 \quad (6.50)$$

donde  $K_0$  y  $K_1$  son constantes. El ajuste de nuestros datos experimentales a tal tipo de ecuación nos permitió comprobar que la isoterma de Freundlich describe mejor la adsorción que la de Langmuir, excepto en el caso del cloruro de tetradecilamonio, para el que ocurre lo contrario. Ozeki y col (1978), en el estudio de la adsorción de dodecildimetilamonio en la interfase aire/disolución han obtenido, igualmente, desviaciones respecto del modo de adsorción de tipo Langmuir, tanto mayores cuanto menor era la concentración de ClNa en disolución.

Los resultados obtenidos para los alquilsulfonatos de sodio se presentan en las figuras VI.21-24; para este tipo de colectores se puede ver que la dependencia de  $\Gamma$  con la concentración y la longitud de la cadena es similar a la que se produce en el caso de los colectores catiónicos. Únicamente para el dodecilsulfonato se alcanza un valor de saturación que está en torno a  $3 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, dependiendo de la temperatura, valor que puede compararse con el de  $3,19 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, obtenido por Tajima y col (1970) para la adsorción de dodecilsulfato de sodio en la misma interfase, a 25 °C y en



ausencia de ClNa.

A la vista de las isotermas mostradas en las figuras VI.21-23, se puede afirmar que debe existir un diferente mecanismo de adsorción, dependiendo de la concentración de equilibrio que se considere. En efecto, un aumento de la temperatura provocaría una mayor ruptura de la estructura ordenada que el agua tiene alrededor de la cadena hidrocarbonada, así como una desolvatación de la cabeza polar de la molécula de surfactante. Cuando la concentración es pequeña, el aumento de la temperatura favorecería la adsorción, ya que se producirán más "sitios" válidos para que dicho proceso tenga lugar; sin embargo, cuando la densidad de adsorción en la interfase es notable, el aumento de temperatura provocaría una disminución de la adsorción debido a que el término de repulsión electrostática entre las moléculas de colector se vería incrementado al disminuir el grado de solvatación de estas especies adsorbidas.

El hecho de que en la bibliografía no aparezca un comportamiento de este tipo, pensamos que puede deberse a que la mayoría de los investigadores han realizado los experimentos de adsorción en una zona de concentraciones de equilibrio mayores a las utilizadas en el presente trabajo.

En este sentido, y para la adsorción de tetradecanol, dodecilsulfato de sodio y cloruro de dodecílamonio en la interfase hexano/agua, se han presentado resultados en los que la densidad de



adsorción,  $\Gamma$ , aumenta cuando la temperatura disminuye, para concentraciones mayores de  $10^{-4}$  M (Motomura y col, 1978a y b; Aratono y col, 1980).

Matijevic y Pethica (1958), en el estudio de la interfase aire/disolución acuosa de alquilsulfato, han mostrado que el calor integral de adsorción disminuye con la temperatura en el intervalo de áreas moleculares pequeñas (concentraciones altas), mientras que aumenta en el de áreas grandes ( $A > 100 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ ) (concentraciones bajas). Debido a que las propiedades de los alquilsulfatos y sulfonatos son parecidas, un comportamiento similar al encontrado por los autores anteriormente citados podría darse en la interfase aire/disolución de alquilsulfonato, lo que justificaría, igualmente, el cambio en el mecanismo de adsorción observado en el presente estudio.

En el caso de los colectores aniónicos, los resultados obtenidos, como se puede ver en la figura VI.25 para una temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , se ajustan bastante bien a la isoterma de Langmuir, a diferencia de lo que sucedía para los surfactantes catiónicos. Una descripción igualmente satisfactoria se obtiene para las temperaturas de  $10$  y  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Si se comparan las isotermas de adsorción de los colectores de igual longitud de cadena pero distinto carácter iónico, se puede observar que, prácticamente en todo el intervalo de concen-



traciones, las densidades de adsorción,  $\Gamma$ , en el caso de los cloruros de alquilamonio son mayores que en el de los alquilsulfonatos de sodio, siendo esta diferencia más notable para el surfactante con 14 átomos de carbono en la molécula.

Para ambos tipos de colectores, y a pH neutro, la estructura de la interfase aire/disolución puede asimilarse a la de una monocapa cargada, debido a la adsorción del ión surfactante ( $\text{RSO}_3^-$ ;  $\text{RNH}_3^+$ ), y a una doble capa difusa donde predominan los correspondientes contraiones ( $\text{Na}^+$ ;  $\text{Cl}^-$ ). Debido a la repulsión electrostática del ión surfactante, teóricamente se supone que la adsorción de iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  en las interfases aire/alquilsulfonato y aire/alquilamonio, respectivamente, debe producirse en una cantidad despreciable (Matijevic y Pethica, 1958). Este hecho ha sido, en efecto, constatado desde un punto de vista experimental por Tajima (1971), en la interfase aire/disolución acuosa de dodecilsulfato, y Ozeki y col (1978), en el sistema aire/disolución acuosa de cloruro de dodecildimetilamonio. En cualquier caso, la adsorción del coión está relacionada con su hidrofobicidad relativa al ión surfactante y con la posible interacción entre ambos.

La relación experimental entre la presión superficial,  $\Pi$ , y el área molecular,  $A$ , para los cloruros de alquilamonio, se mues-



tra en las figuras VI.5,6. Como se puede ver, para casi todo el intervalo de valores de A, la monocapa está tanto más comprimida cuanto mayor es la longitud de la cadena.

Según Betts y Pethica (1960), la no idealidad de la capa adsorbida se debe principalmente a la repulsión electrostática entre las moléculas de surfactante. Igualmente, Ozeki y col (1978), a partir de medidas realizadas a diferentes concentraciones de ClNa, han demostrado que la adsorción de agentes tensioactivos en la interfase aire/disolución, está condicionada por efectos de tipo electrostático. Este hecho justificaría la expansión que se produce en la monocapa de alquilamonio adsorbido cuando se pasa de pH 6,5 a 10,0. En efecto, la existencia a pH básico de una gran proporción de moléculas neutras de alquilamina provocaría una disminución en la repulsión electrostática de los iones  $R-NH_3^+$ , con lo que el carácter de la película adsorbida estaría más próximo a la idealidad, es decir, ausencia de interacciones entre las moléculas de la monocapa.

Para el caso de los alquilsulfonatos de sodio, los resultados experimentales obtenidos quedan reflejados en las figuras VI.26-29. Como puede verse, para este colector no existe una variación regular de la expansión de la monocapa con la longitud de la cadena, como sucede para el surfactante catiónico.



En lo que respecta a la influencia de la temperatura, puede observarse que una disminución de dicha variable provoca la compresión de la monocapa para valores de  $A$  pequeños, mientras que prácticamente la presión superficial no varía con la temperatura para áreas mayores de aproximadamente  $150 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ . Esta misma dependencia se ha obtenido por otros investigadores en la adsorción de surfactantes, tanto en la interfase aire/disolución (Matijevic y Pethica, 1958), como en la interfase hexano/agua (Motomura y col, 1978 a y b; Aratono y col, 1980).

Si se comparan las curvas experimentales presión superficial-área para los dos tipos de colectores empleados, se puede ver que únicamente en el caso del surfactante de 14 átomos de carbono en la cadena se produce una notable diferencia entre ellas, estando bastante más comprimida la monocapa correspondiente al cloruro de tetradecilamonio. De acuerdo con Haydon y Taylor (1962), este comportamiento evidencia la existencia de un apareamiento iónico o interacción específica del colector. En este sentido, Aratono y col(1980), en el estudio de la adsorción de surfactantes en la interfase hexano/agua, han encontrado que las monocapas formadas están más comprimidas en el caso del cloruro de dodecilamonio que en el del dodecilsulfato de sodio.

En las figuras VI.7-11 y VI.30-32 se han comparado los resultados experimentales de la presión superficial con los predichos



por las ecuaciones de Davies y Tajima para los cloruros de alquilamónio y alquilsulfonatos, respectivamente. En todos los casos, la dependencia experimental  $\Pi$  vs.  $A$  muestra una película más comprimida que la que predice la ecuación de Davies. Igualmente, y salvo para el cloruro de decilamónio a valores de  $A < 200 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ , la ecuación propuesta por Tajima es bastante más adecuada que la de Davies para predecir las presiones superficiales. La gran desviación de esta última, especialmente en la región de valores grandes del área molecular, puede achacarse a la insuficiente contribución de  $\Pi_s$  a la presión superficial total. Este hecho viene a confirmar que en nuestros sistemas, la interacción entre las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas adsorbidas comienza a valores altos de  $A$ , en contraste con lo que sucede en la interfase petróleo/agua (Haydon y Taylor, 1960a).

Por otra parte, Chatteraj y Chatterjee (1966) han propuesto una ecuación para la presión superficial de cohesión en la que  $\Pi_s$  es una función de  $1/A^2$ . En el presente estudio se ha comprobado que esta ecuación es inaplicable en la región de  $A$  ensayada.

En la figura VI.12 se muestra la variación de  $1/(\Pi - \Pi_r - \Pi_s)$  con el área molecular,  $A$ , para los cloruros de alquilamónio a  $\text{pH}=6,5$ . Como se puede ver, existe una clara dependencia lineal para un amplio intervalo de valores de  $A$ . Los valores de  $A_0$  obtenidos están



comprendidos entre 20 y 43 Å<sup>2</sup>/molécula, para el decil y tetradecil-  
amonio, respectivamente. Un cálculo similar se ha realizado para los  
alquilsulfonatos de sodio; los resultados obtenidos se muestran en  
la figura VI.33, donde puede verse que los valores de A<sub>0</sub> oscilan en-  
tre 35 y 46 Å<sup>2</sup>/molécula.

Al representar 1/Π frente a A, con objeto de comprobar la  
ecuación propuesta por Pethica (1954),

$$\Pi(A - A_0) = nkT \quad (6.51)$$

se obtiene una dependencia lineal, pero únicamente en la región de  
pequeñas áreas y, además, en un pequeño intervalo de valores. Este  
hecho está de acuerdo con los resultados presentados por dicho au-  
tor, en los que las monocapas de dodecilsulfato de sodio obedecen  
la ecuación (6.51) en la zona de pequeñas áreas. Los valores de A<sub>0</sub>  
obtenidos cuando se utiliza la ecuación propuesta por Pethica, es-  
tán en general dentro de los intervalos que se indican en las figu-  
ras VI.12,33, mientras que para n se han obtenido valores diferen-  
tes para cada uno de los colectores y en la mayoría de los casos  
menores que la unidad.

Los valores de A<sub>0</sub> para los colectores estudiados, son si-  
milares a los que aparecen en la bibliografía para este tipo de com-  
puestos (Brady, 1949; Pethica, 1954; Cockbain, 1954; Davies, 1956;



Haydon y Taylor, 1960a; Mingins y Pethica, 1963; Brooks y Pethica, 1964; Tajima, 1970).

En cualquier caso, hay que hacer constar que los valores de  $A_0$  presentados en este estudio están basados en la ecuación de estado que mejor ajusta a los resultados experimentales, mientras que los valores de otros investigadores están calculados a partir de ecuaciones que no se ajustan a las medidas directas de la presión superficial, al menos para los alquilsulfonatos de sodio.

Un hecho significativo que merece ser destacado, es el notable aumento que se produce en los valores de  $A_0$  para los cloruros de alquilamonio, cuando el pH se eleva desde 6,5 hasta 10,0. Esto vendría de alguna manera a confirmar la tesis anteriormente apuntada de que a estos valores altos de pH, las asociaciones entre moléculas neutras e iones (iones "ionomoleculares") serían las responsables de la notable actividad superficial encontrada.

En las figuras VI.13,14 se ha representado la ecuación(6.43), isoterma de adsorción del tipo Stern, para los cloruros de alquilamonio a pH 6,5 y 10,0, respectivamente. En la figura VI.34 se muestra la misma isoterma para los alquilsulfonatos de sodio a 20 °C. Como puede verse, para este último tipo de colector, la dependencia lineal, en el intervalo de concentraciones utilizado, es bastante mejor. En el caso de los cloruros de alquilamonio la pequeña falta



de linealidad no es achacable a la incertidumbre existente en el valor considerado para  $A_0$ , ya que la utilización de valores próximos a él no mejoraba la linealidad.

Como ya ha quedado expuesto en el apartado VI.3.1.3., a partir de las pendientes de las isothermas mostradas en las figuras VI.13,14,34, puede obtenerse la energía libre estándar de adsorción para cada uno de los colectores. En las tablas VI-1 y VI-2 se presentan los resultados obtenidos para los cloruros de alquilamonio y alquilsulfonatos, respectivamente. Como puede verse, la adsorción de este tipo de compuestos en la interfase aire/disolución está acompañada por una disminución en la energía libre estándar,  $\Delta G_{ads}^0$ . En las figuras VI.15 y VI.36 se ha representado la variación de  $-\Delta G_{ads}^0$  con el número de átomos de carbono en la cadena de la molécula de alquilamonio y alquilsulfonato, respectivamente. Como se observa, la dependencia lineal entre dichas variables es bastante mejor para los colectores de tipo catiónico.

La contribución media de cada grupo  $CH_2$  a  $-\Delta G_{ads}^0$  es de 805 cal/mol en este último caso, mientras que oscila entre 270 y 302, dependiendo de la temperatura, para los alquilsulfonatos. Esta notable diferencia hace posible que, aunque el valor de  $-\Delta G_{ads}^0$  sea mayor para el dodecilsulfonato que para el dodecilamonio, ocurra todo lo contrario cuando la longitud de la cadena aumenta en dos grupos  $CH_2$ .



También es notable el incremento que se produce en la energía libre estándar de adsorción de los alquilamonio cuando el pH de la disolución se eleva desde 6,5 hasta 10,0 (véase tabla VI-1).

A la vista de los resultados, puede afirmarse que los valores obtenidos en el presente estudio para la energía libre de adsorción por grupo  $\text{CH}_2$  son comparables con los que otros autores han obtenido para sistemas similares a los nuestros (Betts y Pethica, 1960; Haydon y Taylor, 1960a; Waligóra y Góralczyk, 1974; Góralczyk, 1978; Skrylev y Sazonova, 1979). Sin embargo, si se comparan estos valores con el de  $0,3RT$ , correspondiente a la energía libre por grupo  $\text{CH}_2$  necesaria para transferir la cadena alquílica desde la disolución acuosa hasta la fase gaseosa (Lin y Somasundaran, 1971), puede observarse una notable diferencia entre ambos para el caso de los cloruros de alquilamonio. Esto sugiere que las moléculas adsorbidas no tienen su cadena hidrocarbonada completamente en el aire, sino que éstas están posiblemente tendidas o plegadas, y en contacto con la disolución.

La sustracción de la contribución de la cadena alifática a la energía libre de adsorción nos permite conocer la energía de adsorción del grupo polar; en todos los casos se ha obtenido que  $-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} (-\text{SO}_3^-) > -\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} (-\text{NH}_3^+)$ .

Los cambios de temperatura tienen poco efecto sobre el valor de la energía libre de adsorción, tanto de la cadena como de la molécula completa. El rango de valores de  $-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  obtenido para el



grupo  $-\text{SO}_3^-$  (1337-1796 cal/mol) puede compararse con el presentado por Haydon y Taylor (1962) para el ión  $-\text{SO}_4^-$  en el estudio de la adsorción en la interfase decano/disolución acuosa de alquilsulfato (1150-1800 cal/mol).

En el caso de los colectores aniónicos los valores de  $-\Delta G_{\text{ads}}^0$  para el grupo polar son idénticos para el dodecilo y hexadecilsulfonato, a cada una de las temperaturas ensayadas, mientras que el valor de  $-\Delta G_{\text{ads}}^0$  para el tetradecilsulfonato es notablemente diferente y menor que el de los otros dos colectores. Este hecho podría justificar el aparentemente anómalo comportamiento observado en este surfactante.

En el caso de los cloruros de alquilamonio se observa un comportamiento similar del dodecilamonio, aunque menos pronunciado que el apuntado para el tetradecilsulfonato.

De acuerdo con la teoría de Payens (1955), la contribución del término de deshidratación del ión surfactante a la energía libre de adsorción, produciría una desviación de la dependencia lineal entre  $-\Delta G_{\text{ads}}^0$  y el número de átomos de carbono de la cadena. A la vista de la figura VI.36, se puede observar que este término de deshidratación podría tener cierta importancia en el caso de los alquilsulfonatos de sodio.



La utilización de la temperatura como variable nos permite obtener, en el caso de los colectores aniónicos, los cambios en la entropía y entalpía estándar de adsorción, como ya se ha expuesto en el apartado VI.3.2.1.3. Los resultados se muestran en la tabla VI-2, junto con los de la energía libre.

Los cambios de  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  y  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  cuando se modifica el número de átomos de carbono de la cadena alquílica no son regulares como sucedía con el cambio de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ , produciéndose un máximo en los valores de ambas magnitudes para el tetradecilsulfonato de sodio.

La entropía estándar de adsorción podría reflejar los efectos de un cambio configuracional en el proceso de adsorción. Durante el paso del soluto desde el seno de la disolución hasta la superficie se podría producir una orientación de las moléculas de surfactante que daría lugar a una disminución de la entropía. Sin embargo, los resultados experimentales (tabla VI-2) muestran que los valores de  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  son positivos y relativamente altos. Contrariamente, el cambio en la entalpía estándar que acompaña al proceso de adsorción de los alquilsulfonatos es considerablemente menor.

Este predominante papel de los efectos entrópicos en el proceso de adsorción se ha encontrado en varios surfactantes (Tama-ki, 1967; Waligóra y Góralczyk, 1971; Waligóra y Góralczyk, 1974; Góralczyk, 1978). Los valores de  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  podrían apuntar hacia un importante papel de la desolvatación de los iones superficiales. Este



efecto, según Betts y Pethica (1960), alcanzaría un máximo para la molécula de surfactante con 14 o 16 átomos de carbono. Igualmente, el incremento en los cambios de la entropía puede estar asociado con la existencia de una estructura ordenada del agua alrededor de la cadena alquílica cuando ésta se encuentra en el seno de la disolución; esta contribución aumentaría cuando lo hace la longitud de la cadena (Goddard y Benson, 1957; Betts y Pethica, 1960).

En el presente estudio se ha investigado también la influencia de la concentración de iones  $H^+$  sobre la tensión superficial de las disoluciones acuosas de alquilsulfonato. En la figura VI.37 se muestran los resultados cuando se utilizan concentraciones de  $2 \cdot 10^{-5}$  y  $10^{-5}$  M para el dodecil y hexadecilsulfonato, respectivamente. Como puede observarse, a partir de un pH aproximadamente de 4,5 se produce una progresiva disminución de  $\gamma$  a medida que aumenta la concentración de iones  $H^+$ . La falta de actividad química del ión alquilsulfonato, creemos que elimina la posibilidad de que esta disminución de la tensión superficial se deba a cualquier tipo de enlace en las condiciones ácidas. De acuerdo con Bujake y Goddard (1965), el descenso observado en la tensión superficial podría deberse a alguna forma de adsorción preferente del ión  $H^+$  frente al ión  $Na^+$ . En nuestro caso, este hecho se produce cuando la disolución alcanza la condición  $\{H^+\}/\{Na^+\} \geq 0,04$ . A pH neutro o básico, donde la concen-



tración de iones sodio es mucho mayor que la de iones  $H^+$ , no cabe esperar una adsorción competitiva de estos últimos, mientras que para una misma concentración de equilibrio. Una comparación rigurosa de los valores de la entropía, entalpía y energía interna de los distintos colectores exigiría, finalmente, en las figuras VI.38-40 se muestra la variación de la tensión superficial con la temperatura para distintas concentraciones de alquilsulfonato. Como puede verse, para el intervalo de concentraciones utilizado, la pendiente de las distintas curvas  $\gamma$  vs.  $T$  es negativa, disminuyendo así mismo la tensión superficial cuando aumenta la concentración. Resultados similares se han obtenido para la adsorción de tetradecanol, dodecilsulfato y cloruro de dodecilamonio en la interfase hexano/agua, aunque en estos casos las curvas  $\gamma$  vs.  $T$  eran ligeramente cóncavas (Motomura y col, 1978a y b; Aratono y col, 1980).

La realización de las medidas presentadas en las figuras VI.38-40, nos ha permitido obtener los cambios en la entropía, entalpía y energía interna asociados con la formación de la interfase. En las figuras VI.41-43 se muestra la variación de  $\Delta s$  con la concentración de dodecil, tetradecil y hexadecilsulfonato de sodio, a tres temperaturas distintas. Como puede observarse, en todos los casos existe una dependencia lineal entre dichas variables, siendo notable la dependencia con la temperatura. La entropía aumenta gradualmente con la concentración de colector, partiendo de un valor positivo correspondiente a la interfase pura aire/agua.



Motomura y col (1978b), también han mostrado una dependencia lineal para la variación de la entropía molar parcial del dodecilsulfato de sodio en la adsorción de dicho compuesto en la interfase hexano/agua, aunque en este caso el cambio en la entropía era negativo en todo el intervalo de concentraciones.

En las figuras VI.44-46 se presentan los cambios de entalpía y energía interna asociados con la formación de la interfase para el dodecíl, tetradecíl y hexadecilsulfonato de sodio, respectivamente, en función de la concentración de colector.

Los valores de  $\Delta h$  y  $\Delta u$  son positivos para todas las concentraciones ensayadas, y muestran una clara dependencia con la temperatura. Según Moroi y col (1975), si el cambio de entalpía debido al transporte de la cadena hidrocarbonada desde el seno de la disolución hasta la superficie excede al debido a la desaparición de la estructura que el agua tiene alrededor de la cadena alquílica, el cambio total en la entalpía será negativo. En este sentido, nuestros resultados vendrían a confirmar la existencia de una estructura ordenada del disolvente alrededor de la cadena del alquilsulfonato.

En el estudio de la adsorción de alcoholes alifáticos y ácidos grasos en la interfase aire/disolución, Naifu (1980) ha obtenido valores positivos de  $\Delta s$  y  $\Delta h$  muy similares a los calculados por nosotros para los alquilsulfonatos de sodio.

A la vista de los resultados reflejados en las figuras VI.41-46, destacamos que los valores de  $\Delta s$ ,  $\Delta h$  y  $\Delta u$  son muy



similares para el dodecil y hexadecilsulfonato, mientras que para el tetradecilsulfonato son siempre mayores para una misma concentración de equilibrio. Una comparación rigurosa de los valores de la entropía, entalpía y energía interna de los distintos colectores exigiría, sin embargo, estudiar la dependencia de estas magnitudes con la densidad de adsorción en la interfase aire/disolución, lo que puede hacerse teniendo en cuenta los resultados mostrados en las figuras VI.21-24. En efecto, al realizar este estudio se ha obtenido que para un mismo valor de  $\Gamma$ , los valores de los cambios en la entropía, entalpía y energía interna siguen la tendencia: tetradecil > dodecil > hexadecilsulfonato.

En general, y a la vista de lo anteriormente expuesto, puede decirse que la adsorción de alquilsulfonato de sodio en la interfase aire/disolución, que lleva aparejada la formación de interfase, es un proceso favorable desde el punto de vista entrópico, y desfavorable desde el punto de vista energético. Globalmente considerado, el proceso de adsorción está determinado por el incremento de entropía, que prevalece frente al aumento del término entálpico en el balance energético total.



CAPITULO VII

APLICACION A LA FLOTACION DE LA FLUORITA



## VII. APLICACION A LA FLOTACION DE LA FLUORITA

### VII. 1. INTRODUCCION

Durante muchos años, las investigaciones llevadas a cabo para obtener una mejor comprensión sobre las condiciones óptimas de flotación, han sido realizadas con mucho empirismo, cuando no con cierta dosis de mimetismo. Sin embargo, las cada vez más exigentes normas de calidad y, sobre todo, el empobrecimiento de los recursos, han hecho necesario potenciar la investigación teórica en esta técnica, que es, con mucho, la más empleada en la concentración de minerales (Joy y Robinson, 1964; Fuerstenau y Healy, 1972; Somasundaran, 1975b; Somasundaran y Grieves, 1975; Fuerstenau y Raghavan, 1976; Somasundaran y Ananthapadmanabhan, 1979).

En el caso de los minerales pertenecientes al grupo de las sales semisolubles, al que pertenece la fluorita, su separación selectiva, como han apuntado Hanna y Somasundaran (1976), es extremadamente compleja y en muchos casos los problemas implicados en ella no se han resuelto aún completamente.

Las sales alcalinas de los ácidos grasos, y especialmente el ácido oléico, son los colectores más efectivos. Sin embargo, el principal problema que presentan estos colectores es su baja selectividad en la separación de la fluorita de las gangas calcáreas que normalmente la acompañan. Durante mucho tiempo esta se-



lectividad se ha obtenido con ayuda de ciertos activadores y depresores (Blazy y col, 1964b; Iskra y col, 1973).

Recientemente ha cobrado un gran interés el empleo de ciertos colectores que, aunque menos efectivos que los ácidos grasos, parecen ser adecuados para conseguir una separación más selectiva. Así, se han empleado colectores catiónicos del tipo de las alquilaminas en la recuperación de algunos minerales del tipo óxido, especialmente en la industria del mineral de hierro (Natarajan e Iwasaki, 1977), silicatos (de Bruyn, 1955; Cases, 1968; Smith y Akhtar, 1976) e incluso en la recuperación industrial de algunos minerales pertenecientes al grupo de las sales semisolubles, como fosfatos (Hanna, 1968; Smani y col, 1975). Igualmente, se han utilizado con éxito, colectores aniónicos del tipo de los alquilsulfatos y sulfonatos en la recuperación de silicatos (Cases, 1970; Rubin y Erickson, 1971; Degoul y Cases, 1973; Fuerstenau y Palmer, 1976), óxidos (Modi y Fuerstenau, 1960; Fuerstenau y Yamada, 1962; Fuerstenau, 1970; Degoul, 1973), minerales de hierro (Iwasaki y col, 1960; Shergold y Mellgren, 1969; Smith y col, 1973) y también en el caso de sales semisolubles (Plante, 1947; Somasundaran y Agar, 1967; Smani y col, 1975).

En la bibliografía aparecen muy pocos datos sobre la flotación de la fluorita utilizando como colectores las sales alcalinas de los iones alquilsulfonato, siendo el compuesto con doce átomos de carbono en la cadena el que se ha empleado más frecuen-



temente (Dobias, 1959; 1968; Roche, 1973; Bruque, 1977).

En el presente trabajo, y con objeto de aportar información sobre la flotación de la fluorita con los alquilsulfonatos de sodio (con 12, 14 y 16 átomos de carbono), hemos realizado una serie de ensayos en los que se ha investigado la influencia de la longitud de la cadena del colector, así como el efecto de la concentración de iones hidrógeno y agente tensioactivo, sobre la recuperación de la fluorita.

Por otra parte, aunque es bien sabido que el proceso de flotación implica la coexistencia de las interfases sólido/líquido y líquido/gas, generalmente se ha puesto mayor énfasis en el estudio de la adsorción en la primera de las interfases, olvidando, por ello, el importante papel que juega la adsorción en la interfase líquido/gas. En este sentido, Somasundaran (1968) ha demostrado que, para el sistema cuarzo/amina, la densidad de adsorción en la interfase líquido/gas es varias veces mayor que en la interfase sólido/líquido. Asimismo, Wilson (1977) ha mostrado resultados según los cuales la flotación es despreciable hasta que la concentración de surfactante alcanza el valor necesario para que se forme la "hemimicela" en la interfase aire/disolución. Igualmente, se ha probado (Somasundaran y Fuerstenau, 1968) que el efecto de la longitud de la cadena del colector sobre la flotación se hace notar a concentraciones más bajas que las necesarias para formar hemimicelas en la interfase sólido/líquido. Estos hechos apuntan, en



el sentido antes indicado, el importante papel de la adsorción del colector en la interfase líquido/gas en el proceso de flotación. En esta línea, hemos comparado los resultados reseñados en el capítulo VI de esta Memoria, relativos a la adsorción de los alquilsulfonatos de sodio en la interfase aire/disolución acuosa, con la flotación que presentamos en el capítulo VII.

## VII. 2. ENSAYOS DE FLOTACION CON ALQUILSULFONATOS DE SODIO

### VII. 2.1. INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA RECUPERACION

En la figura VII.1 se representan los resultados obtenidos empleando dodecilsulfonato de sodio como colector. Se observa que para concentraciones muy pequeñas ( $\sim 10^{-6}$  M) la máxima recuperación, que se produce en la zona alrededor del pH neutro, es inferior al 20%. Cuando la concentración de colector utilizada es  $2 \cdot 10^{-5}$  M la recuperación alcanza un máximo del orden del 50% a  $\text{pH} \approx 2$ , disminuyendo suavemente hasta un 33% a  $\text{pH} = 4,0$  y manteniéndose constante hasta un valor de  $\text{pH} \approx 9,0$  a partir del cual se produce de nuevo, una suave caída.

Para concentraciones más altas ( $5 \cdot 10^{-5}$  y  $10^{-4}$  M) la máxima recuperación obtenida llega a ser prácticamente del 100%, manteniéndose constante en un rango de pH tanto más amplio cuanto mayor es la concentración. La recuperación decae a medida que nos desplazamos hacia la zona de pH básico, siendo la disminución más brusca



cuando se utiliza la disolución de concentración mayor ( $10^{-4}$  M).

Los resultados obtenidos, empleando como colectores tetradecil y hexadecilsulfonato de sodio se muestran en las figuras VII.2 y VII.3, respectivamente. Estos resultados son, en general, similares a los obtenidos con el dodecilsulfonato de sodio. Como puede verse, cuando las concentraciones que se utilizan son pequeñas, se produce un máximo en la recuperación en el rango de pHs en torno al neutro. Esta recuperación es, sin embargo, tanto más alta, para una misma concentración de colector, cuanto mayor es el número de átomos de carbono en la molécula.

#### VII. 2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE COLECTOR SOBRE LA RECUPERACION

En las figuras VII.4, VII.5 y VII.6 se muestra la dependencia de la recuperación en función de la concentración de colector para tres valores distintos de pH (3,0, 6,5 y 10,0, respectivamente). Como se puede observar las curvas tienen la forma típica en "S", produciéndose un aumento de la recuperación con la concentración y con la longitud de la cadena. Igualmente, en todos los casos se pone de manifiesto el rápido aumento de la recuperación en un estrecho intervalo de concentraciones, tanto menor cuanto más ácido es el pH.



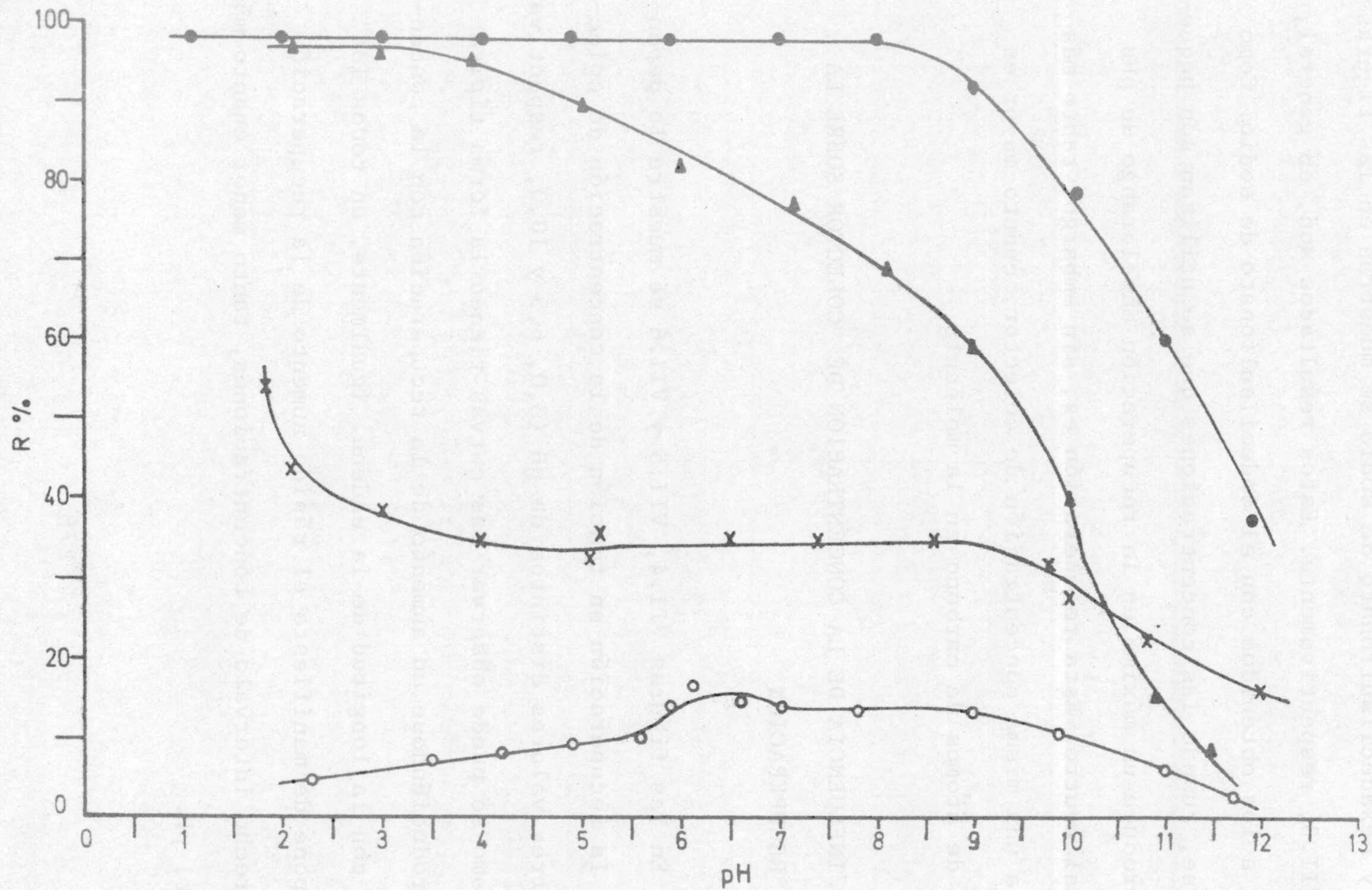


Figura VII.1. Recuperación de la fluorita a distintas concentraciones de dodecilsulfonato de sodio, en función del pH inicial. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; o  $10^{-6}$  M; x  $2 \cdot 10^{-5}$  M; ▲  $5 \cdot 10^{-5}$  M; ●  $10^{-4}$  M.



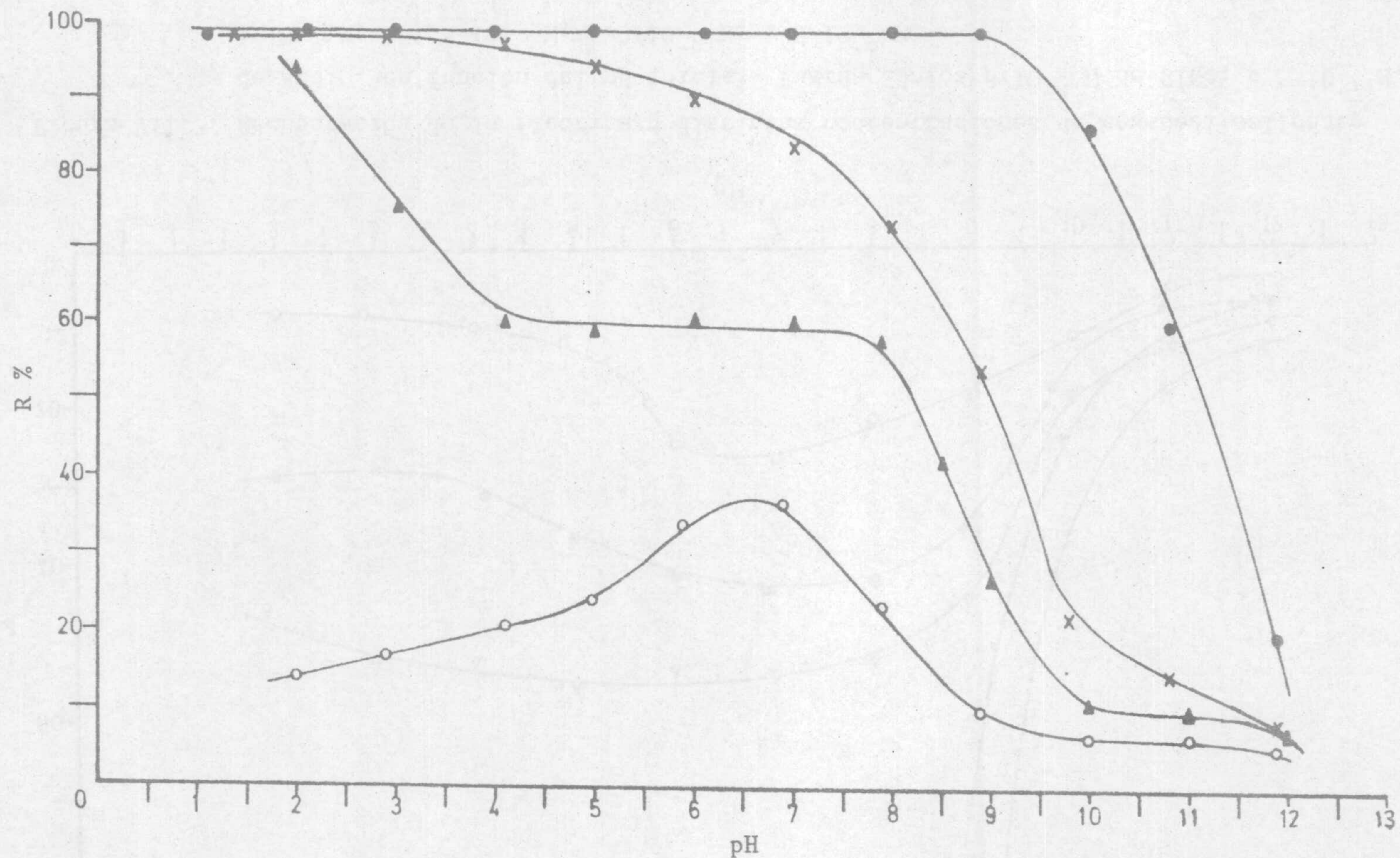


Figura VII.2. Recuperación de la fluorita a distintas concentraciones de tetradecilsulfonato de sodio, en función del pH inicial. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; o  $10^{-6}$  M; ▲  $5 \cdot 10^{-6}$  M; x  $10^{-5}$  M; ●  $5 \cdot 10^{-5}$  M.



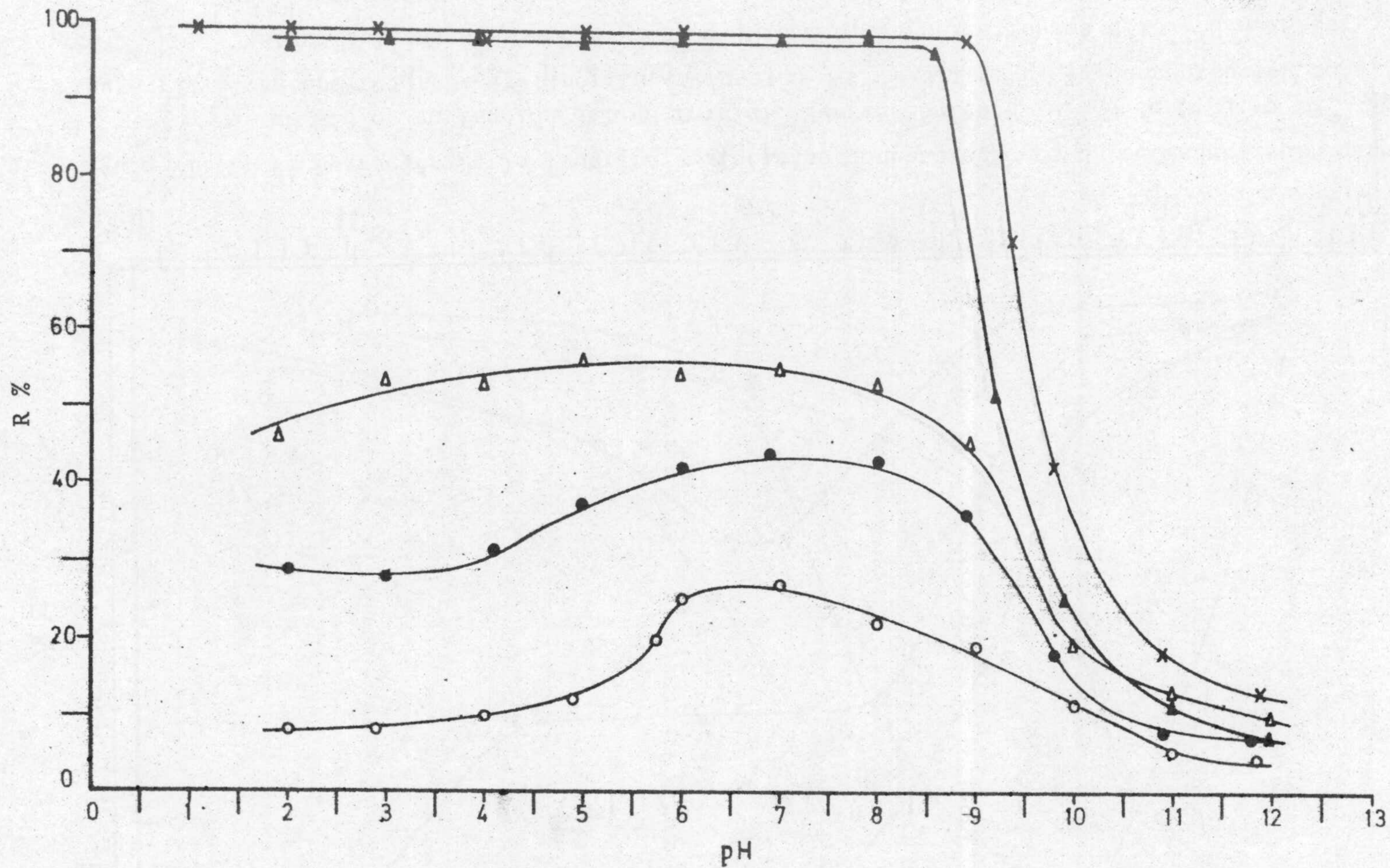


Figura VII.3. Recuperación de la fluorita a distintas concentraciones de hexadecilsulfonato de sodio, en función del pH inicial. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; o  $5 \cdot 10^{-7}$  M; ●  $10^{-6}$  M; Δ  $1,5 \cdot 10^{-6}$  M; ▲  $3 \cdot 10^{-6}$  M; x  $5 \cdot 10^{-6}$  M.



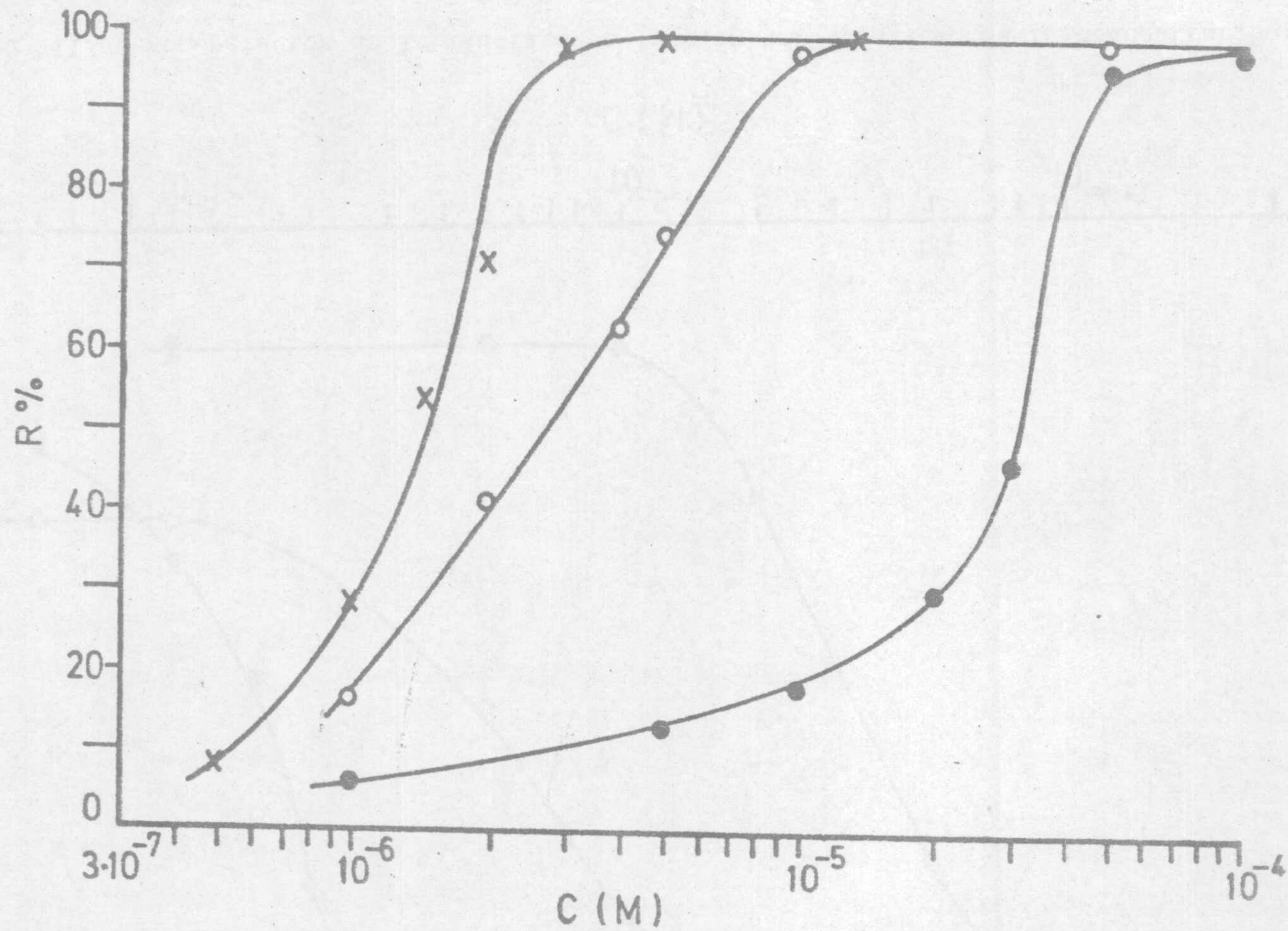


Figura VII.4. Recuperación de la fluorita en función del logaritmo de la concentración de alquilsulfonato de sodio, a  $\text{pH} = 3,0 \pm 0,2$ . Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $\text{ClNa}$ ;  $\bullet$   $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ;  $\circ$   $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ ;  $\times$   $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ .



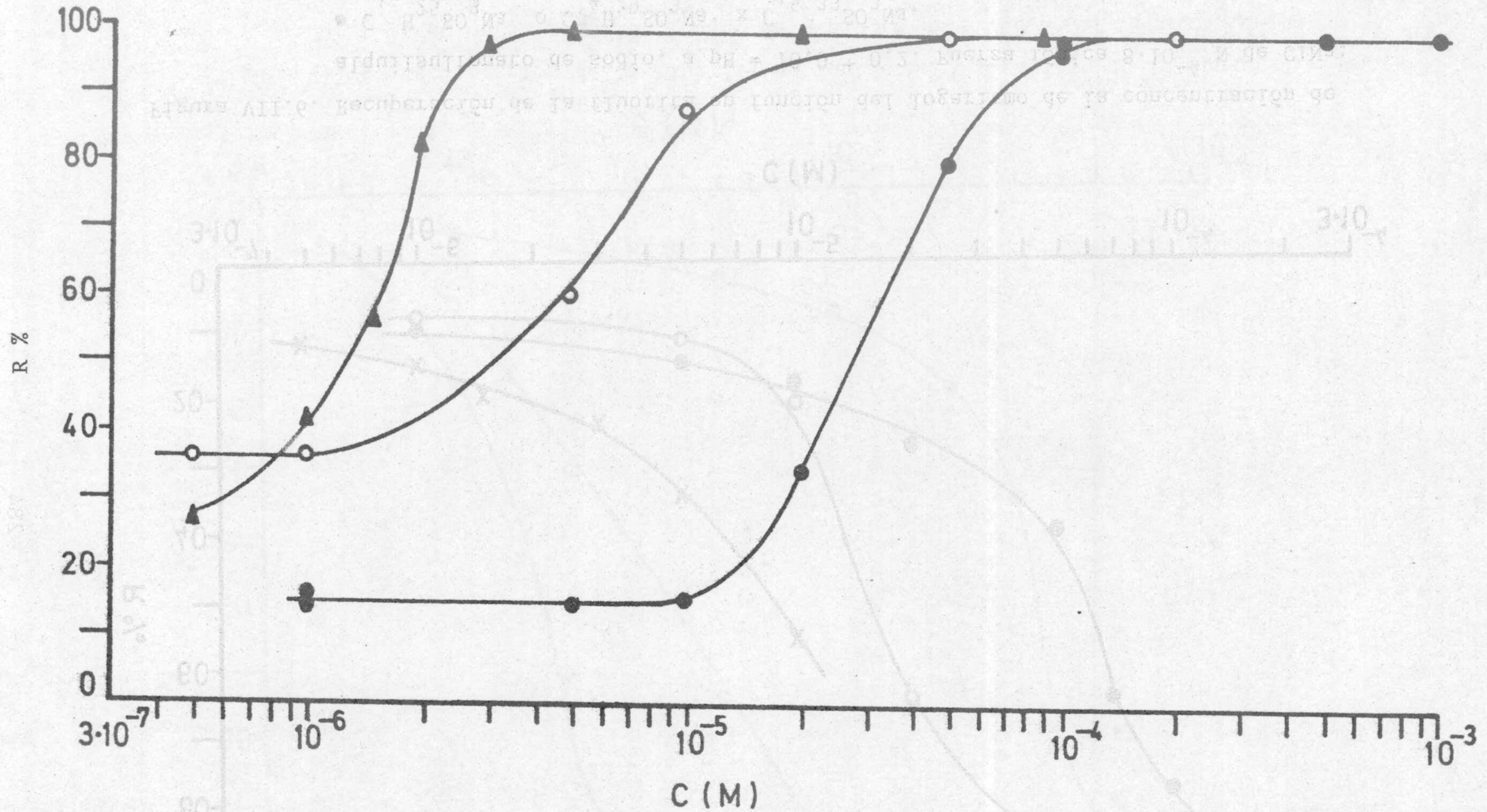


Figura VII.5. Recuperación de la fluorita en función del logaritmo de la concentración de alquilsulfonato de sodio, a  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ . Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $\text{ClNa}$ ;  $\bullet$   $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ;  $\circ$   $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ ;  $\blacktriangle$   $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ .



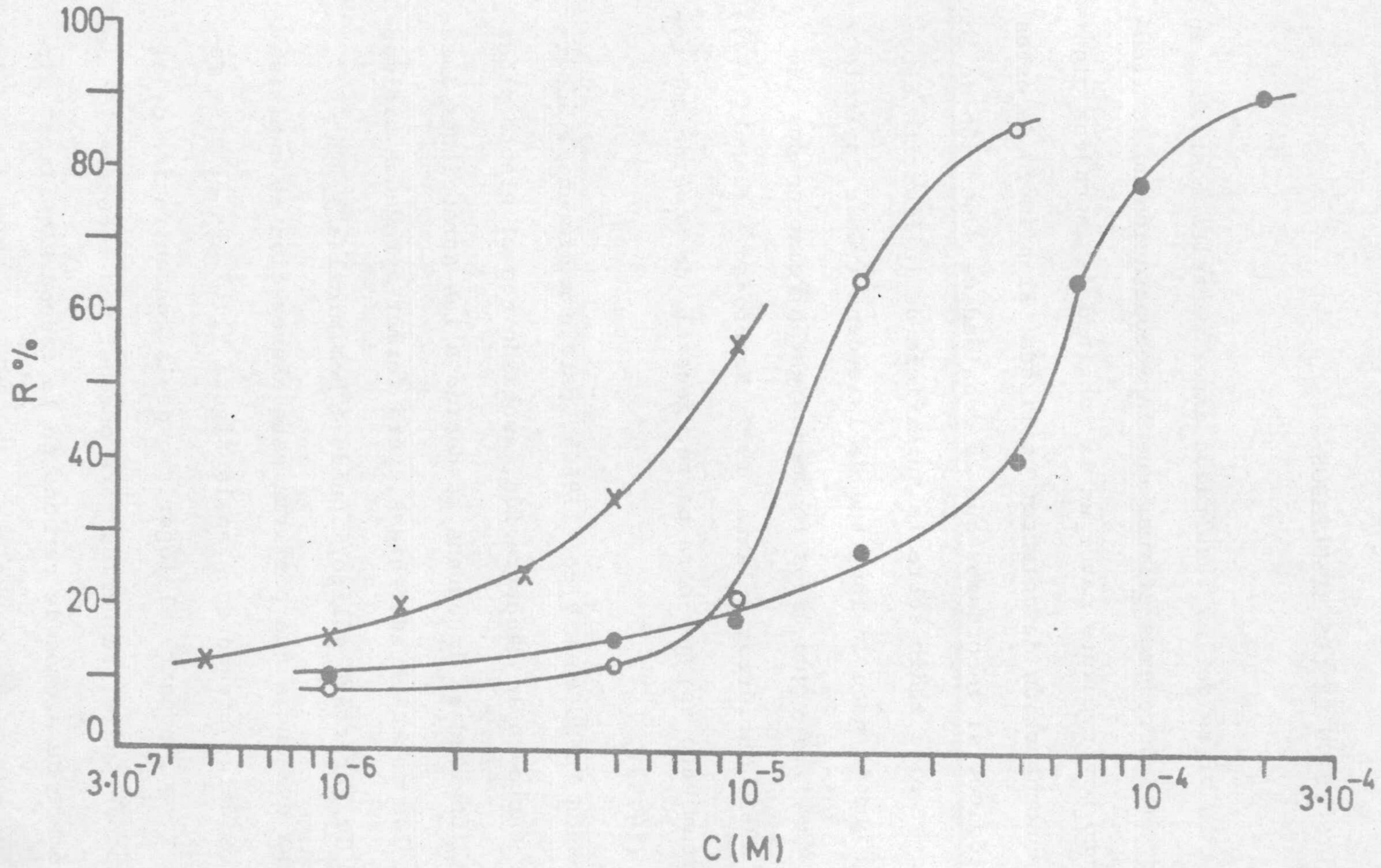


Figura VII.6. Recuperación de la fluorita en función del logaritmo de la concentración de alquilsulfonato de sodio, a  $\text{pH} = 10,0 \pm 0,2$ . Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de  $\text{ClNa}$ ;  
 •  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ; o  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ ; x  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$ .



### VII. 2.3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

A la vista de los resultados experimentales mostrados en las figuras VII.1-6 podemos afirmar que la recuperación de la fluorita es tanto mayor cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica y la concentración de colector utilizada. El primero de estos hechos es lógico, si recordamos que la densidad de adsorción de los alquilsulfonatos de sodio sobre la superficie de la fluorita aumenta a medida que lo hace la longitud de la cadena (véase capítulo IV de esta Memoria) y que ambos fenómenos están relacionados (Mukai y col, 1962; Gutiérrez e Iskra, 1977; Natarajan e Iwasaki, 1977). Este comportamiento es, por otra parte, general, de acuerdo con Somasundaran (1975a).

Según Fuerstenau y col (1964), este aumento en la adsorción, y por tanto en la recuperación, asociado con el efecto producido por la longitud de la cadena es debido a las atracciones laterales entre las especies adsorbidas, para formar agregados bidimensionales en la interfase sólido/líquido ("hemimicelas").

Una evidencia que confirma esta aseveración es suministrada por los datos presentados en la figura VII.7. En ella se representa la relación entre el logaritmo de la concentración de alquilsulfonato de sodio, requerida para obtener una recuperación del 80%, y el número de átomos de carbono en la cadena alquílica, para dos valores de pH. Como se puede ver, en ambos casos existe una re-



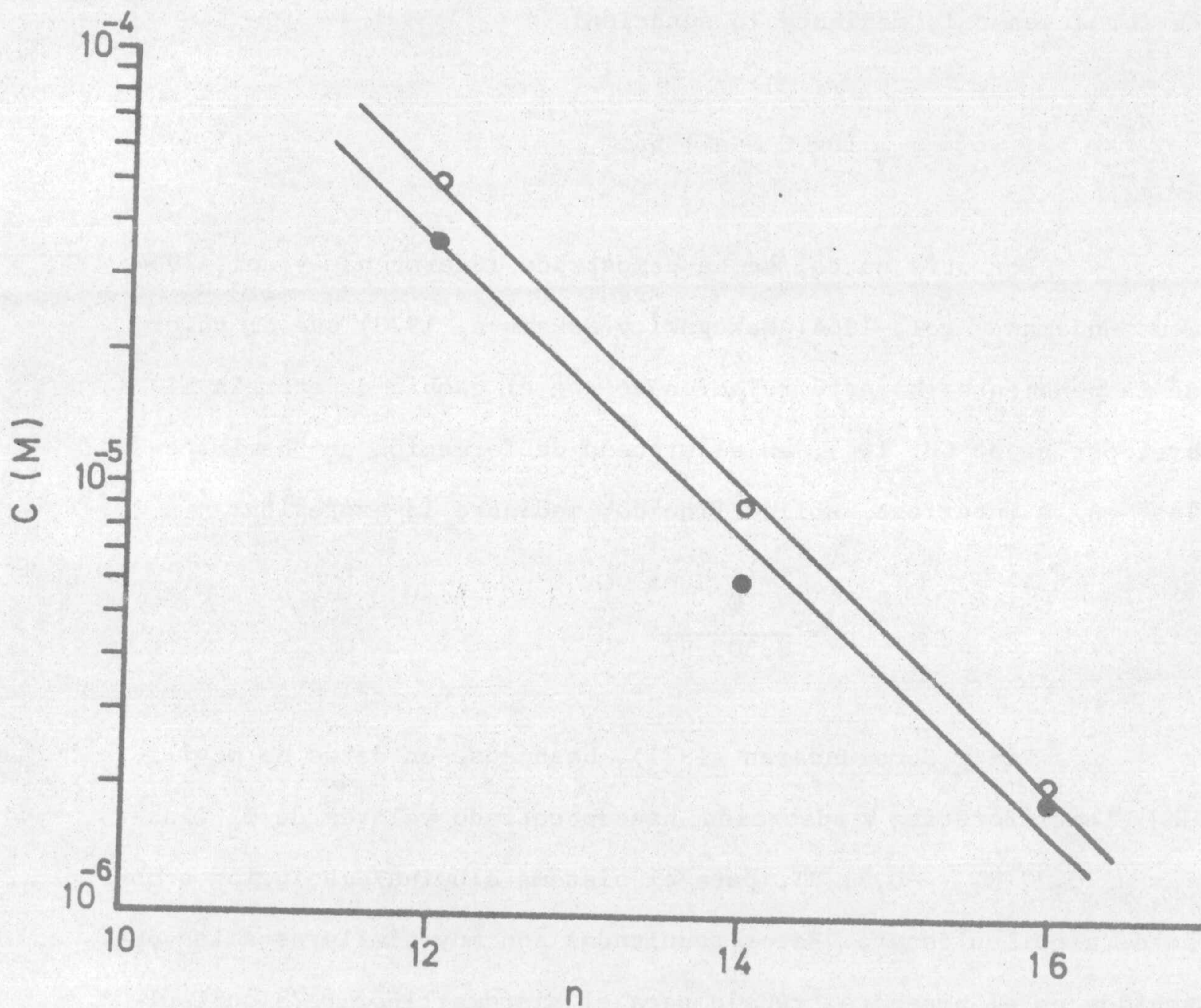


Figura VII.7. Relación entre el logaritmo de la concentración de alquil-sulfonato requerida para recuperar el 80% de la fluorita y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica.

● pH = 3,0 ± 0,2; ○ pH = 6,5 ± 0,2.



lación lineal entre las dos variables, con pendientes  $-0,33$  y  $-0,35$  para pH  $3,0$  y  $6,5$ , respectivamente. Esta relación se puede expresar, de forma general, mediante la ecuación:

$$\log C = a + bn \quad (7.1)$$

Por otra parte, se ha demostrado (Fuerstenau y col, 1964; Somasundaran y col, 1964; Nakagaki y Nakamura, 1973) que el valor de la pendiente ( $b$ ) está relacionado con el cambio de energía libre, por grupo  $\text{CH}_2$  ( $\phi_h$ ), en el proceso de formación de "hemimicelas" en la interfase sólido/líquido, mediante la expresión:

$$b = \frac{\phi_h}{2,303 RT} \quad (7.2)$$

Lin y Somasundaran (1971), basándose en datos de movilidad electroforética y adsorción, han encontrado valores de  $\phi_h$  iguales a  $-0,77 RT$  y  $-0,71 RT$ , para el sistema alúmina/disolución acuosa de alquilsulfonato. Estos resultados son muy similares a los obtenidos en el presente trabajo para el sistema fluorita/alquilsulfonato de sodio ( $-0,76 RT$  y  $-0,81 RT$  para pH  $3,0$  y  $6,5$ , respectivamente). En la figura VII.8 hemos representado el logaritmo de la concentración micelar crítica (CMC) de los alquilsulfonatos en función del número de átomos de carbono en la cadena. Se obtiene una línea recta, cuya pendiente, igual que en el caso precedente,



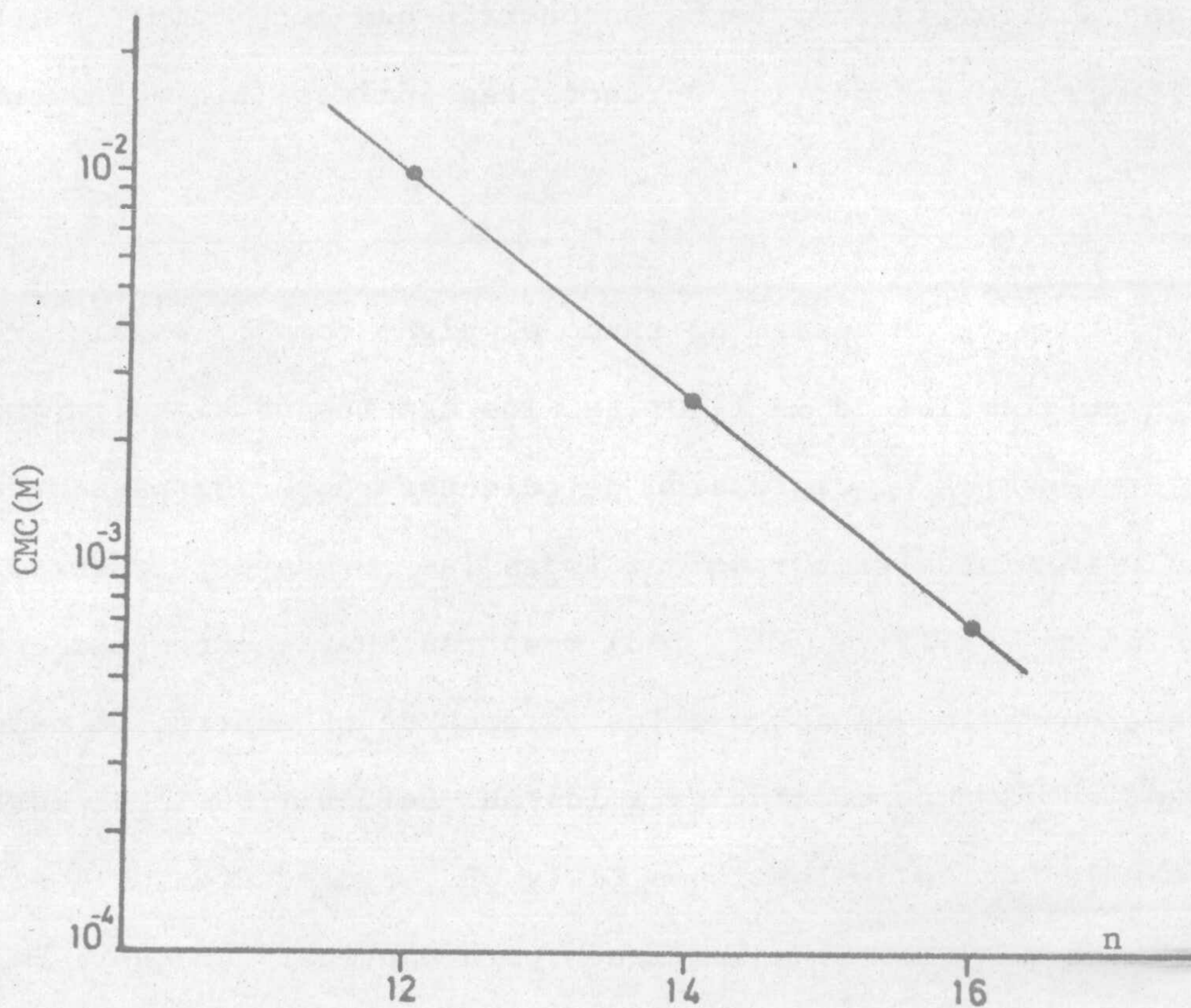


Figura VII.8. Dependencia del logaritmo de la CMC con el número de átomos de carbono en la cadena alquílica de los alquilfulfonatos de sodio.



nos permite calcular la variación de energía libre debida al fenómeno de la micelización. El valor obtenido (-0,66 RT) es más pequeño que los calculados para la formación de la "hemimicela" en la interfase sólido/líquido. Se ha encontrado que este comportamiento es general para todos los surfactantes iónicos (Lin y Somasundaran, 1971).

Como el pH determina tanto el signo como la magnitud de la carga superficial de la fluorita, los cambios en dicho parámetro afectarán a la concentración de colector requerida para obtener una determinada recuperación. Todas las curvas de recuperación en función del pH (figs. VII. 1-3) muestran, para concentraciones pequeñas, un máximo en torno a los valores de pH neutro. La caída observada en la recuperación para los pH ácidos y básicos podría deberse a la acción de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{OH}^-$ , procedentes de los reguladores de pH y del  $\text{ClNa}$  utilizado para mantener constante la fuerza iónica, que competirían con los iones  $\text{R-SO}_3^-$ , por los "sitios" positivos de la superficie del mineral. A medida que la concentración de colector aumenta, el máximo de la curva de recuperación se desplaza hacia valores de pH cada vez más ácidos. Para las concentraciones más altas, la eficacia de la flotación parece relativamente independiente del pH hasta un valor de  $\text{pH} \approx 9,0$ , a partir del cual se produce una disminución de la recuperación, tanto más brusca cuanto mayor es la concentración utilizada. Mukai y col



(1962) han mostrado que la flotabilidad de las partículas de mineral aumenta con el incremento del cociente  $[R^-]/[OH^-]$ , donde  $R^-$  es un colector aniónico, para valores de pH mayores de aproximadamente 3. La adsorción competitiva de los iones alquilsulfonato y los iones hidroxilo provocaría la caída de la recuperación en la zona de pH básico. Los autores anteriormente mencionados observaron un máximo de la recuperación en el rango de pH 1,3-3,0, este hecho, sin embargo, no se ha encontrado en el presente estudio.

Por otra parte, la adsorción de colector en el pH correspondiente al punto de carga nula es tanto más importante cuanto mayor es el término de interacción química. Por lo tanto, a partir de los ensayos de flotación, es posible conocer de forma cualitativa, en qué casos la interacción de origen químico es o no despreciable (Cases, 1970; Degoul y Cases, 1973). La alta recuperación obtenida en torno al punto de carga nula (figs. VII. 1-3), incluso para concentraciones pequeñas de colector, muestra que la interacción normal adsorbato/adsorbente es de origen fundamentalmente químico. Esta interacción de naturaleza química es suficientemente fuerte como para inhibir, en un amplio intervalo de pH, la repulsión electrostática entre la cabeza polar del colector y la superficie del mineral. Una interacción de este tipo se ha encontrado en los sistemas casiterita/dodecilsulfonato de sodio (Degoul, 1973), calcita/laurilsulfonato (Fuerstenau y Miller, 1967; Smani y col, 1975), fluorita/dodecilsulfato de sodio (Shergold, 1972) y barita/dodecil-



sulfato de sodio (Cumming y Schulman, 1959).

De acuerdo con el producto de solubilidad de los alquilsulfonatos de calcio

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] [RSO_3^-]^2 \quad (7.3)$$

si la precipitación de esta sal en el seno de la disolución fuese un requisito para que se produjese la flotación de la fluorita, se debería producir un paralelismo entre las curvas del  $pK_{ps}$  de los sulfonatos de calcio y del logaritmo negativo del cuadrado de la concentración de colector, a la que se obtiene en determinado grado de recuperación, como una función del número de átomos de carbono en la cadena (Fuerstenau y Miller, 1967; Fuerstenau y col, 1974). En la figura VII.9 presentamos las relaciones lineales obtenidas para un pH de 6,5 y una recuperación del 80%. La falta de paralelismo que se puede observar, nos permite asegurar que la posible existencia de un precipitado de alquilsulfonato de calcio no es responsable de la flotación de la fluorita.

Por último, los resultados presentados en la figura VII.10, donde se muestra la dependencia de la presión superficial de la disolución con la concentración de alquilsulfonato a pH 6,5 y 25 °C, nos revelan que existe una correspondencia entre estas curvas y las de flotación (fig. VII.5) mayor que la existente entre estas últimas y



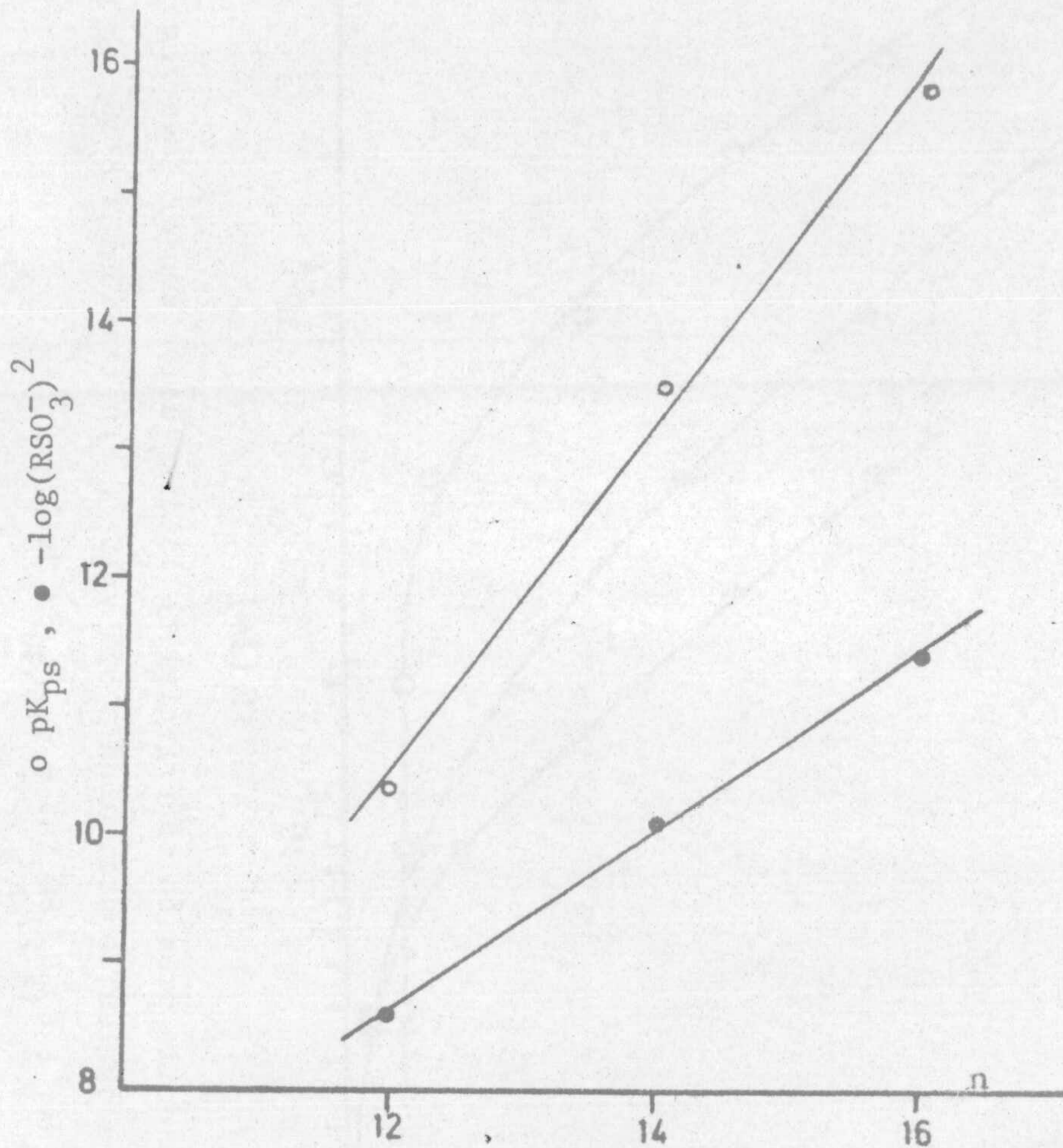


Figura VII.9. Relación entre el  $pK_{ps}$  de los alquilsulfonatos de calcio y el logaritmo negativo del cuadrado de la concentración de colector necesaria para recuperar el 80% de la fluorita y el número de átomos de carbono en la cadena.  $pH = 6,5 \pm 0,2$ .



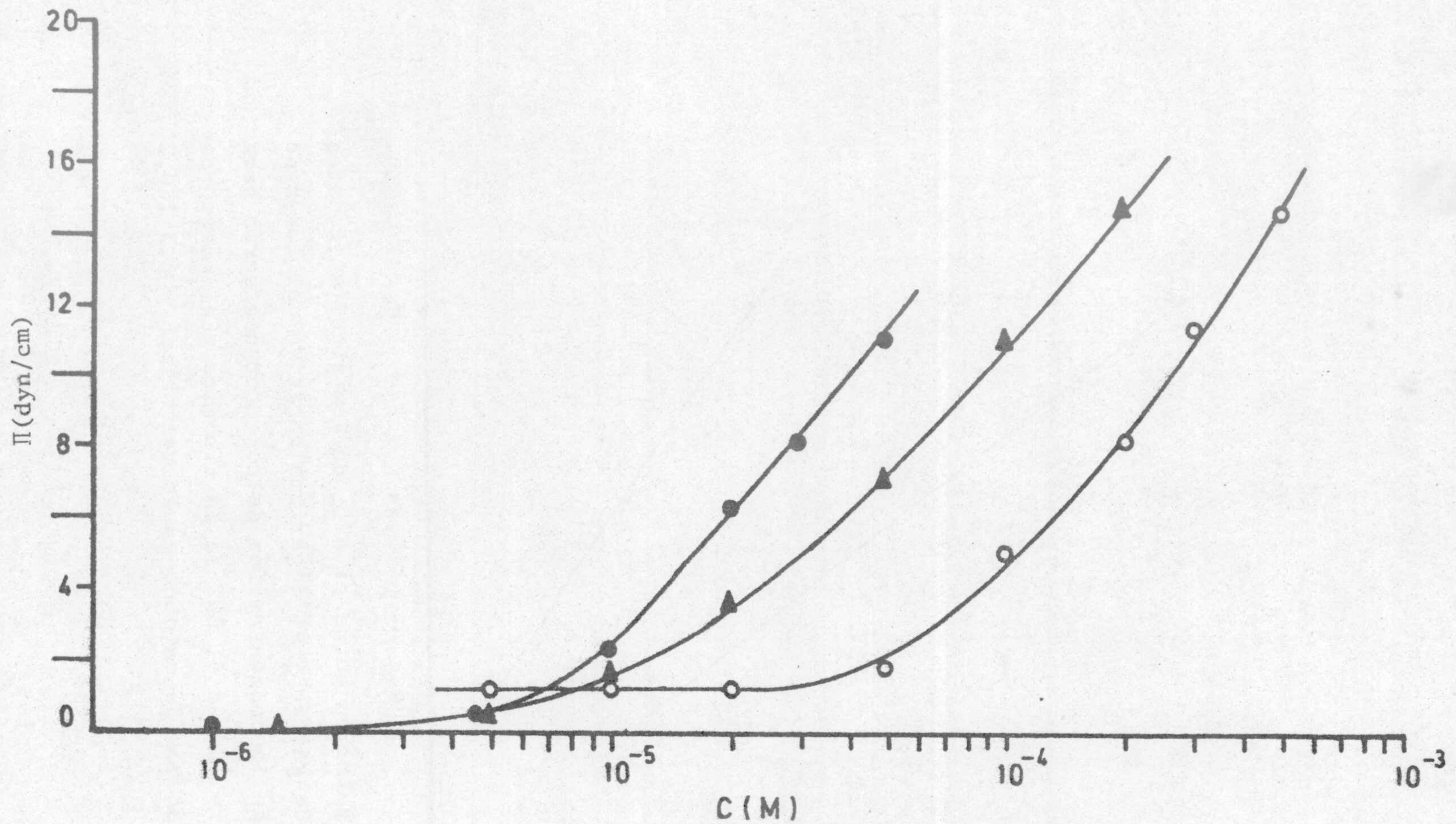


Figura VII.10. Dependencia de la presión superficial de la disolución con el logaritmo de la concentración de alquilsulfonato, a pH = 6,5 y 25 °C. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa;

○  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ; ▲  $C_{14}H_{29}SO_3Na$ ; ●  $C_{16}H_{33}SO_3Na$ .



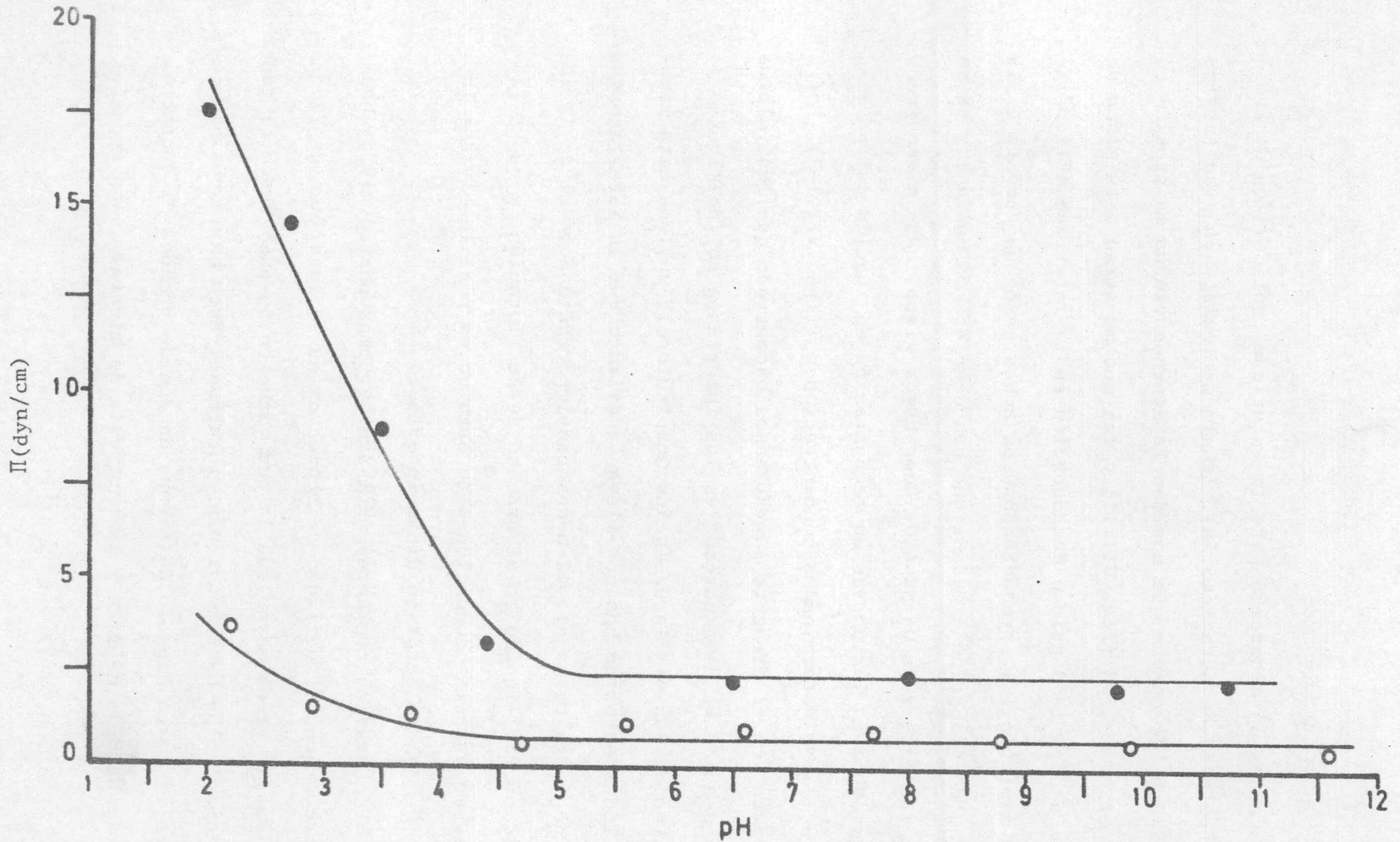


Figura VII.11. Presión superficial de la disolución de alquilsulfonato de sodio en función del pH inicial a 25 °C. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; o  $2 \cdot 10^{-5}$  M,  $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ; •  $10^{-5}$  M,  $C_{16}H_{33}SO_3Na$ .



las isoterms de adsorción para la interfase sólido/líquido (véase capítulo IV de esta Memoria). Igualmente existe un gran paralelismo entre las curvas que nos dan la dependencia de la presión superficial con el pH (fig. VII.11) y las que muestran esta misma dependencia para la densidad de adsorción en la interfase sólido/líquido (capítulo IV), produciéndose en ambos casos un aumento en la densidad de adsorción a medida que nos desplazamos hacia los pH más ácidos y a partir de un  $\text{pH} \approx 4,0$ . Como hemos visto, este mismo fenómeno se produce en las curvas de recuperación en función del pH cuando se utilizan determinadas concentraciones (figs. VII.1-3). Por otra parte, en el presente estudio hemos encontrado que los valores de las densidades de adsorción en las interfases sólido/líquido y aire/líquido son similares (veáanse capítulos IV y VI de esta Memoria). Todos estos hechos nos llevan a afirmar que la interfase gas/líquido juega un papel, al menos tan importante como el de la interfase sólido/líquido en el proceso de la flotación, y que a la hora de mejorar las condiciones de ésta no es posible olvidar la adsorción del colector en dicha interfase.

Estudios recientes (Kulkarni y Somasundaran, 1975) han demostrado que la movilidad del colector en la interfase gas/líquido es varias veces mayor que la que tiene en su paso desde el seno de la disolución hasta cualquier interfase. Esto haría posible que, durante el corto espacio de tiempo en que se produce el contacto entre la burbuja de aire y la partícula de mineral, las especies



adsorbidas sobre la burbuja pasasen a la interfase sólido/gas alcanzándose así la densidad de adsorción necesaria para que se produzca la adhesión a la burbuja. De esta forma, también se cumpliría la necesidad apuntada por de Bruyn y col (1954) de una mayor densidad de adsorción en la interfase sólido/gas que en la sólido/líquido en el proceso de la flotación. La buena correlación existente entre la recuperación y la adsorción en la interfase gas/líquido, puesta de manifiesto en la presente Memoria para el sistema fluorita/alquilsulfonato, así como por Kulkarni y Somasundaran (1975) para el sistema oleato/hematita o Digre y Sandvik (1968) para el sistema amina/cuarzo, subrayan el importante papel de la adsorción en la interfase gas/líquido en los procesos de flotación.

### *VII. 3. ADSORCION Y CONDICIONES DE MINIMA FLOTACION EN EL SISTEMA FLUORITA/CLORURO DE ALQUILAMONIO*

La investigación realizada sobre la acción del colector en el proceso de la flotación se suele centrar principalmente en el estudio de la interfase sólido/líquido. Sin embargo, como hemos destacado repetidas veces, los agentes tensioactivos se adsorben en la interfase gas/líquido, siendo este fenómeno de gran importancia en el referido proceso de flotación. Varios autores (Leja y Schulman, 1954; Leja, 1957; Derjaguin y Dukhin, 1961; Somasundaran, 1968) han



sugerido que el colector adsorbido sobre la superficie de la burbuja de gas puede modificar la resistencia de ésta a la ruptura, puede emigrar a la superficie de la partícula de mineral, y por tanto aumentar la hidrofobicidad de la misma, y puede también comunicar un potencial eléctrico a la burbuja. Puesto que en muchos casos los colectores utilizados en la flotación tienen una carga de signo opuesto a la carga superficial del mineral, se puede esperar, consecuentemente, que la interfase gas/líquido posea una carga neta de signo opuesto a la de la interfase sólido/líquido (Bleier y col, 1976; Wilson, 1977). Por tanto, es posible que la interacción de estas dos dobles capas eléctricas cargadas con signo opuesto pudiera producir una fuerza de atracción de largo alcance que modificaría la cinética de la flotación. A pesar de la gran importancia que una interacción de este tipo puede tener en los procesos de flotación, han sido muy pocos los trabajos que, hasta ahora, se han preocupado de este fenómeno, centrándose, además, casi exclusivamente en el sistema cuarzo/amina (Dibbs y col, 1972; Bleier y col, 1976; 1977). Collins y Jameson (1977) han demostrado igualmente, que en el sistema poliestireno/bromuro de cetiltrimetilamonio, la flotación depende fuertemente de la carga, tanto de las partículas como de las burbujas.

En el presente estudio, y para los sistemas fluorita/cloruros de alquilamonio, demostramos que existe una buena correlación entre las condiciones físicas y químicas que producen una determinada



flotación de la fluorita (20% de recuperación). Bajo estas condiciones, utilizando datos de tensión superficial y la teoría de Gouy, se encuentra que existe una densidad de carga relativamente grande sobre las burbujas de gas. Además, con ayuda de la teoría de la heterocoagulación (Hogg y col, 1966) se estima la energía potencial de interacción entre las dobles capas eléctricas de las partículas y las burbujas.

### VII. 3.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las figuras VII.12 a y b se muestra la recuperación, presión superficial, y potencial zeta para el sistema fluorita/cloruro de decilamonio en función del logaritmo de la concentración de colector a pH 6,5 y 10,0, respectivamente. Análogos datos presentamos en las figuras VII.13 a y b para el caso en que se utilice cloruro de dodecilamonio como agente tensioactivo. En todos los casos la presión superficial se ha determinado después de acondicionar las disoluciones con el mineral, en las mismas condiciones utilizadas en los ensayos de flotación. Por tanto, todos los puntos sobre las curvas de presión superficial ( $\Pi$ ) en función del logaritmo de la concentración corresponden a estados de equilibrio. Con objeto de comparar en términos cuantitativos los datos obtenidos para los dos colectores utilizados, hemos referido los mismos a las concentraciones necesarias para obtener un 20% de recuperación. Este



porcentaje, arbitrario, suele establecerse como referencia para las comparaciones y es denominado "de mínima flotación". Por conveniencia hemos representado las concentraciones de "mínima flotación" (c.m.f.) en la parte inferior de las figuras VII.12 y VII.13 mediante líneas de trazo discontinuo.

Comparando las curvas de recuperación con las de presión superficial, es evidente que existe una buena correlación entre ambas para cada uno de los pH utilizados.

Aunque el potencial zeta de la fluorita en presencia de los cloruros de alquilamonio a pH 6,5 y 10,0 decrece a medida que aumenta la concentración de colector, es decir, se hace menos negativo, el cambio de  $\zeta$  no es tan pronunciado como los cambios en la cantidad flotada y la presión superficial. En ausencia de amina, el potencial zeta de la fluorita en  $8 \cdot 10^{-4}$  M de ClNa se encontró que era aproximadamente de -28 mV a cada uno de los pH considerados. Por tanto, como puede verse, se produce una notable disminución en el valor de  $\zeta$  incluso a las concentraciones más pequeñas de colector. Si se comparan los resultados obtenidos para los dos colectores, a cada uno de los pH, se observa que la presión superficial es más sensible que la recuperación a la variación de la longitud de la cadena del colector.

En la tabla VII-1 presentamos la presión superficial y el potencial zeta de la fluorita para la concentración de mínima flotación, en cada uno de los sistemas estudiados. Los valores de  $\Pi$  y  $\zeta$



en estas condiciones los hemos representado mediante  $\Pi_m$  y  $\zeta_m$ , respectivamente.

TABLA VII-1

Presión superficial y potencial zeta para la c.m.f.

<u>Colector</u>	<u>pH</u>	<u>c.m.f. (M)</u>	<u><math>\Pi_m</math> (dyn cm<sup>-1</sup>)</u>	<u><math>\zeta_m</math> (mV)</u>
Decilamina	6,5	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,4	-23,5
	10,0	$1,7 \cdot 10^{-5}$	3,2	-12,3
Dodecilamina	6,5	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,5	-3,5
	10,0	$5,5 \cdot 10^{-6}$	6,3	-10,0

La influencia del pH de la disolución de dodecilamina, a concentración constante ( $5 \cdot 10^{-5}$  M), sobre la recuperación, presión superficial y cantidad adsorbida en la interfase sólido/líquido se presenta en la figura VII.14. En ella se observa que existe una mejor correspondencia entre las curvas de recuperación y adsorción en la interfase sólido/líquido que la existente entre aquella y la de la presión superficial. No obstante, el máximo que aparece en esta última curva en torno al  $pK_a$  de la dodecilamina (fig. VII.14) se encuentra también en las curvas de recuperación de la fluorita cuando se utilizan concentraciones más pequeñas de este colector (Brucke, 1977).



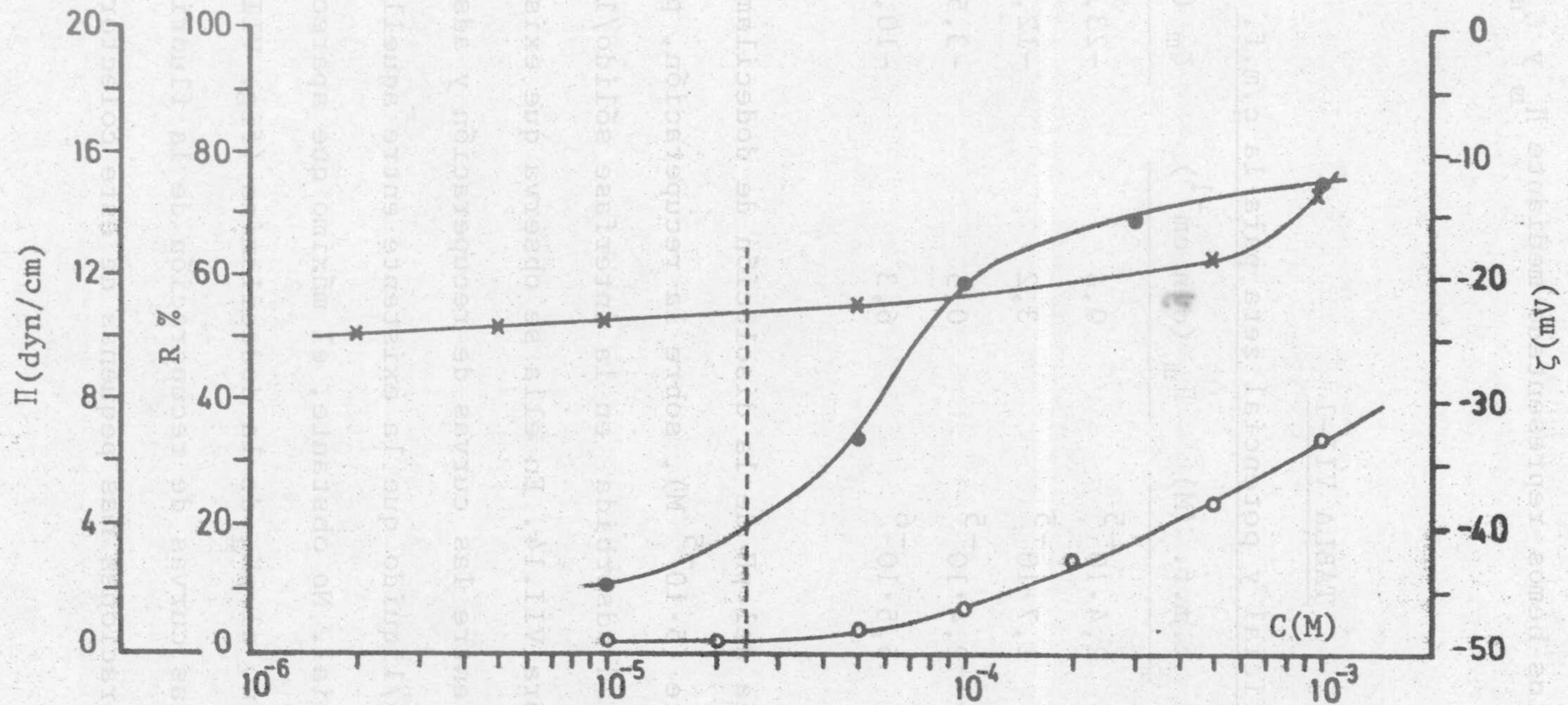


Figura VII.12a. Recuperación, presión superficial y potencial zeta de la fluorita en función del logaritmo de la concentración de cloruro de decilamonio a pH = 6,5 y 20 °C. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; ● R %; ○ Π; x ζ.



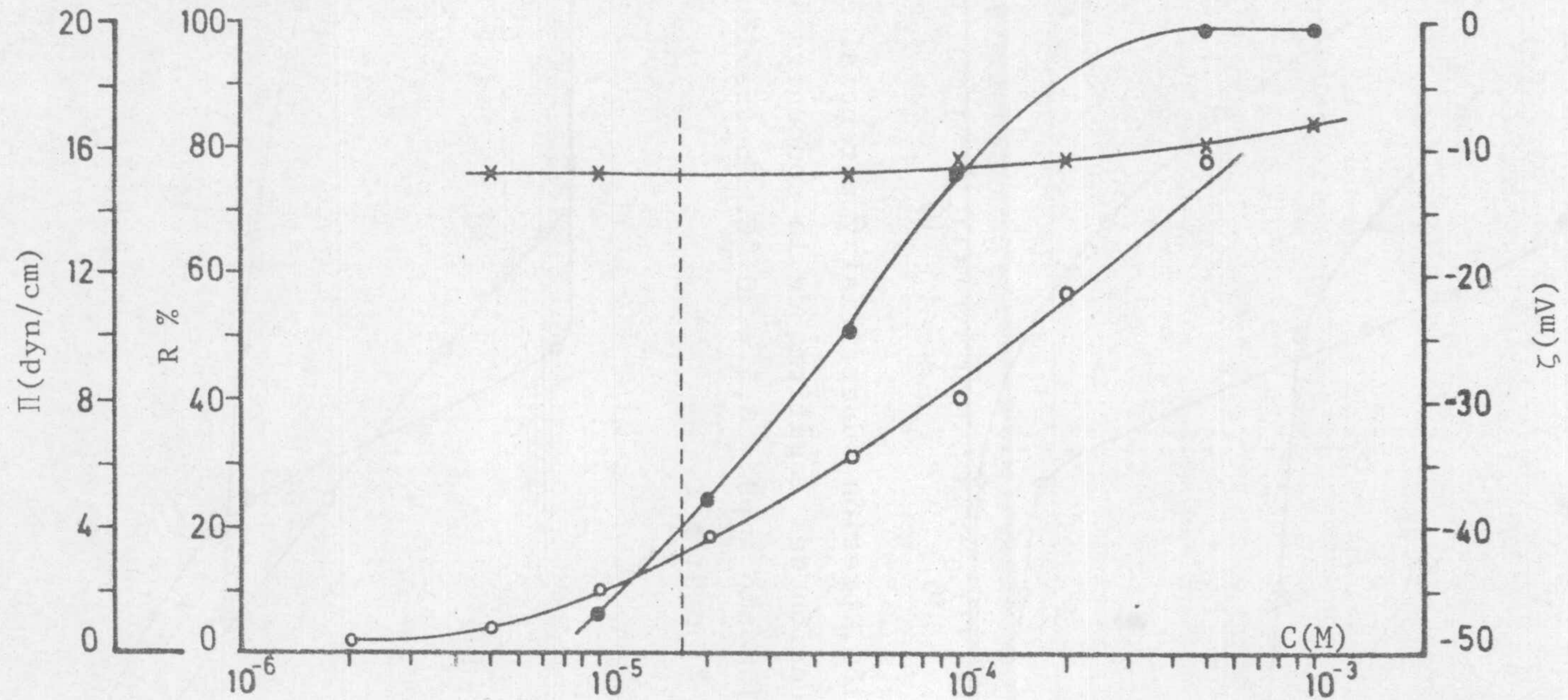


Figura VII.12b. Recuperación, presión superficial y potencial zeta de la fluorita en función del logaritmo de la concentración de cloruro de decilamonio a pH = 10,0 y 20 °C. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; ● R %; ○ Π; x ζ.



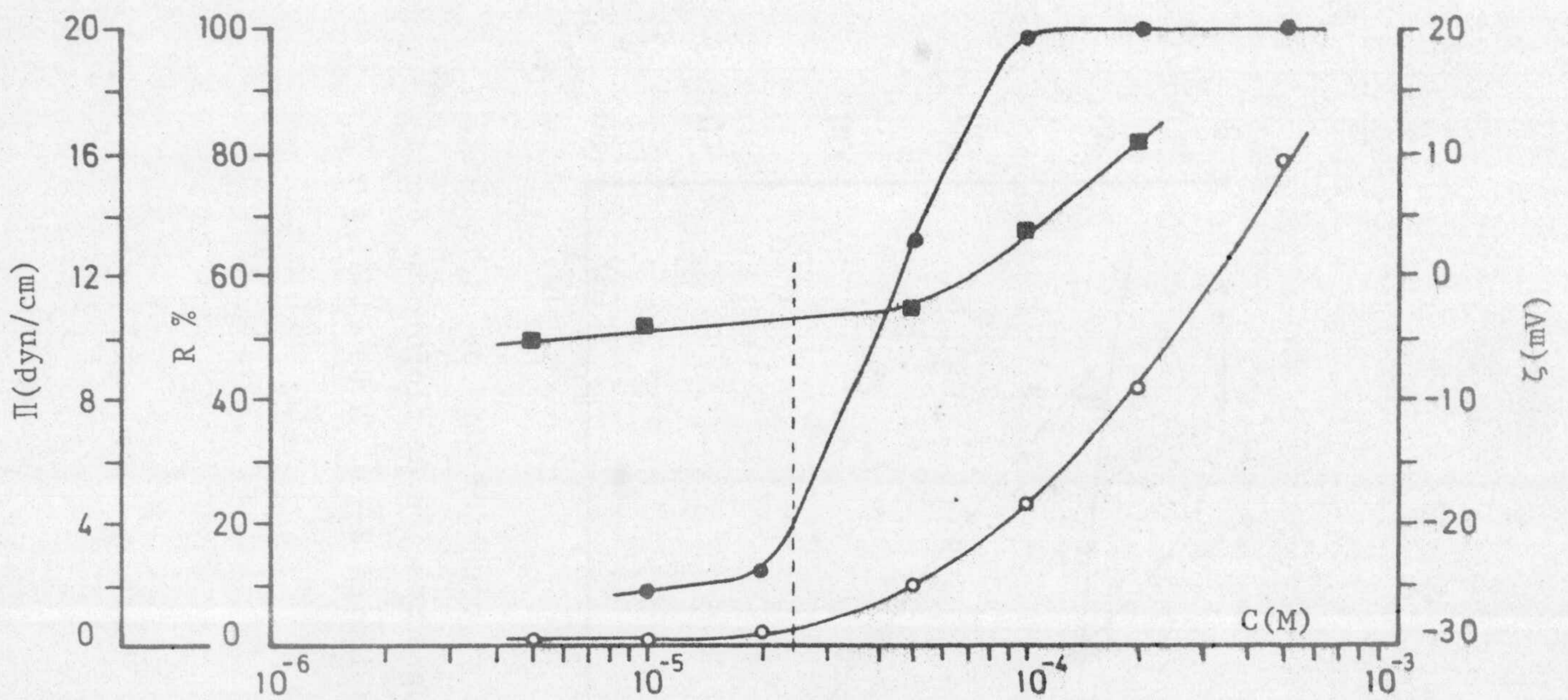


Figura VII.13a. Recuperación, presión superficial y potencial zeta de la fluorita en función del logaritmo de la concentración de cloruro de dodecilamonio a pH = 6,5 y 20 °C. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; ● R %; ○  $\Pi$ ; ■  $\zeta$ .

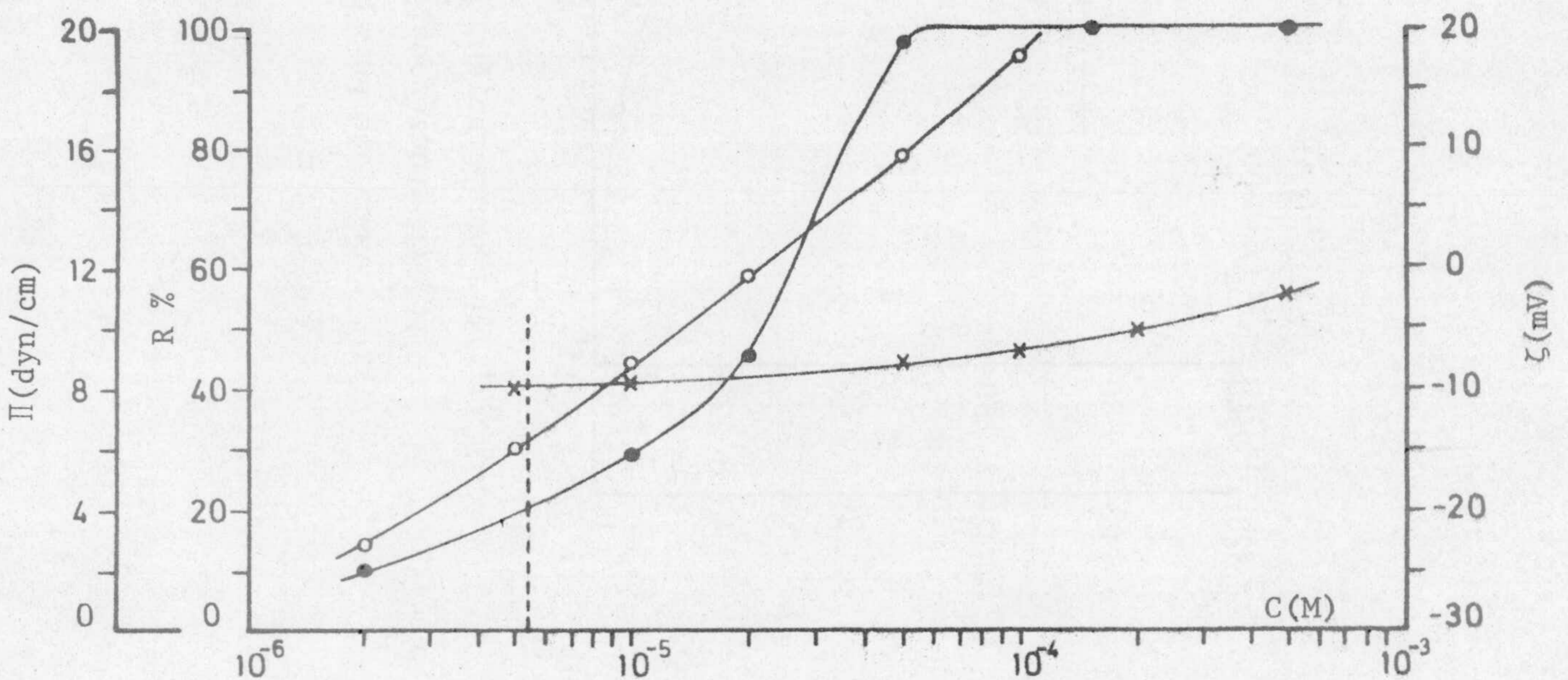


Figura VII.13b. Recuperación, presión superficial y potencial zeta de la fluorita en función del logaritmo de la concentración de cloruro de dodecilamonio a pH = 10,0 y 20 °C. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N de ClNa; ● R %; ○  $\Pi$ ; x  $\zeta$ .



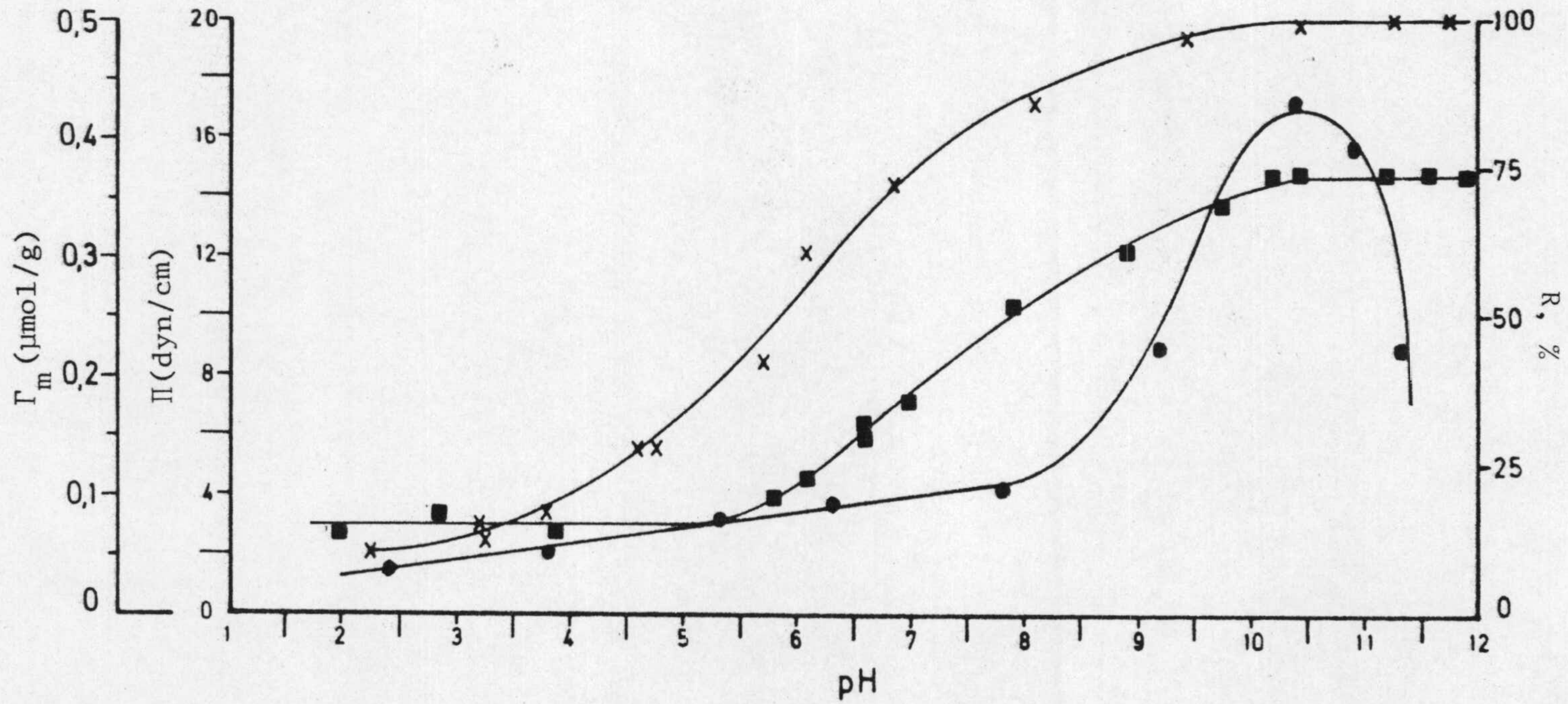


Figura VII.14. Recuperación, presión superficial y densidad de adsorción en la interfase sólido/líquido en función del pH, para una concentración  $5 \cdot 10^{-5}$  M de cloruro de dodecilamonio. Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-4}$  N ClNa; x R %; ●  $\Pi$ , 20 °C; ■  $\Gamma_m$ , 25°C.



VII. 3.2. DENSIDAD DE ADSORCION Y POTENCIAL ELECTRICO EN LA INTER-  
FASE AIRE/DISOLUCION

Como hemos visto en el capítulo II de esta Memoria, las sales de las aminas primarias se hidrolizan en disolución acuosa. La extensión de este proceso se puede establecer a partir del equilibrio ácido/base:



donde B representa la amina neutra ( $\text{RNH}_2$ ). La constante de disociación ácida para el equilibrio anterior viene dada por:

$$K_a = \frac{a_B a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{BH}^+}} \quad (7.5)$$

donde  $a_B$ ,  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  y  $a_{\text{BH}^+}$  representan las actividades de la amina neutra, ión  $\text{H}_3\text{O}^+$ , y especie iónica  $\text{BH}^+$ , respectivamente, en el equilibrio.

En las condiciones empleadas en el presente estudio (disoluciones diluidas  $< 10^{-3}$  M) los coeficientes de actividad se pueden considerar iguales a la unidad, y por tanto podemos escribir:

$$K_a = \frac{C_B a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{BH}^+}} \quad (7.6a)$$

y

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \frac{C_{\text{BH}^+}}{C_B} \quad (7.6b)$$



donde  $C_B$  y  $C_{BH^+}$  son las concentraciones molares de las especies neutra y catiónica, respectivamente, en el seno de la disolución. El valor del  $pK_a$  utilizado para las aminas empleadas en el presente estudio ha sido 10,65 (Hoerr y col, 1943; Smith, 1973).

La concentración total de amina viene dada por:

$$C_a = C_B + C_{BH^+} \quad (7.7)$$

Bajo nuestras condiciones experimentales, pH y concentración de electrolito inorgánico constante, la variación de la presión superficial de las disoluciones con la concentración de amina se puede representar, de acuerdo con la isoterma de adsorción de Gibbs, mediante la expresión:

$$d\Pi = -d\gamma = \Gamma_{BH^+} d\mu_{BH^+} + \Gamma_B d\mu_B \quad (7.8)$$

donde  $\Gamma_i$  es la concentración superficial de exceso de la especie  $i$ . Teniendo en cuenta que el término del potencial químico,  $d\mu_i$ , se obtiene a través de la expresión:

$$d\mu_i = kT \, d\ln C_i \quad (7.9)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta en Kelvins y  $k$  la constante de Boltzmann, la (7.8) se puede escribir:

$$d\Pi = 2,303 \, kT (\Gamma_{BH^+} \, d\log C_{BH^+} + \Gamma_B \, d\log C_B) \quad (7.10)$$

Combinando las ecuaciones (7.6), (7.7) y (7.10) se tiene finalmen-



te que

$$d\Pi = 2,303 \text{ kT } (\Gamma_{\text{BH}^+} + \Gamma_{\text{B}}) \text{ dlog } C_a \quad (7.11)$$

Por otra parte, la concentración total de colector en la interfase gas/líquido viene dada por la ecuación:

$$\Gamma_a = \Gamma_{\text{BH}^+} + \Gamma_{\text{B}} \quad (7.12)$$

Además, en la región que rodea a la burbuja de gas se puede aplicar la siguiente expresión:

$$K' = \frac{\Gamma_{\text{B}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^i}{\Gamma_{\text{BH}^+}} \quad (7.13)$$

donde  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}^i$  representa la actividad de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la interfase gas/líquido.

Sustituyendo la ecuación (7.13) en la (7.11), obtenemos:

$$d\Pi = 2,303 \text{ kT } \Gamma_{\text{BH}^+} \left( 1 + \frac{K'}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^i} \right) \text{ dlog } C_a \quad (7.14)$$

de donde podemos obtener una expresión para  $\Gamma_{\text{BH}^+}$

$$\Gamma_{\text{BH}^+} = \frac{0,4343 (d\Pi/d\text{log } C_a)}{\text{kT } \{1 + (K'/a_{\text{H}_3\text{O}^+}^i)\}} \quad (7.15)$$

El término  $d\Pi/d\text{log } C_a$  es la pendiente de la curva que re-



presenta la dependencia de la presión superficial con el logaritmo de la concentración molar a una concentración total dada (c.m.f.). Los valores de  $d\Pi/d\log C_a$  se han obtenido, como ya se ha expuesto en el capítulo VI, ajustando los datos de  $\Pi$  frente a  $\log C_a$  a un polinomio de la forma

$$\Pi = a_n (\log C_a)^n + \dots + a_1 \log C_a + a_0 \quad (7.16)$$

mediante el método de mínimos cuadrados, donde  $a_n, \dots, a_0$  son constantes.

Suponiendo  $K' = K_a$  puede calcularse  $\Gamma_{BH^+}$  a partir de la ecuación (7.15) siempre que se conozca  $a_{H_3O^+}$ .

La presencia de la especie catiónica  $BH^+$  da lugar a un potencial de interfase,  $\psi_0$ , en la superficie de la burbuja de gas durante el proceso de flotación. La magnitud de  $\psi_0$  vendrá determinada por el valor de  $\Gamma_{BH^+}$ . Estos dos parámetros están relacionados por la expresión de Gouy:

$$\Gamma_{BH^+} = \left[ \frac{2z\epsilon n_0 kT}{\pi^*} \right]^{1/2} \sinh \left( \frac{ze\psi_0}{kT} \right) \quad (7.17)$$

los términos  $z, \epsilon, n_0, e$  y  $\pi^*$  representan, respectivamente, la valencia de la amina catiónica, la constante dieléctrica de la disolución,



el número total de iones por unidad de volumen, la unidad de carga eléctrica y la constante matemática, 3,14159.

Para disoluciones acuosas de electrolitos binarios a 20 °C,  $\psi_0$  en milivoltios viene dado:

$$\psi_0 = 50,6 \text{ arc sinh } (1,378 \cdot 10^{-14} \cdot C_e^{-1/2} \Gamma_{BH^+}) \quad (7.18)$$

donde  $C_e$  es la concentración total de iones, suma de las concentraciones molares de cloruro de alquilamonio, ClNa y NaOH (utilizado para ajustar el pH), y  $\Gamma_{BH^+}$  está expresado en iones  $\text{cm}^{-2}$ .

Para relacionar la actividad de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la interfase gas/líquido,  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}^i$ , con la de los mismos iones en el seno de la disolución,  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , podemos servirnos de la ecuación de Boltzmann:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+}^i = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \exp \left[ - \frac{\psi_0}{25,3} \right], \text{ a } 20 \text{ °C} \quad (7.19)$$

las ecuaciones (7.15), (7.18) y (7.19) constituyen una descripción matemática de la superficie de la burbuja y de la doble capa eléctrica formada como consecuencia de las especies  $\text{BH}^+$  adsorbidas. Para los sistemas aquí estudiados, una solución única de  $\psi_0$ ,  $\Gamma_{\text{BH}^+}$  y  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}^i$  debe satisfacer simultáneamente las tres ecuaciones anteriormente citadas. En la tabla VII-2 quedan reflejados los resultados obtenidos para las condiciones de flotación presentadas en la tabla VII-1.



TABLA VII-2

Parámetros calculados para la interfase aire/líquido  
en las condiciones de mínima flotación

Colector	pH	pH <sup>i</sup>	$\Gamma_{BH^+}$ (iones/cm <sup>2</sup> )	$\Gamma_B$ (iones/cm <sup>2</sup> )	$\psi_0$ (mV)
Decilamina	6,5	7,7	$3,93 \cdot 10^{12}$	$4,50 \cdot 10^9$	70,4
	10,0	11,6	$6,50 \cdot 10^{12}$	$5,30 \cdot 10^{13}$	91,0
Dodecilamina	6,5	9,4	$2,82 \cdot 10^{13}$	$1,47 \cdot 10^{12}$	167,0
	10,0	11,7	$7,63 \cdot 10^{12}$	$8,54 \cdot 10^{13}$	99,2

VII. 3.3. ENERGIA DE INTERACCION ENTRE DOBLES CAPAS: MODELO DE HOGG

La comparación de los valores de potencial zeta dados en la tabla VII-1 con los de  $\psi_0$ , reflejados en la tabla VII-2, sugieren la existencia de una fuerza de atracción debida a la interacción de las dos dobles capas cargadas con signo opuesto, cuando una partícula de fluorita y una burbuja de gas se aproximan una a la otra. Devereux y de Bruyn (1963) han obtenido la energía de interacción ( $V_{DL}$ ) entre dobles capas eléctricas diferentes para un gran rango de potenciales de interfase. Estos autores utilizaron una descripción matemática bastante rigurosa y que requiere integraciones numéricas muy tediosas. Hogg y col (1966), por el contrario, han presentado ecuaciones sencillas que permiten calcular la interacción entre dobles capas eléctricas diferentes. Si consideramos a las interfases como planos paralelos e infinitos, la energía de



interacción,  $V_{DL}$ , para una separación  $H_o$ , viene dada por:

$$V_{DL} = \frac{\epsilon\chi}{8\pi^*} (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) \left[ \{1 - \coth(\chi H_o)\} + \frac{2\psi_{01}\psi_{02}}{\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2} \operatorname{cosech}(\chi H_o) \right] \quad (7.20)$$

donde  $\psi_{01}$  y  $\psi_{02}$  son los potenciales superficiales de las interfases a separación infinita,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica de la disolución y  $\chi$  el parámetro de Debye-Hückel, que viene dado por:

$$\chi = \left[ \frac{8\pi^* e^2 z^2 n_o}{\epsilon kT} \right]^{1/2} \quad (7.21)$$

La ecuación (7.20) supone que los potenciales de las interfases,  $\psi_{01}$  y  $\psi_{02}$ , son independientes de la separación entre ellas,  $H_o$ . Para disoluciones acuosas a 20 °C la ecuación (7.20) puede escribirse:



$$V_{DL} = 1,163 \cdot 10^{-3} \sqrt{C_e} (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) \left[ \{1 - \coth(\chi H_o)\} + \right. \\ \left. + \frac{2\psi_{01} \psi_{02}}{\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2} \operatorname{cosech}(\chi H_o) \right] \quad (7.22)$$

donde  $V_{DL}$  tiene unidades de  $\text{erg/cm}^2$  si  $\psi_{01}$  y  $\psi_{02}$  se expresan en mV y la concentración total,  $C_e$ , en moles por litro.

La tabla VII-3 refleja los valores de  $V_{DL}$  correspondientes a las condiciones de "mínima flotación", para separaciones  $H_o = 2/\chi$  y  $H_o = 1/\chi$ . La primera distancia representa la separación a la que las dos interfases se solapan ligeramente, mientras que para  $H_o = 1/\chi$  se produce una sustancial interpenetración de las mismas.

TABLA VII-3

Energía potencial de interacción entre dobles capas eléctricas

Colector	pH	$-V_{DL}$ ( $\text{erg/cm}^2$ )	
		$H_o = 2/\chi$	$H_o = 1/\chi$
Decilamina	6,5	0,037	0,152
	10,0	0,033	0,160
Dodecilamina	6,5	0,046	0,300
	10,0	0,032	0,168



#### VII. 3.4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados reflejados en las figuras VII.12 y VII.13 así como en la tabla VII-1, sugieren que se produce una significativa adsorción de las especies amina en la interfase aire/disolución y que, además, la especie catiónica,  $R-NH_3^+$ , se adsorbe ampliamente en la interfase sólido/líquido, ya que se produce un notable descenso en el potencial zeta de la fluorita respecto al medido en ausencia de colector. Si se comparan los resultados obtenidos para los dos colectores, a cada uno de los pH, se puede observar que el cloruro de dodecilamonio es el más activo de ambos frente a las dos interfases aquí estudiadas. Como consecuencia de esto, para obtener una determinada recuperación de la fluorita es necesario una menor concentración cuando se utiliza el colector de mayor longitud de cadena.

Por otra parte, se puede afirmar que los iones  $R-NH_3^+$  se adsorben preferentemente en la interfase sólido/líquido, mientras que la amina neutra lo hace en la interfase aire/disolución (véase tabla VII-2).

Del análisis de la figura VII.14 cabe destacar la excelente correlación existente entre las curvas que muestran la recuperación del mineral y la adsorción de colector en la interfase sólido/líquido como una función del pH. Esta relación entre flotación y adsorción es generalmente admitida y se ha encontrado en varios



sistemas (Gutiérrez e Iskra, 1977; Natarajan e Iwasaki, 1977).

Otro hecho que destaca en la figura VII.14 es la existencia de un máximo en torno a pH 10,4 en la curva que muestra la presión superficial en función del pH.

Este fenómeno se ha encontrado también en otras propiedades conectadas con la flotación, como por ejemplo, los ángulos de contacto (Buckenham y Rogers, 1954; Smith, 1963; 1973; Zorin y col, 1979).

El hecho de que este máximo aparezca a un valor de pH muy próximo al  $pK_a$  de la dodecilamina indica que la asociación de los iones con las moléculas neutras de colector podría ser responsable del notable incremento que se produce en la presión superficial, y por lo tanto, en la flotación, de acuerdo con la tesis apuntada por Somasundaran en 1976 sobre la posible existencia de complejos "ionomoleculares". En este sentido, Kung y Goddard (1969), utilizando la técnica del análisis térmico diferencial, han indicado la formación de complejos 1:1, de gran estabilidad, entre aminas primarias de cadena lineal y sus sales (cloruros) y además, que la conversión de las especies individuales a la forma compleja es completa cuando se mezclan cantidades equimoleculares de moléculas e iones de surfactante. También Modi y Fuerstenau (1960) han sugerido como responsables de la flotación de corindón con dodecilamina a valores altos de pH, a la asociación, a través de fuerzas de van der Waals, de las moléculas neutras con las cadenas hidrocarbonadas



de las especies iónicas adsorbidas.

Por otra parte, la caída que se produce en la presión superficial para valores de  $\text{pH} > 10,6$  podría deberse al efecto de la amina neutra precipitada. No hay que olvidar que para la concentración de dodecilamina utilizada ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) la especie neutra empezaría a precipitar a  $\text{pH} \approx 10,2$  (Smith, 1963).

En otro orden de cosas, el tratamiento que se ha utilizado para obtener los valores del potencial de las burbujas de aire (tabla VII-2) está basado en la teoría propuesta por Gouy (1910) y, por lo tanto, se aplica únicamente a situaciones ideales. Han sido muchas las correcciones que se han hecho a la ecuación (7.17), discutidas ampliamente en la bibliografía (Booth, 1951; Bolt, 1955; Buckingham, 1956; Haydon y Taylor, 1960a); sin embargo, Haydon (1964) ha demostrado que para disoluciones de concentración menor de  $10^{-2}$  M y valores de  $\psi_0$  del orden de 100 mV, la corrección neta para el valor de  $\psi_0$  es como máximo del 3%; sin embargo, Bleier y col (1976) han propuesto una corrección del 2% para disoluciones de igual rango de concentración y valores de  $\psi_0$  mayores de 100 mV.

No obstante, los valores de  $\Gamma_{\text{BH}^+}$  y  $\psi_0$  presentados en la tabla VII-2 pueden parecer inusualmente altos. Schulze (1975) ha obtenido valores para el potencial zeta de las burbujas de aire en presencia de dodecilamina que están en el rango de 10-60 mV para  $\text{pH} \geq 6$ .



Estos valores son considerablemente menores que los encontrados en el presente estudio (99,2-167 mV). La discrepancia entre ellos parece demasiado grande como para deberse únicamente a la diferencia existente entre  $\psi_0$  y  $\zeta$ .

Sin embargo, recientemente, Usui y Sasaki (1978), utilizando el método del potencial de sedimentación, han medido valores de  $\zeta$  para burbujas de argón en disoluciones de hexadecilsulfato sódico y bromuro de hexadeciltrimetilamonio. En cada uno de los casos, y para un rango de concentraciones semejante al reflejado en la tabla VII-1, los valores de  $|\zeta|$  fueron mayores de 100 mV. Igualmente, Bleier y col (1976; 1977), mediante medidas de tensión superficial, han encontrado valores de  $\psi_0$  en el rango de 98 a 213 mV, para distintos colectores de tipo amina; como se puede ver, estos valores son muy similares a los presentados en la tabla VII-2 (70,4-167 mV).

En lo que respecta a la energía de interacción entre las dos capas eléctricas (tabla VII-3), si se comparan los valores obtenidos con los tabulados por Devereux y de Bruyn (1963), se puede observar que aquellos sobreestiman ligeramente el valor de  $V_{DL}$ . Es necesario tener presente que la ecuación (7.20) se aplica estrictamente a interacciones en las que la separación ( $H_0$ ) entre las capas es grande o los potenciales superficiales son menores de 25,3 mV a 20 °C. En nuestro caso los valores de  $\psi_0$  exceden ampliamente este valor. Sin embargo, aunque los valores de  $V_{DL}$  estén sobreestimados, se mantiene el significado cualitativo de estos



datos, desprendiéndose de ellos que existe una atracción considerable entre las dos interfases cargadas con signo opuesto. Para tener una idea de la importancia de esta interacción, podemos considerar las fuerzas de atracción que normalmente se tienen en cuenta en la descripción matemática de las dispersiones, es decir, las fuerzas de dispersión de London-van der Waals entre dos láminas (en agua), para separaciones  $H_0\chi = 1$  y  $H_0\chi = 2$ . Overbeek (1952) ha dado la siguiente expresión para la energía potencial de atracción,  $V_A$ , cuando  $H_0$  es pequeño comparado con el espesor de las láminas:

$$V_A(H_0) = - \frac{A_{121}}{48\pi * H_0^2} \quad (7.23)$$

donde  $A_{121}$  es la constante apropiada de Hamaker; para partículas de fluorita en medio acuoso, esta constante tiene un valor de  $3,5 \cdot 10^{-14}$  erg (Buettner y Gerlach, 1970; Visser, 1972). Para las separaciones consideradas en el presente estudio, los valores de  $V_A$  obtenidos se presentan en la tabla VII-4.

Comparando estos valores con los de  $V_{DL}$  se puede ver que estos últimos son casi  $10^3$  veces mayores para cada valor de  $H_0$ .

Por último, se ha de hacer constar que en el tratamiento seguido en el presente estudio no se ha tenido en cuenta la posibilidad de que se formen complejos de la forma  $BBH^+$  (Kung y Goddard,



1969). Si en las condiciones de mínima flotación hay presentes especies de este tipo, se producirá una adsorción de las mismas en la interfase aire/disolución y, naturalmente, los valores de  $\psi_0$  serán distintos a los presentados en la tabla VII-2.

TABLA VII-4

Energía potencial de atracción,  $V_A$

<u>Colector</u>	<u>pH</u>	<u><math>-V_A \cdot 10^5</math> (erg/cm<sup>2</sup>)</u>	
		<u><math>H_O \chi = 1</math></u>	<u><math>H_O \chi = 2</math></u>
Decilamina	6,5	20,6	5,15
	10,0	23,0	5,75
Dodecilamina	6,5	20,6	5,15
	10,0	22,6	5,65



CAPITULO VIII

CONCLUSIONES



## VIII. CONCLUSIONES

Como resumen de todo lo anteriormente expuesto, se pueden considerar las siguientes conclusiones y aportaciones:

1.- Se ha diseñado y realizado en nuestro Departamento una célula de medida que permite estudiar, mediante espectroscopía infrarroja de ATR, las especies adsorbidas sobre las partículas de mineral provenientes directamente de los ensayos de flotación y adsorción. Así mismo, se ha puesto a punto un método de análisis cuantitativo que permite determinar mediante espectroscopía infrarroja, la concentración de agente tensioactivo tipo amina, en disolución, en una región muy inferior a la CMC de estos compuestos.

2.- El potencial zeta de la fluorita se modifica apreciablemente cuando se utilizan diferentes tiempos de acondicionamiento en la disolución.

3.- El punto isoeléctrico, en disoluciones de alquilsulfonato de sodio, es inferior al obtenido en ausencia de este surfactante. Esta conducta permite asegurar que los iones alquilsulfonato se adsorben fuertemente sobre la fluorita y que existe una interacción específica entre la cabeza polar del colector y la superficie del mineral. Por otra parte, el potencial zeta permanece prácticamente constante en un amplio intervalo de concentraciones de este surfac-



tante. Ello sugiere la acción simultánea de dos procesos que se contrarrestan: a) la adsorción de surfactante, que provocaría un incremento en la carga negativa, y b) la compresión de la parte difusa de la doble capa eléctrica debido a la presencia de contraiones  $\text{Na}^+$ , que produciría una disminución de  $|\zeta|$ .

4.- De la forma y disposición de las isothermas de adsorción de los iones alquilsulfonato sobre la superficie sólida, se concluye que, en la zona de menores densidades de adsorción, ésta tiene lugar sobre los sitios energéticamente más activos, mediante interacciones de tipo mixto, es decir, interacciones químicas entre los iones alquilsulfonato y los "sitios" de la superficie con carga de signo opuesto, y físicas, de tipo puramente electrostático. Cuando la densidad de adsorción aumenta, la interacción entre las cadenas alquílicas del colector es cada vez más importante, siendo este factor el que determina el cambio brusco de pendiente en las isothermas. Finalmente, la precipitación sobre la superficie de la fluorita de un alquilsulfonato de calcio justificaría el tramo casi vertical de dichas isothermas.

5.- El proceso de adsorción del ión alquilsulfonato en la interfase sólido-líquido es esencialmente físico en el intervalo inferior de temperaturas ensayado (278-298 K), mientras que el comportamiento en el intervalo considerado de temperaturas más altas (298-323 K) corres



ponde principalmente a un proceso de quimisorción, con energías de activación implicadas en el mismo. La dependencia de la adsorción con el pH confirmaría también la existencia de una interacción química en el sistema fluorita-disolución de alquilsulfonato de sodio.

6.- Los resultados obtenidos para la adsorción de iones alquilsulfonato sobre la fluorita nos permiten proponer, para la zona de bajos grados de recubrimiento, que las moléculas adsorbidas sobre la superficie están bastante inclinadas respecto de la vertical, mientras que a mayores densidades de adsorción las moléculas de colector adoptarían una ordenación predominantemente vertical.

7.- La energía libre molar parcial relativa de los iones alquilsulfonato disminuye a medida que aumenta la cantidad de surfactante adsorbida, siendo esta dependencia muy acentuada hasta valores de  $\Gamma_m$  de aproximadamente  $0,3 \mu\text{mol/g}$ . La contribución a la energía de cohesión por grupo  $\text{CH}_2$ , obtenida a partir de los valores de  $\overline{\Delta G}_{\text{ads}}^0$  es de aproximadamente  $1,8 \text{ RT}$ , indicando ello la existencia de una interacción significativa entre la cadena hidrocarbonada y la superficie mineral.

8.- Las diferencias existentes en los valores del calor isostérico de adsorción de los iones alquilsulfonato en la interfase sólido-disolución, así como en el cambio de la entropía debido al proceso global (adsorción mas dilución), para el dodecil y tetradecilsulfonato,



apuntan hacia un importante papel de la estructura ordenada que el agua tiene en dicha interfase y alrededor de las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de surfactante.

9.- El estudio y caracterización de las especies adsorbidas sobre la fluorita, mediante la utilización de la espectroscopía infrarroja de ATR, ha permitido poner de manifiesto la existencia de un compuesto superficial cuya composición es próxima a la del dodecilsulfonato de calcio, así como la inexistencia de agua molecular adsorbida sobre la superficie. El mecanismo de adsorción del ión alquilsulfonato sobre la fluorita se realizaría en dos etapas. En una primera, que supondría un proceso de quimisorción, se forma un compuesto del tipo  $-CaDS$ , fuertemente ligado a la superficie y que no puede extraerse con un disolvente orgánico. La segunda etapa comporta la adsorción de alquil sulfonato de calcio, precipitado, sobre las especies previamente adsorbidas.

10.- Las isothermas de adsorción de los surfactantes en la interfase aire-disolución muestran que la cantidad adsorbida aumenta cuando lo hace la longitud de la cadena y la concentración de colector. Las isothermas son del tipo Langmuir para los alquilsulfonatos, mientras que la isoterma de Freundlich describe mejor la adsorción en el caso de los cloruros de alquilamonio. A la vista de las isothermas de adsorción de los alquilsulfonatos se puede afirmar que debe existir un



mecanismo de adsorción diferente, dependiendo de la concentración de equilibrio que se considere. En todo el rango de concentraciones estudiado, las densidades de adsorción en el caso de los cloruros de alquilamonio son mayores que en el de los alquilsulfonatos de sodio.

11.- De los resultados obtenidos en la adsorción de los surfactantes en la interfase aire-disolución se desprende que, tanto para los colectores aniónicos como catiónicos ensayados, la ecuación de estado propuesta por Tajima describe bastante mejor que la de Davies la película adsorbida, siendo esta última ecuación poco adecuada para predecir las presiones superficiales, sobre todo en la zona de mayores valores del área molecular, debido a la insuficiente contribución del término de cohesión a la presión superficial total. En general, la monocapa está tanto más comprimida cuanto menor es la temperatura y mayor es la longitud de la cadena.

12.- Se ha demostrado que, en todos los casos, la contribución de la cabeza polar del colector al cambio de la energía libre estándar en el proceso de adsorción en la interfase aire-disolución, es mayor en los alquilsulfonatos que en los cloruros de alquilamonio, indicando con ello una mayor interacción en el primer caso. Por otra parte, los cambios de temperatura tienen poco efecto sobre el valor de  $\overline{\Delta G}_{ads}^{\circ}$



13.- El predominante papel de los efectos entrópicos, encontrado en el proceso de adsorción de los alquilsulfonatos de sodio en la inter fase aire-disolución, podría apuntar hacia la existencia de una estructura ordenada del agua alrededor de la cadena alquílica, que se modifica notablemente cuando ésta se adsorbe en la interfase.

14.- Se ha encontrado que las variaciones de la entropía, entalpía y energía interna, asociadas con la formación de la interfase aire-disolución acuosa de alquilsulfonato, son positivas en todo el inter valo de concentraciones ensayado y que aumentan cuando lo hacen éstas y la temperatura, observándose además, una dependencia lineal de dichas magnitudes con la concentración de surfactante. Los valores del cambio de entropía, entalpía y energía interna, siguen la tendencia: tetradecil > dodecil > hexadecilsulfonato.

15.- La adsorción de alquilsulfonato de sodio en la interfase aire-di solución es un proceso favorable desde el punto de vista entrópico y desfavorable desde el punto de vista energético, prevaleciendo el primero de los términos sobre el segundo, en el balance energético global.

16.- La recuperación de la fluorita, mediante flotación, empleando alquilsulfonato de sodio como colector, es tanto mayor cuanto mayor es la longitud de la cadena alquílica y la concentración de surfac-



tante utilizada. Todas las curvas de recuperación en función del pH muestran, para concentraciones pequeñas, un máximo en torno a los valores de pH neutro. A medida que la concentración de colector aumenta, el máximo de la curva de recuperación se desplaza hacia valores de pH cada vez más ácidos. Para las concentraciones más altas, la eficacia de la flotación parece relativamente independiente del pH hasta un valor de aproximadamente 9, a partir del cual se produce una disminución de la recuperación, tanto más brusca cuanto mayor es la concentración utilizada.

17.- La alta recuperación obtenida en torno al PCN del sistema fluorita-disolución de alquilsulfonato de sodio, incluso para concentraciones pequeñas de este colector, muestra que la interacción normal adsorbato-adsorbente es de origen fundamentalmente químico. Esta interacción, de naturaleza química, es suficientemente fuerte como para inhibir, en un amplio intervalo de pH, la repulsión electrostática entre la cabeza polar del colector y la superficie del mineral. Igualmente, se ha encontrado que la posible existencia de un precipitado de alquilsulfonato de calcio no es responsable de la flotación de la fluorita.

18.- La semejanza existente en la dependencia con el pH de la recuperación por flotación y la adsorción de colector en la interfase aire-disolución de alquilsulfonato de sodio, pone de manifiesto que



esta última interfase juega un papel, al menos tan importante como el de la interfase sólido-disolución, en el proceso de flotación, y que ha de ser considerada en cualquier estudio que pretenda mejorar la eficacia de dicho proceso.

19.- De los estudios de adsorción, tensión superficial y flotación llevados a cabo con los cloruros de alquilamonio, se ha encontrado que la formación de complejos entre las moléculas neutras de colector y sus correspondientes iones podría ser responsable del notable aumento que se produce en la adsorción de estos compuestos sobre las interfases fluorita-disolución y aire-disolución, para valores de pH en torno al  $pK_a$  de las aminas.

20.- Se ha determinado el potencial eléctrico existente en la interfase aire-disolución acuosa de cloruro de alquilamonio, debido a la adsorción en dicha interfase de la especie iónica. Los iones  $R-NH_3^+$  parecen adsorberse preferentemente en la interfase sólido-líquido, mientras que la amina neutra lo hace en la interfase aire-disolución. Con estos datos, y haciendo uso del modelo de Hogg, se ha estimado la energía de interacción electrostática entre las interfases fluorita-disolución y aire-disolución. Esta energía es la responsable de la atracción entre las partículas de fluorita y las burbujas de gas, y sus modificaciones deberían por tanto utilizarse para influir en la cinética del proceso de flotación.



CAPITULO IX

BIBLIOGRAFIA



## IX. BIBLIOGRAFIA

- ADDERSON, J.E. y TAYLOR, H., 1964. The effect of temperature on the critical micelle concentration of dodecylpyridinium bromide. *J. Colloid Sci.*, 19(6): 495-500.
- ALIAGA, W. y ANFRUNS, J., 1977. Potencial zeta y flotación de bari-  
tina y fluorita, en "Avances en flotación", S. Castro y J. Alvarez,  
Eds., Escuela de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile,  
vol. 3, pp. 269-284.
- APLAN, F.F. y FUERSTENAU, D.W., 1962. Principles of nonmetallic mi-  
neral flotation, in "Froth flotation", 50th An. Vol., D.W. Fuerste-  
nau, Ed., AIME, New York, pp. 170-214.
- ARATONO, M., YAMANAKA, M., MATUBAYASI, N., MOTOMURA, K. y MATUURA, R.,  
1980. Thermodynamic study on the adsorption of dodecylammonium chlo-  
ride at water/hexane interface.  
*J. Colloid Interface Sci.*, 74(2): 489-494.
- BAHR, A., 1966. The influence of some electrolytes on the flotation  
of fluorite by sodium oleate.  
Dissertation, T.H. Clausthal, Clausthal.
- BAHR, A., CLEMENT, M. y SURMATZ, H., 1968a. On the effect of inorga-  
nic and organic substances on the flotation of some non-sulfide mi-  
nerals by using fatty-acid-type collectors.  
8th Int. Miner. Process. Congr., Leningrad, paper S-11, 12pp.



- BAHR, A., CLEMENT, M. y LUTHER, H., 1968b. Uber den einfluss einiger elektrolyte auf die flotation von flusspat mit natriumoleat. *Erzmetall*, XXI(1-2): 1-8,63-67.
- BALL, B. y FUERSTENAU, D.W., 1971. Thermodynamics and adsorption behaviour in the quartz/aqueous surfactant system. *Discuss. Faraday Soc.*, 52: 361-371.
- BENSON, G.C. y CLAXTON, T.A., 1963. Calculation of the surface energy of the (110) face of some crystals possessing the fluorite structure. *Canadian J. Phys.*, 41(8): 1287-1293.
- BETTS, J.J. y PETHICA, B.A., 1960. The properties of ionized monolayers. Part. 4. Surface fugacities and standard heats of adsorption for three alkyl sodium sulphates. *Trans. Faraday Soc.*, 56: 1515-1528.
- BILSING, U. y GRUNER, H., 1973. Effect of dissolved ions on the flotation of spar minerals. *Freiberger Forschungs.*, A513: 29-43.
- BLAZY, P., CASES, J.M. y HOUOT, R., 1964a. Comportement physico-chimique différentiel des surfaces de la fluorine et de la barytine. *C.R. Acad. Sci., Sect. D*, 258: 250-252.
- BLAZY, P., HOUOT, R. y CASES, J.M., 1964b. Recovery and selectivity in treatment of fluorite. *7th Int. Miner. Process. Congr., New York, Vol.I, N. Arbiter, Ed., Gordon and Breach*, pp. 209-220.



- BLEIER, A., GODDARD, E.D. y KULKARNI, R.D., 1976. The structural effects of amine collectors on the flotation of quartz, in "Flotation", A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, Vol.1, Chap.6, pp. 117-147.
- BLEIER, A., GODDARD, E.D. y KULKARNI, R.D., 1977. Adsorption and critical flotation conditions. *J. Colloid Interface Sci.*, 59(3): 490-504.
- BOLT, G.H., 1955. Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer. *J. Colloid Sci.*, 10(2): 206-218.
- BOOTH, F., 1951. The dielectric constant of water and the saturation effect. *J. Chem. Phys.*, 19(4): 391-394; 1327-1328; 1615.
- BRADY, A.P., 1949. Surface tensions of aqueous solutions of two foam-fractionated detergents. *J. Phys. Chem.*, 53: 56-66.
- BROOKS, J.H. y PETHICA, B.A., 1964. Properties of ionized monolayers. Part.6. Film pressures for ionized spread monolayers at the heptane-water interface. *Trans. Faraday Soc.*, 60: 208-215.
- BRUQUE, J.M., 1977. Estudio sobre las propiedades de interfase del sistema fluorita-disolución acuosa y su aplicación a la flotación. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.



- BRUQUE, J.M., GONZALEZ-CABALLERO, F., PARDO, G. y PEREA, R., 1981. Flotation of fluorite with n-alkylammonium chlorides. Int. J. Miner. Process., en prensa.
- BUCKENHAM, M.H. y ROGERS, J., 1954. Flotation of quartz and felspar by dodecylamine. Trans. IMM, 64: 11-30.
- BUCKINGHAM, A.D., 1956. Theory of the dielectric constant at high field strengths. J. Chem. Phys., 25(3): 428-434.
- BUETTNER, H. y GERLACH, E., 1970. Van der Waals interaction of ionic and covalent crystals. Chem. Phys. Lett., 5(2): 91-92.
- BUJAKE, J.E. y GODDARD, E.D., 1965. Surface composition of sodium lauryl sulphonate and sulphate solutions by foaming and surface tension. Trans. Faraday Soc., 61: 190-195.
- BUTLER, J.N., 1964. Ionic equilibrium. A mathematical approach. Addison-Wesley Publ. Co., Inc., London. 547 pp.
- CARTA, M., CICCU, R., DEL FA, C., FERRARA, C., GHIANI, M. y MASSACCI, P., 1970. The influence of the surface energy structure of minerals on electric separation and flotation. IXth Int. Miner. Process. Congr., Prague, Vol.1, pp. 47-58.
- CARTA, M., CICCU, R., DEL FA, C., FERRARA, C., GHIANI, M. y MASSACCI, P., 1973. Improvement in electric separation and flotation by modification of energy levels in surface layers. Xth Int. Miner. Process. Congr., London, Paper 3, pp. 1-28.



CASES, J.M., 1967. La détermination du point de charge nulle des neosilicates en milieu aqueux.

J. Chim. Phys., 64(7-8): 1101-1107.

CASES, J.M., 1968. Les phénomènes physico-chimiques à l'interface. Application au procédé de la flottation.

These Doct. es Sciences, Université de Nancy, France.

CASES, J.M., 1970. On the normal interaction between adsorbed species and adsorbing surface.

Trans. AIME, 247: 123-127.

CASES, J.M., GOUJON, G. y SMANI, S., 1975. Adsorption of n-alkylamine chlorides on heterogeneous surfaces, in "Advances in interfacial phenomena of particulate solution/gas systems, application to flotation research". P. Somasundaran and R.B. Grieves, Eds., AIChE Symp. Ser., 71(150): 100-109.

CASES, J.M., 1979. Tensio-active adsorption at the solid-liquid interface. Thermodynamics and influence of adsorbant heterogeneity.

B. Mineral, 102(5-6): 684-707.

CHATTORAJ, D.K. y CHATTERJEE, A.K., 1966. Cohesive pressure of ionized monolayer and thickness of the interfacial phase.

J. Colloid Interface Sci., 21: 159-169.

CHOI, H.S., 1963. Correlation of electrochemical phenomena at fluoride-solution interface with floatability of fluorite.

Can. Met. Quarterly, 2(4): 405-414.



- CLEMENT, M., BRENNECKE, K. y BOUJER, J., 1973. Floatability of non-sulfidic minerals of low solubility such as barite, celestine, and fluorspar.  
Erzmetall, 26(5): 225-229.
- COCKBAIN, E.G., 1954. Adsorption of sodium dodecyl sulfate at the oil-water interface and application of the Gibbs equation.  
Trans. Faraday Soc., 50: 874-881.
- COLLINS, G.L. y JAMESON, G.J., 1977. Double-layer effects in the flotation of fine particles.  
Chem. Eng. Sci., 32: 239-246.
- CONNOR, P. y OTTEWILL, R.H., 1971. Adsorption of cationic surface active agents on polystyrene surfaces.  
J. Colloid Interface Sci., 37(3): 642-651.
- COOK, M.A. y LAST, A.W., 1950. Fluorite flotation.II. Theory of oleic acid collector action.  
Bull. Utah Eng. Exp. Station, No. 47, 18 pp.
- CUMMING, B.D. y SCHULMAN, J.H., 1959. Two layer adsorption of dodecylsulfate on barium sulfate.  
Australian J. Chem., 12: 413-423.
- DAVIES, J.T., 1952. Application of the Gibbs equation to charged monolayers, and their desorption from the oil/water interface.  
Trans. Faraday Soc., 48: 1052-1061.



- DAVIES, J.T., 1956. A surface equation of state for charged monolayers. *J. Colloid Sci.*, 11: 377-390.
- DAVIES, J.T., 1958. Adsorption of long-chain ions. I. and II. *Proc. Roy. Soc.*, A245: 417-433.
- DAVIES, J.T. y RIDEAL, E.K., 1963. *Interfacial phenomena*. Academic Press, New York.
- de BRUYN, P.L., OVERBEEK, J.Th.G. y SCHUHMANN, R., 1954. Flotation and the Gibbs adsorption equation. *Mining Engineering*, 6: 519-523.
- de BRUYN, P.L., 1955. Flotation of quartz by cationic collectors. *Trans. AIME*, 202: 291-296.
- de BRUYN, P.L. y AGAR, G.E., 1962. Surface chemistry of flotation, in "Froth flotation, 50th anniversary volume". D.W. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, p. 98.
- DEGOUL, P., 1973. *Thermodynamique statistique de l'adsorption sur surfaces heterogenes. Application a la flottation*. These Doct. es Sciences, Université de Nancy, France.
- DEGOUL, P. y CASES, J.M., 1973. *La flottation des mineraux: quelques aspects de son étude fondamentale*. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 96: 3-9.
- DERJAGUIN, B.V. y DUKHIN, S.S., 1961. Theory of flotation of small and medium-size particles. *Bull. Inst. Min. Metall.*, No. 651, pp. 221-246.



- DEVEREUX, O.F. y de BRUYN, P.L., 1963. Interaction of plane-parallel double layers.  
M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 361 pp.
- DIBBS, H.P., SIROIS, L.L. y BREDIN, R., 1972. Role of gas bubbles in the flotation of quartz.  
Can., Mines Br., Res. Rep., R248, 35 pp.
- DICK, S.G., FUERSTENAU, D.W. y HEALY, T.W., 1971. Adsorption of alkylbenzene sulfonate surfactants at the alumina-water interface.  
J. Colloid Interface Sci., 37(3): 595-602.
- DICK, S.G., 1972. Surfactant adsorption at the oxide-water interface.  
M. Sc. Thesis, University of Melbourne.
- DIGRE, M. y SANDVIK, K.L., 1968. Adsorption of amine on quartz through bubble interaction.  
Trans. IMM, Sect. C, 77: 61-64.
- DOBIAS, B., 1959. Flotation of fluorite and barite. IV. Flotation with some alkyl sulfonates.  
Collection Czechoslov. Chem. Commun., 24: 3029-3035.
- DOBIAS, B. y SPURNY, J., 1960. The selective flotation of fluorite and barite.  
3rd Int. Congr. Detergency, Cologne, Sect. D, 4: 396-403.
- DOBIAS, B., 1968. Floatability and electrokinetic properties of fluorite and barite.  
Erzmetall, 21: 275-281.



- DOBIAS, B., 1977. Adsorption and electrokinetic phenomena in the system solid-micellar solution of a surface-active substance. *Colloid Polymer Sci.*, 255: 682-690.
- DOUGLAS, H.W. y ADAIR, D., 1954. The electrokinetic behavior of minerals in aqueous electrolyte solutions. Part.II. Fluorspar. *Trans. Faraday Soc.*, 50: 1251-1256.
- ESPADA, L., JONES, M.N. y PILCHER, G., 1970. Enthalpy of micellization.II. n-dodecyltrimethylammonium bromide. *J. Chem. Thermodyn.*, 2(1): 1-8.
- EVERETT, D.H., 1950. Thermodynamics of adsorption.III. Analysis and discussion of experimental data. *Trans. Faraday Soc.*, 46: 957-969.
- FAHRENFORT, J., 1961. Attenuated total reflection. A new principle for the production of useful infrared reflection spectra of organic compounds. *Spectrochimica Acta*, 17: 698-709.
- FINCH, J.A. y SMITH, G.W., 1973. Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 45(1): 81-91.
- FOWLER, R.H. y GUGGENHEIM, E.A., 1960. *Statistical thermodynamics*. Cambridge University Press.
- FRENCH, R.O., WADSWORTH, M.E., COOK, M.A. y CUTLER, I.B., 1954. The quantitative application of infrared spectroscopy to studies in surface chemistry. *J. Phys. Chem.*, 58: 805-811.



- FRIDRIKSBERG, D.A., TIKHOMOLOVA, K.P. y SIDOROVA, M.P., 1979. Electrokinetic study of adsorption layers on different surfaces. *Croatica Chem. Acta*, 52(2): 125-137.
- FUERSTENAU, D.W., 1953. Streaming potential studies on quartz. Thesis Doct. of Sciences. M.I.T., 100 pp.
- FUERSTENAU, D.W., METZGER, P.H. y SEELE, G.D., 1957. How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing. *Eng. Mining J.*, 158(3): 93-95.
- FUERSTENAU, D.W. y MODI, H.J., 1959. Streaming potentials of corundum in aqueous organic electrolyte solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 106(4): 336-341.
- FUERSTENAU, D.W. y YAMADA, B.J., 1962. Neutral molecules in flotation collection. *Trans. AIME*, 223: 50-52.
- FUERSTENAU, D.W., HEALY, T.W. y SOMASUNDARAN, P., 1964. The role of the hydrocarbon chain of alkyl collector in flotation. *Trans. AIME*, 229: 321-325.
- FUERSTENAU, D.W., 1970. Interfacial processes in mineral/water systems. *Pure Appl. Chem.*, 24: 135-164.
- FUERSTENAU, D.W. y HEALY, T.W., 1972. Principles of mineral flotation, in "Adsorptive bubble separation techniques", R. Lemlich, Ed., Academic Press, New York, Chap. 6, pp. 92-131.
- FUERSTENAU, D.W. y WAKAMATSU, T., 1975. Effect of pH on the adsorption of sodium dodecanesulphonate at the alumina/water interface. *Discuss. Faraday Soc.*, 59: 157-168.



FUERSTENAU, D.W. y RAGHAVAN, S., 1976. Some aspects of the thermodynamics of flotation, in "Flotation", A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, Vol. 1, Chap. 3, pp. 21-65.

FUERSTENAU, M.C. y MILLER, J.D., 1967. The role of the hydrocarbon chain in anionic flotation of calcite.

Trans. AIME, 238: 153-160.

FUERSTENAU, M.C., GUTIERREZ, G. y ELGILLANI, D.A., 1968. The influence of sodium silicate in non metallic flotation systems.

Trans. AIME, 241: 319-323.

FUERSTENAU, M.C., CLIFFORD, K.L. y KUHN, M.C., 1974. The role of zinc-xanthate precipitation in sphalerite flotation.

Int. J. Miner. Process., 1: 307-318.

FUERSTENAU, M.C. y PALMER, B.R., 1976. Anionic flotation of oxides and silicates, in "Flotation", A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, Vol. 1, Chap. 7, pp. 148-196.

FURLONG, D.N. y HARTLAND, S., 1979. Wall effect in the determination of surface tension using a Wilhelmy plate.

J. Colloid Interface Sci., 71(2): 301-315.

GAUDIN, A.M., 1957. Flotation.

2nd Ed., McGraw Hill, New York, p. 262.

GODDARD, E.D. y BENSON, G.C., 1957. Conductivity of aqueous solutions of some paraffin chain salts.

Canadian J. Chem., 53: 986-991.



GODDARD, E.D., HOEVE, C.A.J. y BENSON, G.C., 1957. Heats of micelle formation of paraffin chain salts in water.

J. Phys. Chem., 61: 593-598.

GODDARD, E.D. y SOMASUNDARAN, P., 1976. Adsorption of surfactants on mineral solids.

Croatica Chem. Acta, 48(4): 451-461.

GONZALEZ-CABALLERO, F., 1974. Estudio de los potenciales de flujo y sedimentación. Aplicación a las propiedades electrocinéticas del cuarzo y la fluorita de Sierra Albarrana(Córdoba).

Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

GONZALEZ-CABALLERO, F., PARDO, G. y BRUQUE, J.M., 1976. Zeta potential of fluorite in aqueous solutions of inorganic electrolytes.

An. Quim., 72(4); 345-348.

GONZALEZ-CABALLERO, F., BRUQUE, J.M., PARDO, G. y PEREA, R., 1980.

On the adsorption of n-alkylammonium chlorides at fluorite/solution interface.

Int. J. Miner. Process., 7: 79-88.

GORALCZYK, D., 1978. Thermodynamic characteristics of adsorption process of some alkyipyridinium chlorides at the aqueous solution-air interface.

Roczniki Chemii, 52: 417-422.

GOIJON, G., CASES, J.M. y MUTAFTSCHIEV, B., 1976. On the adsorption of n-dodecylammonium chloride on the surface of synthetic calcite.

J. Colloid Interface Sci., 56(3): 587-595.



- GOUY, G., 1910. Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte.  
J. Phys. Radium, 9(4): 457-467.
- GRABOWSKA, A., 1978. Adsorption of n-octyl and n-decyl alcohols from mixed solvents at the air/water interface. Part.I.  
Roczniki Chemii, 52: 781-786.
- GRAHAME, D., 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity.  
Chem. Rev., 41: 441-501.
- GRIFFITHS, D.M., MARSHALL, K. y ROCHESTER, C.M., 1974. Infrared study of hydrogen-bonding interactions at the solid/liquid interface.  
Trans. Faraday Soc., 70(2): 400-410.
- GUGGENHEIM, E.A., 1965. Thermodynamique.  
Dunod, Paris.
- GUTIERREZ, C., 1976. Influence of previous aeration in water or heating in air of ilmenite on its flotation with oleic acid.  
Int. J. Miner. Process., 3: 247-256.
- GUTIERREZ, C. e ISKRA, J., 1977. The action of neutral oleic acid in the flotation of hematite.  
Int. J. Miner. Process., 4: 163-171.
- HALLER, G.L. y RICE, R.W., 1970. A study of adsorption on single crystals by internal reflectance spectroscopy.  
J. Phys. Chem., 74(25): 4386-4393.



- HALLER, G.L., RICE, R.W. y WAN, Z.C., 1976. Applications of internal reflection spectroscopy to surface studies.  
Catal. Rev. Sci. Eng., 13(2): 259-284.
- HALLIMOND, A.F., 1944. Laboratory apparatus for flotation tests.  
Mining Mag., 70: 87-90.
- HALLIMOND, A.F., 1945. The role of air in flotation at great dilution.  
Mining Mag., 72: 201-206.
- HALSEY, G.D. y CHAMPION, W.H., 1953. Physical adsorption on uniform surfaces.  
J. Phys. Chem., 57: 646-648.
- HAN, K.N., HEALY, T.W. y FUERSTENAU, D.W., 1973. The mechanism of adsorption of fatty acids and other surfactants at the oxide-water interface.  
J. Colloid Interface Sci., 44(3): 407-414.
- HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 1976-1977.  
57th Ed., CRC Press.
- HANNA, H.S., 1968. Contribution to the flotation of phosphate ores.  
Ph. D. Thesis, Ain Shams Univ., Cairo.
- HANNA, H.S. y SOMASUNDARAN, P., 1976. Flotation of salt-type minerals, in "Flotation", A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, Vol.1, Chap.8, pp. 197-297.
- HANNA, H.S. y SALEEB, F.Z., 1980. Adsorption and wetting behavior of precipitated hydroxyapatite and francolite in contact with cationic surfactants.  
Colloid Surfaces, 1: 295-311.



- HANSEN, R.S., 1962. Thermodynamics of interfaces between condensed phases.  
J. Phys. Chem., 66: 410-415.
- HANSEN, W.N., 1965. Expanded formulas for attenuated total reflection and the derivation of absorption rules for single and multiple ATR spectrometer cells.  
Spectrochimica Acta, 21: 815-833.
- HARRICK, N.J. y RIEDERMAN, N.H., 1965. Infrared spectra of powders by means of internal reflection spectroscopy.  
Spectrochimica Acta, 21: 2135-2139.
- HARRICK, N.J., 1967. Internal reflection spectroscopy.  
Interscience Publishers, New York.
- HASEGAWA, M. y LOW, M.J.D., 1969a. Infrared study of adsorption in situ at the liquid-solid interface. II. Adsorption of stearic acid on zinc oxide.  
J. Colloid Interface Sci., 29(4): 593-600.
- HASEGAWA, M. y LOW, M.J.D., 1969b. Infrared study of adsorption in situ at the liquid-solid interface. III. Adsorption of stearic acid on silica and on alumina, and of decanoic acid on magnesia.  
J. Colloid Interface Sci., 30(3): 378-386.
- HAYDON, D.A. y TAYLOR, F.H., 1960a. On adsorption at the oil/water interface and the calculation of electrical potentials in the aqueous surface phase. I. Neutral molecules and a simplified treatment for ions.  
Phil. Trans. Roy. Soc., A252: 225-248.



HAYDON, D.A. y TAYLOR, F.H., 1960b. On adsorption at the oil/water interface and the calculation of electrical potentials in the aqueous surface phase. II. The effects of ionic size.

Phil. Trans. Roy. Soc., A253: 255-275.

HAYDON, D.A. y TAYLOR, F.H., 1962. Adsorption of sodium octyl and decyl sulphates and octyl and decyl trimethylammonium bromides at the decane-water interface.

Trans. Faraday Soc., 58: 1233-1250.

HAYDON, D.A., 1964. The electrical double layer and electrokinetic phenomena, in "Recent progress in surface science", J.F. Danielli, K.G.A. Pankhurst and A.C. Riddiford, Eds., Vol.1, Academic Press, New York, pp. 94-158.

HEALY, T.W., 1974. Principles of adsorption of organics at solid-solution interfaces.

J. Macromol. Sci. Chem., A8(3): 603-619.

HEJL, V. y SKRIVAN, P., 1965. Mechanism of the retention of the collector on mineral grains in fluorite-Na oleate and fluorite-oleic acid systems.

Rudy, 13(11): 365-368.

HIDALGO, R., 1979. Aplicación de la termodinámica del no-equilibrio al estudio de los fenómenos electrocinéticos en sistemas de diferente conformación.

Tesis Doctoral, Universidad de Granada.



- HIGASHIYAMA, T. y TAKENAKA, T., 1974. Infrared attenuated total reflection spectra of adsorbed layers at the interface between a germanium electrode and an aqueous solution of sodium laurate. *J. Phys. Chem.*, 78(9): 941-947.
- HILL, T.L., 1946. Statistical mechanics of multimolecular adsorption. *J. Chem. Phys.*, 14: 263-267; 441-452.
- HILL, T.L., 1947. Statistical mechanics of multimolecular adsorption. III. Introductory treatment of horizontal interactions. *J. Chem. Phys.*, 15: 767-777.
- HILL, T.L., 1963. Thermodynamics of small systems. Part. I. Benjamin Inc. Publishers, New York.
- HOERR, C.W., McCORKLE, M.R. y RALSTON, A.W., 1943. Studies on high molecular weight aliphatic amines and their salts. X. Ionization constants of primary and symmetrical secondary amines in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 65: 328-329.
- HOFFMAN, E.J., BOYD, G.E. y RALSTON, A.W., 1942. Studies on high molecular weight aliphatic amines and their salts. V. Soluble and insoluble films of the amine hydrochlorides. *J. Am. Chem. Soc.*, 64: 498-503.
- HOGG, R., HEALY, T.W. y FUERSTENAU, D.W., 1966. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Trans. Faraday Soc.*, 62: 1638-1651.



HOUOT, R., 1968. Influence des solubilités superficielles sur la collection aux acides gras.

C.R. Acad. Sci., Sect. D, 266: 555-558.

HUNT, J.P., 1965. Metal ions in aqueous solution.

W.A. Benjamin, Inc., New York, p. 16.

IKEDA, S., 1977. On the Gibbs adsorption equation for electrolyte solutions.

Bull. Chem. Soc. Japan, 50(6): 1403-1408.

IKEDA, S., TSUNODA, M. y MAEDA, H., 1978. The application of the Gibbs adsorption isotherm to aqueous solutions of a nonionic-cationic surfactant.

IKEDA, S. y OZEKI, S., 1980. The Gibbs adsorption equation for aqueous solutions containing a weak base.

Bull. Chem. Soc. Japan, 53: 1837-1841.

IKENAGA, T., MATUBAYASI, N., ARATONO, M., MOTOMURA, K. y MATUURA, R., 1980. Solvent effect on the adsorption of 1-octadecanol at oil-water interface.

Bull. Chem. Soc. Japan, 53: 653-657.

ISKRA, J., GUTIERREZ, C. y KITCHENER, J.A., 1973. Influence of quebracho on the flotation of fluorite, calcite, hematite and quartz with oleate as collector.

Trans. IMM, Sect. C, 28: 73-78.

IWASAKI, I., COOKE, S.R.B. y COLOMBO, A.F., 1960. Flotation characteristics of goethite.

U.S. Bureau of Mines, RI 5593, 25 pp.



- JAKOBSEN, R.J., RIGGLE, C.J. y DRAUGLIS, E.J., 1980. Transmission infrared spectroscopy of liquid-solid interfaces. *Appl. Spectroscopy*, 34(2): 219-222.
- JONES, J.H., 1945. General colorimetric method for determination of small quantities of sulfonated or sulfated surface active compounds. *J. Assoc. Agr. Chemists*, 28: 398-409.
- JONES, M.N., PILCHER, G. y ESPADA, L., 1970. Enthalpy of micellization. III. Sodium n-dodecylsulfate and n-dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous urea. *J. Chem. Thermodyn.*, 2(3): 333-340.
- JOY, A.S. y ROBINSON, A.J., 1964. Flotation, in "Recent progress in surface science", J.F. Danielli, K.G. Pankhurst y A.C. Riddiford, Eds., Academic Press, New York, Vol.2, pp. 169-260.
- KIM, M.K. y PLITT, L.R., 1975. Quantitative analysis of long-chain collectors in aqueous solution by infrared spectroscopy. *Trans. IMM, Sect. C*, 84: 128-129.
- KULKARNI, R.D. y SOMASUNDARAN, P., 1975. Kinetics of oleate adsorption at the liquid/air interface and its role in hematite flotation, in "Advances in interfacial phenomena of particulate solution/gas systems, application to flotation research". P. Somasundaran and R.B. Grieves, Eds., AIChE Symp. Ser., 71(150): 124-133.
- KUNG, H.C. y GODDARD, E.D., 1969. Interaction of amines and amine hydrochlorides. *Koll. Z. and Z. Polymere*, 232(2): 812-813.



LATIMER, W.M., 1952. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions.

Prentice Hall, 2nd Ed., New York, pp. 319-320.

LEJA, J. y SCHULMAN, J.H., 1954. Flotation theory: molecular interactions between frothers and collectors at solid-liquid-air interfaces. Min. Eng., 6(2): 221-228.

LEJA, J., 1957. Mechanisms of collector adsorption and dynamic attachment of particles to air bubbles as derived from surface-chemical studies.

Bull. Inst. Min. Metall., No. 607, pp. 425-437.

LEJA, J., LITTLE, L.M. y POLING, G.W., 1963. Xanthate adsorption studies using infrared spectroscopy. 1-Oxidized and sulphidized copper substrates. 2-Evaporated lead sulphide, galena and metallic lead substrates.

Trans. IMM, 72: 407-423.

LI, H.C. y de BRUYN, P.L., 1966. Electrokinetic and adsorption studies on quartz.

Surface Sci., 5: 203-220.

LIN, I.J. y SOMASUNDARAN, P., 1971. Free-energy changes on transfer of surface-active agents between various colloidal and interfacial states.

J. Colloid Interface Sci., 37(4): 731-743.

LITTLE, L.H., 1966. Infrared spectra of adsorbed species.

Academic Press, New York, p. 428.



- LOVELL, V.M., GOOLD, L.A. y FINKELSTEIN, N.P., 1974. Infrared studies of the adsorption of oleate species on calcium fluoride. *Int. J. Miner. Process.*, 1: 183-192.
- LOW, M.J.D. y HASEGAWA, M., 1968. An infrared method for studying adsorption in situ at the liquid-solid interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 26: 95-101.
- LOW, M.J.D. y LEE, P.L., 1973. Infrared study of adsorption in situ at the liquid-solid interface. V. Adsorption of octadecanol, octadecylamine, and octadecanedioic acid on silica, and a criterion for considering competitive adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 45(1): 148-153.
- MACKENZIE, J.M.W., 1971. Zeta potential studies in mineral processing: measurement, techniques, and applications. *Miner. Sci. Engng.*, 3(3): 25-43.
- MARSHALL, K. y ROCHESTER, C.H., 1975. Infrared studies of adsorption at the solid/liquid interface. *Discuss. Faraday Soc.*, 59: 117-126.
- MATIJEVIC, E. y PETHICA, B.A., 1958. The properties of ionized monolayers. Part. I and II. *Trans. Faraday Soc.*, 54: 1382-1399.
- MATIJEVIC, E., LEJA, J. y NEMETH, R., 1966. Precipitation phenomena of heavy metal soaps in aqueous solutions. I. Calcium oleate. *J. Colloid Interface Sci.*, 22: 419-429.



- MATUURA, R., KIMIZUKA, H., MIYAMOTO, S. y SHIMOZAWA, R., 1958. The study of the adsorption of detergents at a solution/air interface by radiotracer method. I. Adsorption isotherm for the solution of sodium alkyl sulfates.  
Bull. Chem. Soc. Japan, 31(5): 532-538.
- McATEER, J.M. y KINNARD, L.M., 1964. Sodium alkane sulfonates-dependence of properties on molecular weight.  
IV. Int. Congr. on Surface Active Substances, Bruselas, 1A, pp.127-140.
- MIELCZARSKI, J., NOWAK, P. y STROJEK, J.W., 1976. Infrared IRS investigations on sorption of ethyl dixanthogen and potassium xanthate on thin film copper.  
Roczniki Chemii, 50: 917-924.
- MILLER, J.D. y HISKEY, J.B., 1972. Electrokinetic behavior of fluorite as influenced by surface carbonation.  
J. Colloid Interface Sci., 41(3): 567-573.
- MILLER, J.D. y CALARA, J.V., 1976. Analysis of the surface potential developed by non-reactive ionic solids, in "Flotation", A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau, Ed., AIME, New York, Vol.1, Chap.4, pp. 66-86.
- MINGINS, J. y PETHICA, B.A., 1963. Properties of ionized monolayers. Part.5. Surface potentials and pressures of insoluble monolayers of sodium octadecyl sulphate.  
Trans. Faraday Soc., 59: 1892-1905.



- MISHRA, R.K., CHANDER, S. y FUERSTENAU, D.W., 1980. Effect of ionic surfactants on the electrophoretic mobility of hydroxyapatite. *Colloid Surfaces*, 1: 105-119.
- MODI, H.J. y FUERSTENAU, D.W., 1960. Flotation of corundum. An electrochemical interpretation. *Trans. AIME*, 217: 381-387.
- MOLYNEUX, P., RHODES, C.T. y SWARBRICK, J., 1965. Thermodynamics of micellization of n-alkylbetaines. *Trans. Faraday Soc.*, 61: 1043-1052.
- MORGAN, J.J. y STUMM, W., 1964. Colloidal-chemical properties of Mn dioxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 19(4): 347-359.
- MORIMOTO, T., KISHI, J., OKADA, O. y KADOTA, T., 1980. Interaction of water with the surface of calcite. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53(7): 1918-1921.
- MOROI, Y., NISHIKIDO, N., UEHARA, H. y MATUURA, R., 1975. An interrelationship between heat of micelle formation and critical micelle concentration. *J. Colloid Interface Sci.*, 50(2): 254-264.
- MOTOMURA, K., 1978. Thermodynamics studies on adsorption at interfaces. I. General formulation. *J. Colloid Interface Sci.*, 64(2): 348-355.
- MOTOMURA, K., MATUBAYASI, N., ARATONO, M. y MATUURA, R., 1978a. Thermodynamic studies on adsorption at interfaces. II. One surface-active component system: tetradecanol at hexane/water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 64(2): 356-361.



- MOTOMURA, K., ARATONO, M., MATUBAYASI, N. y MATUURA, R., 1978b. Thermodynamic studies on adsorption at interfaces. III. Sodium dodecyl sulfate at water/hexane interface.  
J. Colloid Interface Sci., 67(2): 247-254.
- MOTOMURA, K., 1980. Thermodynamics of interfacial monolayers.  
Advan. Colloid Interface Sci., 12: 1-42.
- MOTOMURA, K., IWANAGA, S.I., HAYAMI, Y., URYU, S. y MATUURA, R., 1981. Thermodynamic studies on adsorption at interfaces. IV. Dodecylammonium chloride at water/air interface.  
J. Colloid Interface Sci., 80(1): 32-38.
- MUKAI, S., KANO, G. y MATSUBARA, T., 1959. Study on the floatability of mineral particles in the presence of surface active agents. I. Relation between adsorption of collector ion and the electrokinetic potential in flotation.  
Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto Univ., 21(1): 40-56.
- MUKAI, S., KANO, G. y WAKAMATSU, T., 1962. Effects of collector ion concentrations and hydrogen ion concentrations on the floatability of non-sulphide minerals.  
Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto Univ., 24: 270-290.
- MUKERJEE, P. y MYSELS, K.J., 1971. Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems.  
National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 36.
- NAIFU, Z. y TIREN, G., 1979. Thermodynamics of adsorption of normal aliphatic alcohols and acids at the air/aqueous solution interface.  
Scientia Sinica, 22(9): 1033-1044.



- NAIFU, Z., 1980. Some surface thermodynamic quantities for aqueous solutions of aliphatic alcohols and fatty acids. *Scientia Sinica*, 23(9): 1128-1138.
- NAKAGAKI, M. y NAKAMURA, Y., 1973. Electrokinetic potential and its thermodynamic studies on glass particles which adsorbed alkylammonium chloride. *Yakugaku Zasshi*, 93(4): 460-470.
- NATARAJAN, K.A. e IWASAKI, I., 1977. Adsorption mechanisms of amine collectors in relation to flotation. *Trans. of the Indian Inst. of Metals*, 30(3): 139-151.
- NILSSON, G., 1957. The adsorption of tritiated sodium dodecyl sulfate at the solution surface measured with a windowless, high humidity gas, flow proportional counter. *J. Phys. Chem.*, 61: 1135-1142.
- OLSEN, E.D., 1975. Modern optical methods of analysis. McGraw Hill, New York, p. 217.
- OSSEO-ASARE, K. y FUERSTENAU, D.W., 1973. Sulfonate adsorption and wetting behavior at solid-water interfaces. *Croatica Chem. Acta*, 45: 149-161.
- OSSEO-ASARE, K., FUERSTENAU, D.W. y OTTEWILL, R.H., 1975. Mechanism of sulfonate adsorption at the silver iodide-solution interface, in "Adsorption at interfaces", K.L. Mittal, Ed., ACS Symposium Ser., No. 8, Am. Chem. Soc., Washington, pp. 63-78.



OVERBEEK, J.Th.G., 1952. The interaction between colloidal particles, in "Colloid science", "Irreversible systems", H.R. Kruyt, Ed., Elsevier, New York, Vol.I, Chap.6, pp. 245-277.

OZEKI, S., TSUNODA, M. e IKEDA, S., 1978. Surface tension of aqueous solutions of dodecyldimethylammonium chloride, and its adsorption on aqueous surfaces.

J. Colloid Interface Sci., 64(1): 28-35.

PARKS, G.A., 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems.

Chem. Rev., 65: 177-198.

PARKS, G.A., 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals.

Advan. Chem. Ser., 6(67): 121-160.

PAYENS, T.A.J., 1955. Ionized monolayers.

Philips Res. Rep., 10: 425-481.

PECK, A.S., 1963. Infrared studies of oleic acid and sodium oleate adsorption on fluorite, barite and calcite.

U.S. Bur. Mines, Rep. Invest., 602: 1-16.

PECK, A.S. y WADSWORTH, M.E., 1964. Infrarés study of the depression effect of fluoride, sulfate and chloride on the chemisorption of oleate on fluorite and barite.

VIIth Int. Miner. Process. Congr., New York, Gordon and Breach, Eds., 1: 259-267.



- PECK, A.S., RABY, L.H. y WADSWORTH, M.E., 1966. An infrared study of the flotation of hematite with oleic acid and sodium oleate. Trans. AIME, 235: 301-307.
- PECK, A.S. y WADSWORTH, M.E., 1967. An infrared study of the flotation of phenacite with oleic acid. Trans. AIME, 238: 245-248.
- PEREA, R., BRUQUE, J.M., GONZALEZ-CABALLERO, F. y PARDO, G., 1980. Adsorción de cloruros de n-alquilamonio en la interfase aire/disolución acuosa. V Reunión Hispano-Portuguesa de Adsorción, Lisboa.
- PETHICA, B.A., 1954. The adsorption of surface active electrolytes at the air/water interface. Trans. Faraday Soc., 50: 413-421.
- PHILLIPS, J.N. y RIDEAL, E.K., 1955. The influence of electrolytes on gaseous monolayers. II. Ionized films. Proc. Roy. Soc., A232: 159-172.
- PILCHER, G., JONES, M.N. y ESPADA, L., 1969. Enthalpy of micellization. I. Sodium n-dodecylsulfate. J. Chem. Thermodyn., 1(4): 381-392.
- PLANTE, E.C., 1947. The flotation of fluorite. Trans. AIME, 183: 126-144.
- PLITT, L.R. y KIM, M.K., 1974. Adsorption mechanism of fatty acid collectors on barite. Trans. AIME, 256(3): 188-193.



POWNEY, J., 1935. The properties of detergent solutions. I. The influence of hydrogen ion concentration on the surface tension of soap solutions.

Trans. Faraday Soc., 31: 1510-1521.

PREDALI, J.J., 1969. Carbonates flotation with salts of fatty acids: Role of pH and the alkyl chain.

Trans. IMM, Sect. C, 78: 140-147.

PREDALI, J.J., 1971. Adsorption des sels d'acides gras a l'interface solide-liquide et flottation des carbonates.

These Doct. es Sciences, Université de Nancy, France.

PREDALI, J.J. y CASES, J.M., 1973. Thermodynamics of the adsorption of collectors.

Xth Int. Miner. Process. Congr., London, Pap. 33, pp. 473-492.

PRICE, W.J., 1972. Sample handling techniques, in "Laboratory methods in infrared spectroscopy", Miller and Stace, Eds., Heyden and Son, London, pp. 115-120.

RAGHAVAN, S. y FUERSTENAU, D.W., 1975. Adsorption of aqueous octylhydroxamate on ferric oxide.

J. Colloid Interface Sci., 50(2): 319-330.

RALSTON, A.W., HOFFMAN, E.J., HOERR, C.W. y SELBY, W.M., 1941. Studies on high molecular weight aliphatic amines and their salts.

I. Behavior of the hydrochlorides of dodecylamine and octadecylamine in water.

J. Am. Chem. Soc., 63: 1598-1601.



RALSTON, A.W. y HOERR, C.W., 1942. Studies on high molecular weight aliphatic amines and their salts. VI. Electrical conductivities of aqueous solutions of the hydrochlorides of octyl, decyl, tetradecyl, and hexadecylamines.

J. Am. Chem. Soc., 64: 772-776.

RAO, B.V.P., 1967. Effect of point defects on electrokinetic phenomena as they control the floatability of calcium fluoride.

Ph. D. Thesis, Pennsylvania State Univ., University Park, 116 pp.

RASTOGI, M.C. y BAHADUR, N., 1977. Adsorption of cationic surface active agents at barium sulphate/solution interface.

Indian J. Chem., 15A: 486-492.

REED, R.M. y TARTAR, H.V., 1936. A study of salts of higher alkyl sulfonic acids.

J. Am. Chem. Soc., 58: 322-332.

REHFELD, S.J., 1967. Adsorption of sodium dodecyl sulfate at various hydrocarbon-water interfaces.

J. Phys. Chem., 71(3): 738-745.

ROCHE, M., 1973. Caracterisation de l'etat de surface des fluorines et application a la flottation des minerais de fluorine du district du Tarn(Montroc- Le Burc).

These Doct. es Sciences, Université de Nancy, France.

ROCHESTER, C.H., 1976. Infrared spectroscopic studies of powder surfaces and surface-adsorbate interactions including the solid/liquid interface. A review.

Powder Technology, 13: 157-176.



ROCHESTER, C.H. y YONG, G.H., 1980. Infrared study of the adsorption of amines on silica immersed in carbon tetrachloride.

Trans. Faraday Soc., 76: 1158-1165.

ROGERS, J., 1962. Principles of sulphide mineral flotation. 6. Froth flotation.

50th An. Vol., AIME, Ed., New York, p. 152..

ROMAN, R.J., FUERSTENAU, M.C. y SEIDEL, D.C., 1968. Mechanisms of soluble salt flotation. Parts. I and II.

Trans. AIME, 241(1): 56-70.

ROSEN, M.J., 1975. Relationship of structure to properties in surfactants. III. Adsorption at the solid-liquid interface from aqueous solution.

J. Am. Oil Chemists Soc., 52: 431-435.

ROY, P. y FUERSTENAU, D.W., 1968. The heat of immersion of alumina into aqueous sodium dodecylsulfonate solutions.

J. Colloid Interface Sci., 26(1): 102-109.

RUBIN, A.J. y ERICKSON, S.F., 1971. Effect of coagulation and restabilization on the microflotation of illite.

Water Res., 5(7): 437-444.

SCHUBERT, H., 1967. Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Band II, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustries, Leipzig, pp. 311-312.

SCHULMAN, J.H. y SMITH, T.D., 1953. Selective flotation of metals and minerals, in "Recent development in mineral dressing".

Inst. Min. Metall., London, pp. 393-413.



- SCHULZE, H.J., 1975. Einige untersuchungen uber das zerreiben dunner flussigkeitsfilme auf feststoffoberflächen.  
Colloid Polym. Sci., 253: 730-737.
- SCOWEN, R.V. y LEJA, J., 1967. Spectrophotometric studies on surfactants. I. Interactions between cationic and anionic surfactants.  
Canadian J. Chem., 45: 2821-2827.
- SHERGOLD, H.L. y MELLGREN, O., 1969. Concentration of minerals at the oil-water interface: hematite-isooctane-water system in the presence of sodium dodecyl sulphate.  
Trans. IMM, Sect. C, 78: 121-132.
- SHERGOLD, H.L., 1972. Infrared study of adsorption of sodium dodecyl sulphate by calcium fluoride (fluorite).  
Trans. IMM, Sect. C, 81: 148-156.
- SHINODA, K. y HUTCHISON, E., 1962. Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions.  
J. Phys. Chem., 66: 577-582.
- SHINODA, K., NAKAGAWA, T., TAMAMUSHI, B. e ISEMURA, T., 1963. Colloidal surfactants.  
Academic Press, New York, pp. 31; 187-191; 227-228.
- SKRYLEV, L.D. y SAZONOVA, V.F., 1979. Effect of the hydrogen ion concentration on the thermodynamics of the adsorption of soap at the solution/air interface.  
Colloid J., 41(1): 145-147.



- SMANI, M.S., BLAZY, P. y CASES, J.M., 1975. Beneficiation of sedimentary Moroccan phosphate ores.  
Trans. SME/AIME, 258(2): 168-182.
- SMITH, R.W., 1963. Coadsorption of dodecylamine ion and molecule on quartz.  
Trans. AIME, 226: 427-433.
- SMITH, R.W., 1973. Effect of amine structure in cationic flotation of quartz.  
Trans. AIME, 254: 353-357.
- SMITH, R.W., HADDENHAM, R. y SCHROEDER, C., 1973. Amphoteric surfactants as flotation collectors.  
Trans. AIME, 254: 231-235.
- SMITH, R.W. y AKHTAR, S., 1976. Cationic flotation of oxides and silicates, in "Flotation", A.M. Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenaу, Ed., AIME, New York, Vol.1, Chap.5, pp. 87-116.
- SOMASUNDARAN, P., HEALY, T.W. y FUERSTENAU, D.W., 1964. Surfactant adsorption at the solid-liquid interface-dependence of mechanism on chain length.  
J. Phys. Chem., 68: 3562-3566.
- SOMASUNDARAN, P. y FUERSTENAU, D.W., 1966. Mechanisms of alkyl sulfonate adsorption at the alumina-water interface.  
J. Phys. Chem., 70(1): 90-96.
- SOMASUNDARAN, P. y AGAR, G.E., 1967. The zero point of charge of calcite.  
J. Colloid Interface Sci., 24: 433-440.



SOMASUNDARAN, P., 1968. The relationship between adsorption at different interfaces and flotation behavior.

Trans. AIME, 241: 105-108.

SOMASUNDARAN, P. y FUERSTENAU, D.W., 1968. On incipient flotation conditions.

Trans. AIME, 241: 102-104.

SOMASUNDARAN, P. y AGAR, G.E., 1972. Further streaming potential studies on apatite in inorganic electrolytes.

Trans. SME/AIME, 252: 348-352.

SOMASUNDARAN, P. y FUERSTENAU, D.W., 1972. Heat and entropy of adsorption and association of long-chain surfactants at the alumina-aqueous solution interface.

Trans. AIME, 252: 275-279.

SOMASUNDARAN, P., 1975a. Interfacial chemistry of particulate flotation, in "Advances in interfacial phenomena of particulate solution-gas systems, application to flotation research", P. Somasundaran and R.B. Grieves, Eds., AIChE Symp. Ser., 71(150): 1-15.

SOMASUNDARAN, P., 1975b. Separation using foaming techniques. Sep. Sci., 10(1): 93-109.

SOMASUNDARAN, P. y GRIEVES, R.B., Eds., 1975. Advances in interfacial phenomena of particulate solution/gas systems, application to flotation research.

AIChE Symp. Ser., Vol.71, No. 150.



SOMASUNDARAN, P., 1976. The role of ionomolecular surfactant complexes in flotation.

Int. J. Miner. Process., 3: 35-40.

SOMASUNDARAN, P. y HANNA, H.S., 1977. Physico-chemical aspects of adsorption at solid/liquid interfaces. I. Basic principles, in "Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding", D.O. Shah and R.S. Schechter, Eds., Academic Press, New York, pp. 205-251.

SOMASUNDARAN, P. y ANANTHAPADMANABHAN, K.P., 1979. Physico-chemical aspects of flotation.

Trans. of the Indian Inst. of Metals, 32(2): 177-194.

SØRENSEN, E., 1973. On the adsorption of some anionic collectors on fluoride minerals.

J. Colloid Interface Sci., 45(3): 601-607.

STERN, O., 1924. Zur theorie der elektrolischen doppenschicht. Z. Elektrochem., 30: 508-516.

STROJEK, J.W. y MIELCZARSKI, J.A., 1974. Internal reflection spectroscopy for investigations of sorption on powders.

Roczniki Chemii, 48: 1747-1750.

SUN, S.C., 1943. The mechanism of slime-coating.

Trans. AIME, 153: 479-493.

SUTHERLAND, G.B.B.M., 1950. Some problems in the interpretation of the infrared spectra of large molecules.

Discuss. Faraday Soc., 9: 274-281.



- SUTHERLAND, K.L. y WARK, I.W., 1955. Principles of flotation. Australian Inst. Min. Met., Melbourne.
- SZTERJOPULOSZ, K. y WOLFRAM, E., 1969. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on barium sulfate. Ann. Univ. Sci. Budapest, Sect. Chim., 11: 19-35.
- TAJIMA, K., 1970. Radiotracer studies on adsorption of surface active substance at aqueous surface. II. The effect of excess salt on the adsorption of sodium dodecylsulfate. Bull. Chem. Soc. Japan, 43: 3063-3066.
- TAJIMA, K., MURAMATSU, M. y SASAKI, T., 1970. Radiotracer studies on adsorption of surface active substance at aqueous surface. I. Accurate measurement of adsorption of tritiated sodium dodecylsulfate. Bull. Chem. Soc. Japan, 43: 1991-1998.
- TAJIMA, K., 1971. Radiotracer studies on adsorption of surface active substance at aqueous surface. III. The effects of salt on the adsorption of sodium dodecylsulfate. Bull. Chem. Soc. Japan, 44: 1767-1771.
- TAKENAKA, T., NOGAMI, K., GOTOH, H. y GOTOH, R., 1971. Studies on built-up films by means of the polarized infrared ATR spectrum. I. Built-up films of stearic acid. J. Colloid Interface Sci., 35(3): 395-402.
- TAKENAKA, T., NOGAMI, K. y GOTOH, H., 1972. Studies of built-up films by means of the polarized infrared ATR spectrum. II. Mixed films of stearic acid and barium stearate. J. Colloid Interface Sci., 40(3): 409-416.



TAMAKI, K., 1967. The surface activity of tetrabutylammonium halides in the aqueous solutions.

Bull. Chem. Soc. Japan, 40(1): 38-41.

THOMY, A., 1968. Changements de phase bidimensionnels dans l'adsorption de molécules simples sur le graphite.

These Doct. es Sciences, Université de Nancy, France.

USUI, S. y SASAKI, H., 1978. Zeta potential measurements of bubbles in aqueous surfactant solutions.

J. Colloid Interface Sci., 65(1): 36-45.

VAN LIER, J.A., de BRUYN, P.L. y OVERBEEK, J.Th.G., 1960. The solubility of quartz.

J. Phys. Chem., 64: 1675-1682.

VAN VOORST VADER, F., 1960. Adsorption of detergents at the liquid-liquid interface. Part. I and II.

Trans. Faraday Soc., 56: 1067-1084.

VISSER, J., 1972. On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants.

Advan. Colloid Interface Sci., 3: 331-363.

WAKAMATSU, T. y FUERSTENAU, D.W., 1968. The effect of hydrocarbon chain length on the adsorption of sulfonates' at the solid/water interface, in "Adsorption from aqueous solution".

Advan. Chem. Ser., No. 79, pp. 161-172.



WALIGORA, B. y GORALCZYK, D., 1971. Influence of counter ion concentration on the thermodynamic parameters of adsorption of dodecylpyridinium chloride at the free surface of solution.

Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 19(8): 465-470.

WALIGORA, B. y GORALCZYK, D., 1974. The thermodynamics of the process of adsorption of some sodium alkylsulphonates at the air-solution interface.

Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 22(10): 901-907.

WILLIAMS, D.H. y FLEMING, I., 1973. Spectroscopic methods in organic chemistry.

McGraw-Hill, London, pp. 39-40.

WILSON, D.J., 1977. Electrical aspects of adsorbing colloid flotation. VII. Cooperative phenomena.

Separation Sci., 12(4): 447-460.

YANG, R.T., LOW, M.J.D., HALLER, G.L. y FENN, J., 1973. Infrared study of adsorption in situ at the liquid/solid interface. IV. The utility of internal reflection techniques.

J. Colloid Interface Sci., 44(2): 249-258.

YOPPS, J.A. y FUERSTENAU, D.W., 1964. The zero point of charge of alpha-alumina.

J. Colloid Sci., 19(1): 61-71.

ZETTLEMOYER, A.C., 1965. Immersional wetting of solid surfaces.

Ind. Eng. Chem., 57(2): 27-36.



ZICHY, V.J.I., 1972. Quantitative infrared analysis of polymeric materials, in "Laboratory methods in infrared spectroscopy", R.G.J. Miller and B.C. Stace, Eds., Heyden and Son, London, p. 51.

ZORIN, Z.M., ROMANOV, V.P. y CHURAEV, N.V., 1979. The contact angles of surfactant solution on the quartz surface. Colloid Polym. Sci., 257: 968-972.

ZWIERZYKOWSKI, W., 1967. The adsorption of sodium alkyl sulphates at the air/water interface, in "Chemistry, Physics and application of surface active substances", J.Th.G. Overbeek, Ed., Gordon and Breach Sci. Pub., Inc., New York, Vol. 2, Sect. B, pp. 801-806.