Físico-Química Metalúrgica

MI4110

2011/01

Contenidos

- Fenómenos de superficie:
  - Tensión superficial
  - Adsorción en interfase gas-líquido
  - Elasticidad y stress total
  - Efecto Marangoni
  - Doble capa eléctrica
  - Mojabilidad y ángulo de contacto
  - Adsorción en interfase sólido-líquido
  - Aplicaciones en metalurgia extractiva

Introducción

- En metalurgia extractiva existen variados ejemplos de procesos heterogéneos, i.e., procesos en los que hay más de una fase presente:
  - Lixiviación: partículas + solución ácida
  - Conversión: metal líquido + burbujas
  - SX: líquido + líquido (acuoso + orgánico)
  - Flotación: partículas + líquido + burbujas
  - Sedimentación: partículas + líquido

Introducción

- Comprender los fenómenos asociados a la coexistencia de varias fases es fundamental para entender los procesos
- Se estudiarán los fenómenos propios de las interfases, con especial énfasis en las interfases sólido-líquido y líquido-gas, de gran importancia en metalurgia extractiva.

Fase líquida

- Dependiendo del proceso, la fase líquida puede estar constituida por soluciones acuosas (*flotación, lixiviación, ER, EW*), soluciones orgánicas (*SX*), o metales fundidos (*pirometalurgia*). En esta parte del curso nos vamos a concentrar en soluciones acuosas, principalmente en aquellas presentes en el proceso de flotación.

Fase sólida

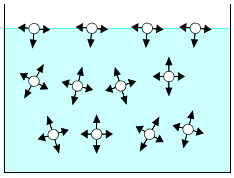
- Partículas de mineral cuyas propiedades superficiales dependen de su composición y estructura. En esta fase es importante:
  - Tipo de superficie creada en la ruptura del sólido (fuerzas residuales)
  - Alteraciones superficiales como la oxidación o precipitación de otras especies
  - Coexistencia de distintas especies en una misma partícula de mineral

Fase gaseosa

- Principalmente constituida por aire en forma de burbujas
- La presencia de oxígeno en el aire tiene un efecto en la química (electroquímica) del sistema, que puede afectar la superficie de los minerales

Termodinámica de interfases

- Al interior de una fase (e.g. líquida) las fuerzas intermoleculares se encuentran equilibradas. Esto no es válido en la interfase, donde no existe un balance de fuerzas
- Este desequilibrio de fuerzas en la interfase genera una tensión conocida como tensión interfacial o tensión superficial



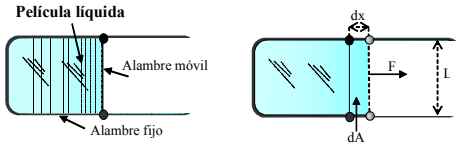
Tensión superficial

- La tensión superficial se puede considerar como la energía libre de superficie y es definida como el trabajo reversible (*W*) que se debe realizar para aumentar en una unidad el área interfacial (*A*)

$$\gamma = \left(\frac{dW}{dA}\right), \quad mN\,m^{-1}$$

Tensión superficial

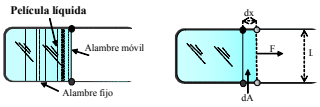
- Costo energético asociado a incrementar en una unidad el área de interfase



Tensión superficial

- Demuestre que, para el ejemplo ilustrado, se puede escribir la tensión superficial del siguiente modo:

$$\gamma = \frac{F}{2L}$$



Tensión superficial

- El trabajo realizado para incrementar el área en $2dA$ (película tiene dos caras) es igual a Fdx, por lo tanto, se puede escribir:

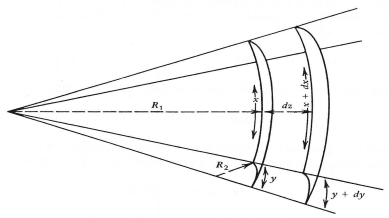
$$2\gamma\, dA = F\, dx$$

pero dA es igual a Ldx, por lo tanto se tiene:

$$2\gamma L\, dx = F\, dx \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{F}{2L}$$

Ecuación de *Young-Laplace*

- Es la ecuación básica de capilaridad y relaciona la curvatura de una interfase con la diferencia de presión a través de ella



Ecuación de *Young-Laplace*

- El diferencial de área se puede escribir como

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy = x\,dy + y\,dx$$

Luego, el trabajo que se realiza para formar esta superficie adicional es:

$$\gamma\,dA = \gamma(x\,dy + y\,dx)$$

Ecuación de *Young-Laplace*

- Por geometría se tiene que:

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \Rightarrow dx = \frac{x\,dz}{R_1}$$

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \Rightarrow dy = \frac{y\,dz}{R_2}$$

Por lo tanto, el trabajo se puede escribir como:

$$\gamma\,dA = \gamma\,xy\,dz\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

Ecuación de *Young-Laplace*

- Pero si hay una diferencia de presión a través de la interfase, el trabajo también se puede escribir como

$$\gamma\,dA = \Delta P\,xy\,dz$$

- Igualando ambas expresiones se obtiene la ecuación de Young-Laplace

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

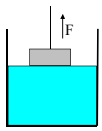
Métodos de medición

- Placa de Wilhelmy
- Anillo de Noüy
- Presión máxima de burbuja
- Ascenso capilar
- Peso de gota

Placa de *Wilhelmy*

- Este método mide la fuerza necesaria para levantar una placa de largo L desde la superficie del líquido
- La tensión superficial queda dada por la ecuación

$$\gamma = \frac{F}{2L}$$



Tensiómetro de *Noüy*

- De modo análogo al anterior, este método permite medir la tensión superficial a partir de la fuerza necesaria para levantar un anillo de alambre colocado en la superficie del líquido
- Si el anillo tiene un diámetro d, entonces la tensión superficial es

$$\gamma = \frac{F}{2\pi d}$$

Presión interna en una burbuja

- Para producir un aumento de volumen dV en una burbuja sumergida, se debe realizar un trabajo que es proporcional a la diferencia entre las presiones interna y externa de la burbuja ΔP.

$$W = \Delta P\, dV$$

- A partir de esta expresión deduzca la relación que existe entre ΔP y la tensión superficial (caso particular de la ecuación de *Young-Laplace*)

Presión interna en una burbuja

$$\Delta P\, dV = \gamma\, dA$$

$$\Delta P\, d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = \gamma\, d\left(4\pi r^2\right)$$

$$\Delta P\, 4\pi r^2 dr = \gamma 8\pi r\, dr$$

$$\boxed{\Delta P = \frac{2\gamma}{r}}$$

Muestre que puede llegar a este mismo resultado utilizando una metodología análoga a la empleada en el ejemplo del alambre móvil

Presión máxima de burbuja

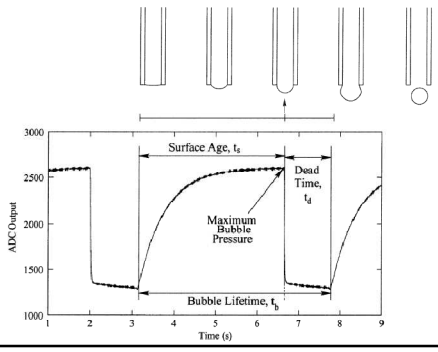
- La tensión superficial se puede determinar a partir de la presión máxima necesaria para generar una burbuja en un tubo capilar sumergido

$$\boxed{\gamma = \frac{r\,\Delta P}{2}}$$

con ΔP igual a

$$\Delta P = P_{max} - \left(P_{hidrostática} + P_{atm}\right)$$

Presión máxima de burbuja



Ascenso capilar

- La tensión superficial produce un ascenso de líquido dentro de un tubo capilar
- La ecuación de *Young-Laplace* indica que existe una diferencia de presión entre la superficie cóncava y el aire sobre el menisco
- El líquido asciende hasta que la presión hidrostática en el capilar es igual a ΔP

Ascenso capilar

- El radio de curvatura r del menisco, no necesariamente es igual al radio interno del capilar r_0
- Estos radios sólo son iguales cuando el ángulo θ (ángulo de contacto) formado entre el líquido y la pared del capilar es igual a cero
- La expresión para calcular la tensión superficial se transforma en

$$\gamma = \frac{r_0 \, \Delta P}{2 \cos \theta}$$

Tensión superficial del agua

- Calcular la tensión superficial del agua si para un capilar de r_0 igual a 1 mm, se produce un ascenso de 14,82 mm. Asuma que la densidad del agua es igual a 1 y que ésta moja las paredes internas del capilar (θ = 0)

$$\gamma = \frac{r_0 \, \Delta P}{2 \cos \theta}$$

Respuesta: 72,62 mN/m

Peso de gota

- Método bastante preciso, se basa en el balance de fuerzas asociado a la formación y desprendimiento de una gota desde un tubo de radio *r*

$$mg = 2 \pi r \gamma$$

- La expresión anterior debe ser corregida por un factor *f* que da cuenta de la fracción de líquido que queda suspendida del tubo una vez que la gota cae, por lo tanto la tensión superficial se calcula como

$$\gamma = \frac{mg}{2 \pi r f}$$

Peso de gota: factor de corrección *f*

$r/V^{1/3}$	*f*	$r/V^{1/3}$	*f*
0.30	0.7256	0.75	0.6032
0.35	0.7011	0.80	0.6000
0.40	0.6828	0.85	0.5992
0.45	0.6669	0.90	0.5998
0.50	0.6515	0.95	0.6034
0.55	0.6362	1.00	0.6098
0.60	0.6250	1.05	0.6179
0.65	0.6171	1.10	0.6280
0.70	0.6093	1.15	0.6407

Actividad

- Derive una expresión para el ascenso capilar de un líquido de tensión superficial γ, entre dos placas paralelas de largo infinito y separadas por una distancia *l*. Asuma que la afinidad entre el líquido y las placas está representada por un ángulo de contacto θ.

Tensión superficial en soluciones

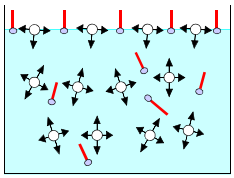
- Cuando se está en presencia de soluciones (solvente + soluto), la tensión superficial es afectada dependiendo de la naturaleza del soluto presente
- Se puede tener un aumento o disminución de la tensión superficial con respecto al solvente puro

Adsorción

- La adsorción corresponde a la concentración (positiva o negativa) de una especie en una interfase
- Compuestos que se adsorben positivamente (e.g., alcoholes) reciben el nombre de tenso-activos o surfactantes ya que producen una disminución de la tensión superficial

Adsorción positiva (tenso-activos)

- La adsorción positiva (e.g., alcoholes) afecta las interacciones en la superficie del líquido, produciendo una disminución en la tensión superficial

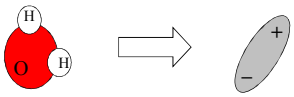


Tenso-activos

- Los tenso-activos son moléculas de carácter hétero-polar. Están formadas por una parte polar (hidrofílica) que interactúa con los dipolos del agua y una parte apolar que no interacciona con el agua (hidrofóbica)

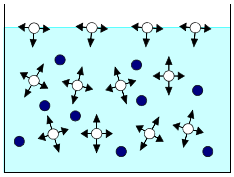
Naturaleza polar del agua

- El oxígeno es un muy buen captador de electrones en la molécula de agua (electronegatividad alta), por lo tanto atrae los electrones del hidrógeno exponiendo así sus protones (+). Esto genera un **dipolo**: una molécula con un extremo negativo y el otro positivo



Adsorción negativa

- La adsorción negativa (e.g., sales) incrementa las interacciones en el seno del líquido (recordar propiedades coligativas), lo que produce un aumento en la tensión superficial



Exceso superficial

- La adsorción positiva o negativa se puede cuantificar a partir del exceso o densidad superficial Γ, definido como la diferencia de concentración entre la superficie y el seno del líquido por unidad de área interfacial (mmol/m^2)

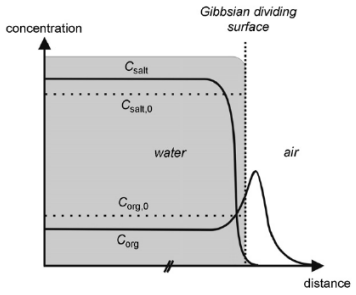
Ecuación de adsorción de *Gibbs*

- Gibbs derivó la siguiente expresión para el exceso superficial (Γ)

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c}\right)_T$$

- Especies con adsorción positiva (tenso-activos) disminuyen la tensión superficial, mientras que especies con adsorción negativa (sales) la aumentan

Perfiles de concentración



Tensión superficial en soluciones diluidas

- En una aproximación de primer orden, se puede escribir la tensión superficial en función de la concentración de soluto

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{\Delta\gamma}{\Delta c} c$$

donde γ_0 es la tensión superficial del solvente puro (app. 72 dyna/cm para agua a 25ºC)

Ecuación de *Szyszkowski*

- Modelo semi-empírico, válido para un rango amplio de concentración de soluto (orgánico)

$$\gamma = \gamma_0 - \Gamma_{max} RT \ln\left(1 + \frac{c}{\beta}\right)$$

β es el inverso del coeficiente de actividad de la especie disuelta

Tensión superficial para *n-alcoholes*

- El efecto de los *n-alcoholes* sobre la tensión superficial aumenta con el número de carbones n_c en la molécula.
- Seidl (2000) propone la siguiente expresión para β

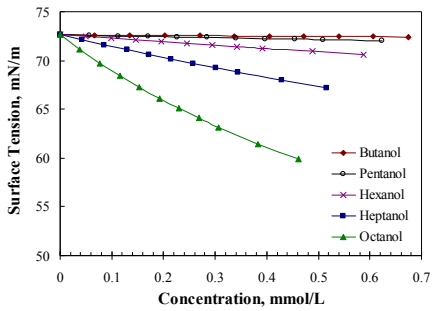
$$\beta = \exp\left(1{,}81 - 1{,}2 \cdot n_C\right)$$

Tensión superficial para *n-alcoholes*

- Calcular la tensión superficial de una solución de 0,2 mM de n-hexanol (n_c = 6) en agua.
- Datos:
  - Γ_{max} para n-hexanol: 0,00686 mmol/m²
  - T = 25 grados Celcius
  - R = 8,314 J/K/mol

Respuesta: 71,9 mN/m

Tensión superficial de *n-alcoholes*



Extensión de modelo de Szyszkowski

- El modelo de Szyszkowski permite estimar la tensión superficial de una solución con varios componentes (orgánicos) a partir de la tensión superficial de cada uno de ellos

$$\gamma = \gamma_0 - \sum_i \chi_i \, \Gamma_{max,i} RT \ln\left(1 + \frac{c_i}{\beta_i}\right)$$

χ_i es la fracción molar de carbón en la especie i con respecto al carbón total en solución

Formación de micelas

- La existencia de un exceso superficial máximo Γ_{max} supone que en algún momento la interfase se satura de moléculas de tenso-activo
- Al superar la concentración de saturación, se comienzan a generar micelas. Estas son agregados de moléculas tenso-activas que se orientan de modo tal que sus partes apolares minimicen contacto con el agua
- La concentración a la cual esto ocurre se conoce como concentración micelar crítica (*CMC*)

Actividad

- Utilizando el modelo extendido de Szyszkowski, estime la tensión superficial de una solución acuosa que contiene 0,5 mM de octanol y 0,9 mM de hexanol

<u>Exceso superficial máximo</u>
Octanol: 7,0 x 10^{-3} mmol/m2
Hexanol: 6,9 x 10^{-3} mmol/m2

T = 25 grados Celcius
R = 8,314 J/K/mol

$$\beta = \exp(1{,}81 - 1{,}2 \cdot n_C)$$

$$\gamma = \gamma_0 - \sum_i \chi_i \, \Gamma_{max,i} RT \ln\left(1 + \frac{c_i}{\beta_i}\right)$$

Tensión superficial agua pura: 72,62 mN/m