

AJUSTE POLINÓMICO DE LA ECUACIÓN DE ESTADO DE NEUMANN PARA LA DETERMINACIÓN DE ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL EN SÓLIDOS

Jonathan M. Schuster^{1,2}, Carlos E. Schvezov², Mario R. Rosenberger^{1,2}

¹ Cátedra de Métodos Numéricos y Análisis Numérico. FCEQyN. UNaM. Posadas, Misiones.

² Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), UNaM, CONICET, FCEQyN, Félix de Azara 1552, Posadas, Misiones, Argentina.

jschuster@fceqyn.unam.edu.ar

Palabras Claves: Ajuste Polinómico, Energía Libre Superficial, Modelo de Neumann.

Introducción.

La Energía Libre Superficial (ELS) es una de las magnitudes termodinámicas que describen el estado de equilibrio de los átomos en la capa superficial de los materiales. Esta cantidad es característica para cada sustancia y estado de agregación. La ELS se define como el trabajo necesario para la creación de una nueva unidad de superficie, se mide en unidades energía/área, generalmente mJ/m^2 [1]. La ELS de un material juega un papel importante en la determinación de sus propiedades y aplicaciones particularmente en aquellos procesos relacionados con la superficie, tales como, la adsorción, la humectación y la adhesión; por lo tanto, es importante su correcta determinación [1]-[3].

La determinación directa de la ELS es inaccesible experimentalmente en sólidos, por lo tanto, se debe calcular a través de modelos teóricos, aunque en el caso de las superficies lisas existe mucha controversia sobre cuál de los tantos modelos existentes debe utilizarse para el cálculo. En general se reconoce que la medición del ángulo de contacto sobre una superficie sólida es la forma más práctica para obtener la ELS. La base para los métodos de cálculo de ELS a partir de las mediciones del ángulo de contacto es la ecuación de Young (Figura 1) [4], [5]:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (1)$$

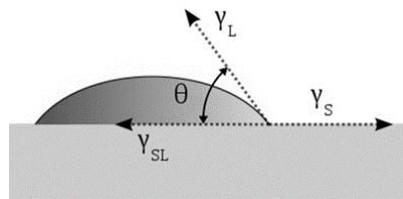


Figura 3. Ángulo de contacto de una gota de líquido sobre una superficie sólida.

Donde γ_L es la tensión superficial del líquido, γ_S es la energía libre superficial del sólido, γ_{LS} es la energía interfacial líquido-sólido y θ es el ángulo de contacto. Las cantidades γ_L y θ , que aparece en la ecuación 1, se pueden medir fácilmente. Sin embargo, la cantidad γ_{LS} se desconoce, por lo tanto, con el fin de obtener la energía libre superficial sólido (γ_S) se debe obtener una estimación de γ_{SL} [4], [5].

Entre los diferentes modelos teóricos para determinar γ_S y γ_{SL} , uno de los más utilizados es el modelo de la Ecuación de Estado de Neumann (EEN). Este modelo elimina γ_{SL} de la ecuación de Young invocando consideraciones moleculares y teorías de fuerzas intermoleculares. Para calcular la γ_S de una superficie sólida determinada con la EEN es necesario determinar el ángulo de contacto de un

líquido con γ_L conocida y resolver la ecuación resultante mediante métodos numéricos para búsqueda de raíces [6].

El objetivo del presente trabajo es obtener una función polinómica de ajuste para calcular γ_S mediante el modelo de la EEN de manera directa, es decir se recurrir a métodos numéricos.

Metodología:

Neumann et. al [6] proponen que γ_{SL} esta dada por la siguiente ecuación:

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2\sqrt{\gamma_S\gamma_L}(1 - \beta_2(\gamma_L - \gamma_S)^2) \quad (2)$$

Donde β_2 es una constante y toma el valor de $0.0001057 \text{ m}^4/\text{mJ}^2$.

Combinando la ecuación 2 con la ecuación 1 se obtiene la EEN:

$$2\sqrt{\gamma_S\gamma_L}(1 - \beta_2(\gamma_L - \gamma_S)^2) - 1 = \cos \theta \quad (3)$$

Esta ecuación permite obtener γ_S a partir de mediciones de θ de un líquido determinado.

Se obtuvieron valores de γ_S resolviendo numéricamente la ecuación 3 mediante el método de Newton para 18 líquidos hipotéticos cuya γ_L fue de 30 mJ/m^2 hasta $72,5 \text{ mJ/m}^2$ con incrementos de $2,5 \text{ mJ/m}^2$ en el rango de θ desde 1° hasta 130° con incrementos de 1° . Para cada uno de los líquidos hipotéticos se obtuvieron 130 valores de γ_S , uno para cada valor de θ . Sobre dichos datos se realizó un ajuste polinómico de tercer grado mediante el método de los mínimos cuadrados, se obtuvieron así 18 polinomios de ajuste $\gamma_S(\theta)$.

A partir de la relación de los coeficientes de los polinomios $\gamma_S(\theta)$ con el líquido utilizado (γ_L) se obtuvieron cuatro polinomios adicionales mediante el método de ajuste por mínimos cuadrados, combinando a estos con el polinomio $\gamma_S(\theta)$ se obtuvo el polinomio general $\gamma_S(\theta, \gamma_S)$ donde es posible calcular γ_S a apartir de γ_L y θ directamente.

Resultados:

El polinomio general encontrado está dado por la siguiente expresión (Ver Figura 2):

$$\gamma_{SV}(\theta, \gamma_{LV}) = a \theta^3 + b \theta^2 + c \theta + d \quad (4)$$

Donde:

$$a = -9.893 \times 10^{-9} \gamma_{LV}^2 + 1.130 \times 10^{-6} \gamma_{LV} - 1.467 \times 10^{-6}$$

$$b = 1.852 \times 10^{-6} \gamma_{LV}^2 - 2.321 \times 10^{-4} \gamma_{LV} + 7.095 \times 10^{-4}$$

$$c = -4.812 \times 10^{-5} \gamma_{LV}^2 + 1.741 \times 10^{-3} \gamma_{LV} - 2.947 \times 10^{-2}$$

$$d = 1.019 \gamma_{LV} - 0.4585$$

En comparación con la solución numérica de la ecuación 3, el polinomio general nunca supera un error absoluto de $0,8 \text{ mJ/m}^2$ mientras que el error relativo no supera el 2% en el rango de 10 mJ/m^2 a 70 mJ/m^2 de la γ_S .

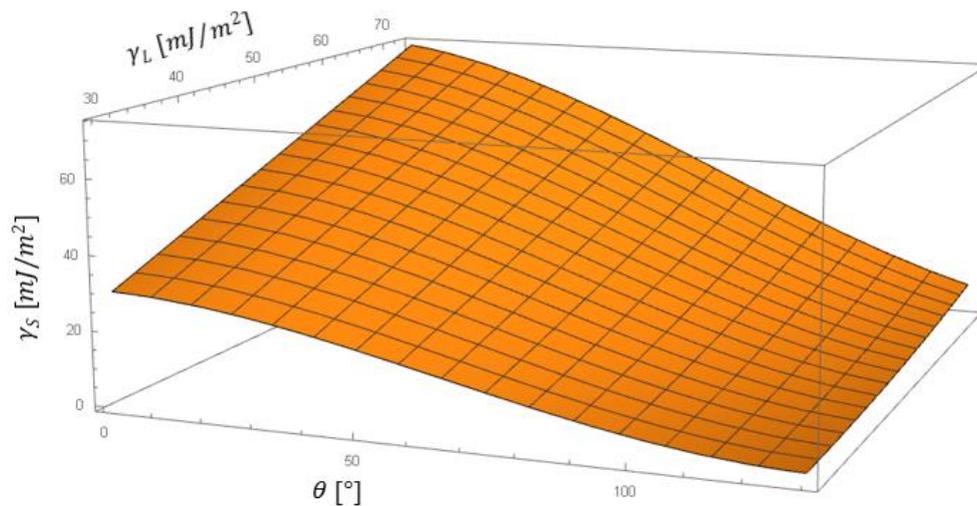


Figura 4. Polinomio general de ajuste.

Conclusiones:

- Se logró un polinomio de ajuste general para la ecuación de estado de Neumann con bajo error tanto absoluto como relativo.
- El polinomio general encontrado permitirá el análisis exhaustivo del modelo de la EEN en cuanto a la sensibilidad a los errores experimentales en la determinación de γ_L y θ .

Bibliografía:

- [1] M. Żenkiewicz, "Methods for the calculation of surface free energy of solids", *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 24, núm. 1, pp. 137–145, 2007.
- [2] C. J. Van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006.
- [3] D. Y. Kwok y A. W. Neumann, "Contact angle interpretation in terms of solid surface tension", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 161, núm. 1, pp. 31–48, 2000.
- [4] J. M. Schuster, C. E. Schvezov, y M. R. Rosenberger, "Construction and calibration of a goniometer to measure contact angles and calculate the surface free energy in solids with uncertainty analysis", *Int. J. Adhes. Adhes.*, oct. 2018.
- [5] J. M. Schuster, C. E. Schvezov, y M. R. Rosenberger, "Analysis of the Results of Surface Free Energy Measurement of Ti6Al4V by Different Methods", *Procedia Mater. Sci.*, 2015.
- [6] D. Y. Kwok y A. W. U. Neumann, "Contact angle measurement & contact angle interpretation", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 81, pp. 167–249, 1999.