

CUADERNO FIRP S205-B

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

METODOS de MEDICION de la TENSION SUPERFICIAL o INTERFACIAL

Jean L. SALAGER y Raquel ANTON

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

FACULTAD DE INGENIERIA

ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos



Mérida-Venezuela (2005)

Métodos de Medición de la Tensión Superficial o Interfacial

Existen numerosos métodos de medición de la tensión, los cuales se clasifican de acuerdo al principio que usan:

*Métodos basados sobre la medición de una fuerza
Métodos basados sobre la medición de una presión
Métodos basados sobre una propiedad geométrica*

Recordamos antes de todo que la tensión es una fuerza por unidad de longitud, y que la unidad usual de tensión es la dina/cm (sistema cgs) la cual que es al mN/m (SI).

INDICE

1. METODOS BASADOS SOBRE LA MEDICION DE UNA FUERZA
 - 1.1. Metodo de la Placa (Whihelmy)
 - 1.2. Método del Anillo (Nouy)
 - 1.3. Otros Métodos
2. METODOS BASADOS SOBRE LA MEDIDA DE UNA PRESION
 - 2.1. Ascenso Capilar
 - 2.2. Presión de Burbuja
3. METODOS BASADOS SOBRE UNA DEFORMACION
 - 3.1. Elementos de Teoría general
 - 3.2. Gota pendiente
 - 3.3. Gota colocada
 - 3.4. Gota giratoria
 - 3.5. Extensiones del método de la gota giratoria
 - 3.6. Método del volumen de gota

1. METODOS BASADOS SOBRE LA MEDICION DE UNA FUERZA

Se sabe que la tensión es una fuerza por unidad de longitud de línea de contacto trifásico.

Tales métodos se aplican por tanto al caso en que hay 3 fases: un fluido (gas o líquido), un líquido, y un sólido. La tensión superficial o interfacial entre los dos fluidos se mide como una fuerza aplicada sobre una cierta longitud de la línea de contacto trifásico.

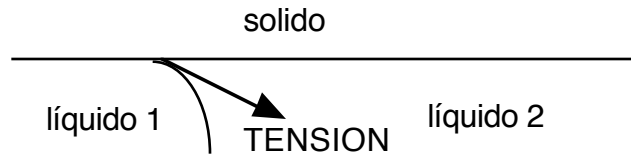


Fig. 1 : Línea de contacto trifásico

La figura 1 indica la situación típica; si las demás fuerzas se anulan por ejemplo por la reacción del soporte sólido como en el caso de la figura, entonces la única fuerza neta será la proyección de la fuerza de tensión en la dirección de medición.

Existen varios dispositivos basados sobre este mismo principio, de los cuales los más usados son la placa de Whilhelmy y el anillo de Nouy.

1.1. METODO DE LA PLACA (Whilhelmy 1863)

Se utiliza una placa de geometría rectangular perfectamente conocida suspendida verticalmente a una balanza de precisión (Ver Fig. 2). El lado inferior de la placa se pone en contacto (horizontalmente) con la superficie del líquido para que se moje (2). Luego se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla. La placa se levanta poco a poco, y de cada lado se forma una interfase curva (3); se levanta la placa hasta que se produzca el arranque (4).

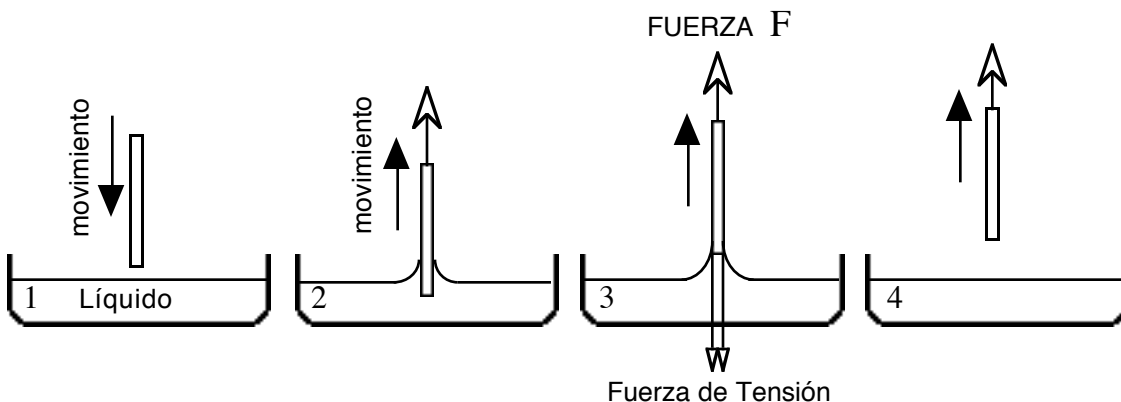


Fig. 2 : Método de la placa de Whilhelmy

En la posición justo antes del arranque (Fig. 2 caso 3) se puede calcular el equilibrio de fuerzas entre las fuerzas de tensión que se aplican de parte y otra de la placa (por eso el factor 2) y la fuerza de levantamiento F (Fig. 3).

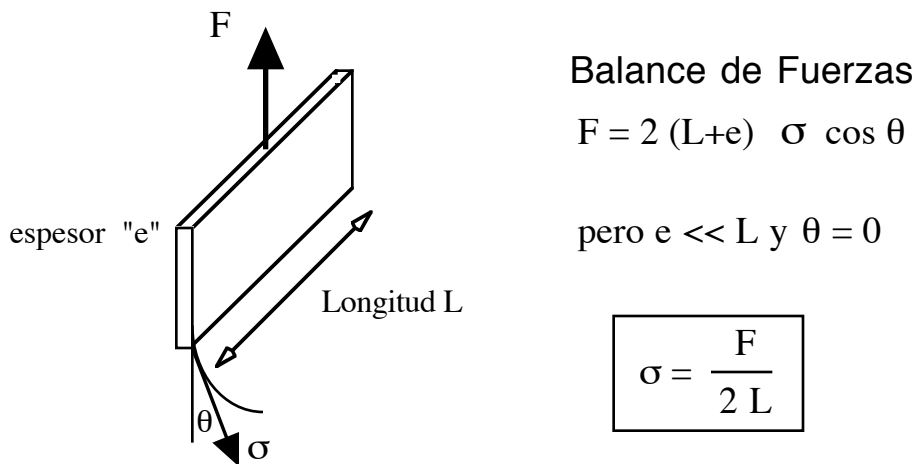


Fig. 3: Método de la placa - Balance de fuerzas

Usualmente la placa es de platino levemente rugoso, de tal forma que el ángulo de contacto sea lo más pequeño posible, y se pueda suponer igual a cero. La placa mide típicamente 29,9 mm de largo (L) y 0,1 mm de espesor (e), en cuyo caso el perímetro completo es de 60 mm. La balanza es en general una balanza de torsión que el usuario manipula con una palanca. En ciertos modelos (automáticos) es un motor que asegura el levantamiento, y un sistema registrador monitorea la fuerza.

En el momento del arranque, ninguna parte del volumen de la placa está dentro del líquido, y por tanto no se necesita realizar corrección alguna por empuje de Arquímedes (lo que requiere en otros de los métodos).

Por otra parte este método no produce una superficie nueva al momento de producirse la medición. En la práctica se puede colocar el líquido dentro del recipiente varias horas antes y dejar equilibrarse la superficie. Por lo tanto este método es particularmente bien adaptado a los sistemas que contienen sustancias surfactantes cuyo tiempo de adsorción puede ser largo. Nótese que permite sin embargo medir la tensión dinámica; basta con verter el líquido en el recipiente justo antes de tomar la medida.

Este aparato permite también evaluar el ángulo de contacto entre un líquido y un material sólido. Basta medir primero la tensión superficial con una placa de platino ($\theta = 0$), y luego medirla con una placa hecha del material a evaluar. La relación entre las dos fuerzas medidas es $\cos \theta$.

En teoría la precisión de la medida está solo limitada por el conocimiento de la geometría de la placa (L y e) y la precisión de la balanza. En la práctica, no se puede tener una precisión mejor que $\pm 0,2$ dina/cm, al menos de trabajar en atmósfera inerte con precauciones extremas. Por lo tanto las balanzas utilizadas son en general balanzas económicas que dan el centígramo, ya que no se justifica una mejor precisión. En consecuencia estos aparatos son bastante económicos, en el rango de US\$ 1500-2000 para un aparato manual. No se gana gran cosa en comprar un aparato automático o computarizado, al menos que se quiera realizar centenares de mediciones al día.

Este aparato es muy versátil, en particular para medir tensiones superficiales de soluciones acuosas, en el rango 70 dina/cm (agua pura) - 30 dina/cm (soluciones de detergentes); permite obtener fácilmente una reproductibilidad del orden de 2%, lo que es suficiente para determinar la concentración micelar crítica de una solución de surfactante.

El método de la placa de Wilhelmy se puede usar también para las interfaces líquido-líquido, en cuyo caso hay que proceder de la forma siguiente. Primero se vierte en el recipiente el líquido menos denso y se hunde integralmente la placa en este líquido. Se mide entonces la fuerza necesaria para equilibrar el sistema F_1 (esta fuerza toma en cuenta el empuje de Arquímedes sobre la placa hundida en la fase menos densa). Luego se limpia y se seca la placa. Se vierte entonces el líquido más denso en un segundo recipiente y se baja la placa hasta establecer el contacto. Luego se saca la placa hasta una posición levemente más baja que el arranque. Luego se vierte cuidadosamente el líquido menos denso hasta recubrir la totalidad de la placa. Finalmente se procede a levantar la placa hasta producirse el arranque, lo cual ocurre con una fuerza F_2 . La fuerza neta requerida $F_2 - F_1$ permite calcular la tensión como en el caso anterior.

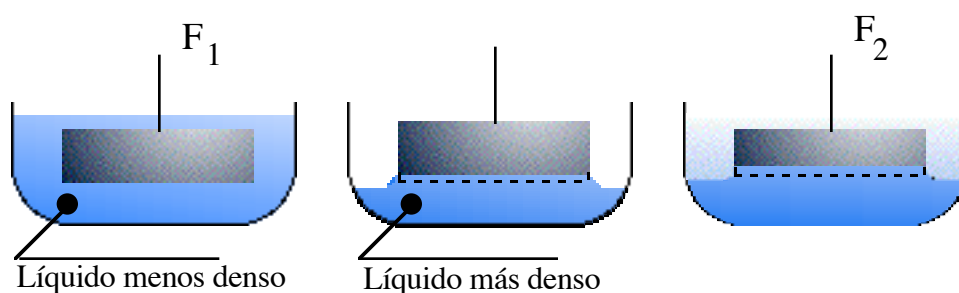


Fig 4. Método de la placa para medir la tensión interfacial

Obviamente que el método implica que la placa de platino esté más mojada por el líquido más denso que por el líquido menos denso. Si la fase más densa es de tipo acuoso, y la fase menos densa es de tipo aceite, el ángulo de contacto es por lo general 0 y se puede asumir $\cos \theta = 1$.

Como en el caso de una superficie gas-líquido se puede usar el método para determinar el ángulo de contacto mediante dos mediciones.

1.2. METODO DEL ANILLO (Nouy 1919)

En el método de Nouy, se reemplaza la placa rectangular suspendida verticalmente por un anillo tórico suspendido horizontalmente, en forma perfectamente paralela con la superficie o interfase. El anillo tiene un radio R , y está hecho con un alambre de radio r , resultando en un perímetro total de $L = 4\pi R$. Nótese que este perímetro es una aproximación, ya que no toma en cuenta la posición exacta de la línea de contacto trifásico respecto al anillo. En todo caso es válido si $r \ll R$.

Para medir la tensión superficial, se procede como en el caso del método de la placa. Primero se moja (completamente) el anillo y luego se procede a levantarlo hasta el arranque.

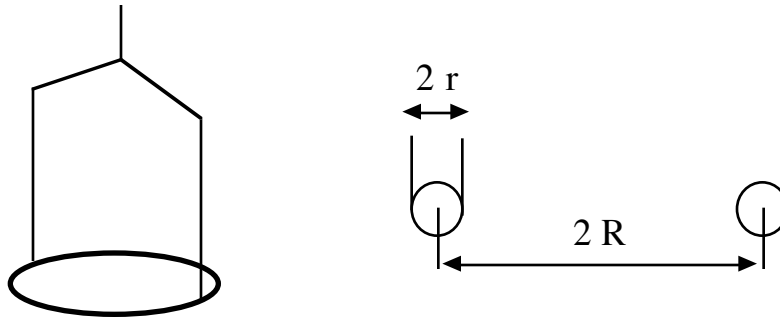


Fig. 5: Geometría del anillo de Nouy.

Sin embargo en este caso, la situación es levemente diferente, por dos razones:

(1) cualquier sea el ángulo de contacto, la dirección de aplicación de la fuerza de tensión varía a medida que se extrae el anillo del líquido. Existe una posición de la línea de contacto (posición 2 en la figura 6) en la cual la fuerza de tensión resulta vertical. En esta posición la proyección vertical de la fuerza de tensión es máxima. El método experimental toma en cuenta esta característica, ya que se mide la fuerza máxima.

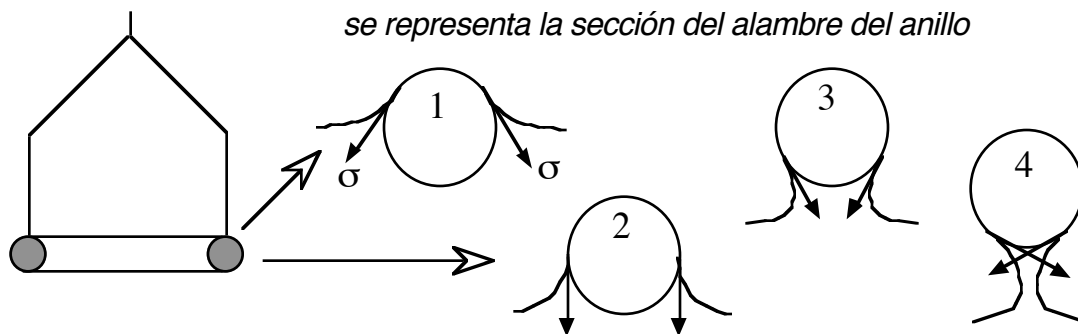


Fig. 6: Arranque de un anillo de Nouy

Además se debe considerar que excepto en el caso en que $r \ll R$, entonces el menisco interno y el menisco externo no tienen la misma forma (Fig. 7). En consecuencia existen realmente dos posiciones en que la fuerza pasa por un máximo. Para evitar este problema se trata siempre de que se cumpla $r \ll R$.

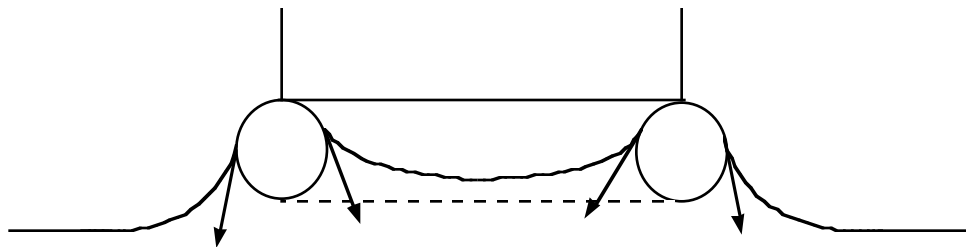


Fig. 7: Diferencia entre el menisco interno y el menisco externo

(2) una parte del líquido está colgando del anillo y por tanto produce un efecto hidrostático, el cual corresponde a la zona sombreada en la Fig. 8.

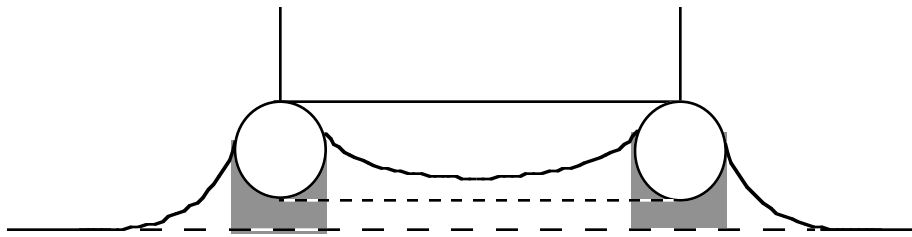


Fig. 8: Líquido colgado al anillo.

Harkins y Jordan han publicado hace ya 60 años unas tablas de corrección que toman en cuenta la forma del menisco. Están todavía válidas y permiten lograr una precisión del orden de 2%. Se encuentran estas tablas en el texto de Adamson. Algunos tensiómetros computarizados toman en cuenta esta corrección en forma automática.

Zidema y Waters han propuesto una ecuación para calcular el factor correctivo. En teoría se podría obtener un error inferior a 0,01 dina/cm; en realidad el error es del orden de 0,1 dina/cm, lo que es por lo general perfectamente suficiente.

Como para el caso de la placa de Whilhelmy, se puede también medir tensiones interfaciales. Primero se calibra el aparato con el anillo hundido en el líquido menos denso. Luego se limpia el anillo y se coloca en el líquido más denso (completamente hundido); a continuación se vierta encima el líquido menos denso. Finalmente se extrae el anillo a la interfase entre los dos líquidos, tomando nota de la fuerza máxima.

Al medir la tensión superficial o interfacial de solución(es) que contienen surfactantes se presenta un problema adicional, a saber el tiempo de equilibración. En efecto en este método, se modifica la superficie al arrancar el anillo, en particular en la zona donde se ejerce la fuerza de tensión, cosa que no ocurre en el método de la placa.

En consecuencia es recomendable proceder como sigue, lo que es fácil si se dispone de una lectura digital de la fuerza (aparatos semi automáticos).

- primero levantar el anillo hasta sobrepasar la fuerza máxima, pero sin producir el arranque del anillo.
- luego volver a bajar el anillo un poco y esperar algunos segundos.
- volver a levantar el anillo hasta sobrepasar la fuerza máxima sin arrancar el anillo,
- y así sucesivamente.

Se obtendrá una serie de fuerzas o valores de la tensión (según el dato leído) como se muestra en la Fig. 9. Después de cierto tiempo se logra un valor estable que se puede considerar como al equilibrio.

El tiempo requerido puede ser mayor que lo que se pueda pensar. La experiencia muestra que en presencia de surfactantes poliméricos se puede requerir varias horas para alcanzar dicho equilibrio.

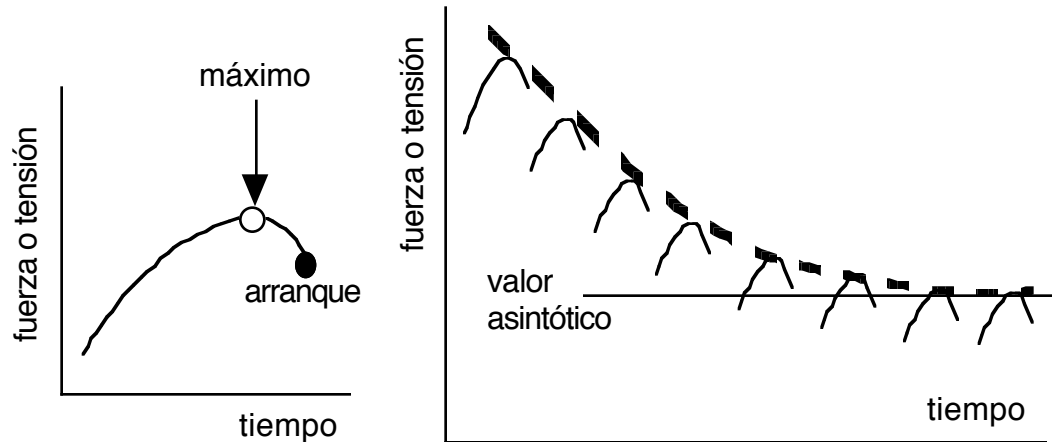


Fig. 9: Medición de la tensión por el método del anillo
una medición (izquierda) - serie de mediciones hasta alcanzar el equilibrio (derecha)

El anillo está fabricado en una aleación de platino con iridio. Las dimensiones típicas son: radio del toro $R = 9,545$ mm, radio del alambre $r = 0,185$ mm, longitud de la línea de contacto $L = 120$ mm. Desde el punto de vista práctico, más grande R y más pequeño r , mejor la precisión; sin embargo más grande R , más difícil asegurar la posición perfectamente horizontal, y mayor el volumen de líquido requerido. Nótese sin embargo que se puede usar un recipiente de tipo anular para reducir la cantidad de líquido requerido.

En conclusión se puede decir que el método del anillo de Nouy tiene esencialmente las mismas características que el método de la placa. A dimensión externa igual, la longitud de contacto trifásico es mayor que la de la placa. Por otra parte es obviamente mejor que el método de la placa si no hay seguridad de que el ángulo de contacto sea cero.

Sin embargo posee también algunos inconvenientes, en particular la creación de área superficial o interfacial nueva, y la necesidad de una corrección hidrostática si se desea una alta precisión.

Cuando se mide la tensión superficial de soluciones acuosas de sustancias surfactantes (como por ejemplo para determinar la CMC), se puede considerar que el platino está totalmente mojado por el agua, por tanto la ventaja del método del anillo de obviar el error sobre el ángulo de contacto desaparece. Por otra parte si el surfactante es de gran peso molecular o si se trata de mezcla de equilibrio lento, el problema de creación de nueva área es una desventaja. Por lo tanto el método de la placa dará en general una mejor información.

Conviene notar sin embargo que el método del anillo se presta bien a la moda actual de computarizar los equipos, puesto que es fácil detectar el máximo de fuerza, y realizar el método de aproximaciones sucesivas de la Fig. 9, sin nunca arrancar el anillo. Eso no quiere decir que es necesariamente deseable disponer de un equipo computarizado, el cual tiene un precio en general 3 veces mayor que el equipo manual equivalente.

1.3. OTROS METODOS

Se ha propuesto un gran número de variantes a los métodos de la placa y del anillo.

El método del estribo consiste en medir la fuerza de contacto trifásico de un segmento de alambre de platino ubicado horizontalmente. Es esencialmente la misma situación que en el método de la placa, pero con la característica del método del anillo de prescindir de un ángulo de contacto cero, puesto que se mide también la fuerza máxima. Por las mismas razones que las discutidas con el método del anillo requiere correcciones fastidiosas. Como presenta una línea de contacto en general más corta, no tiene ninguna ventaja sobre el método del anillo.

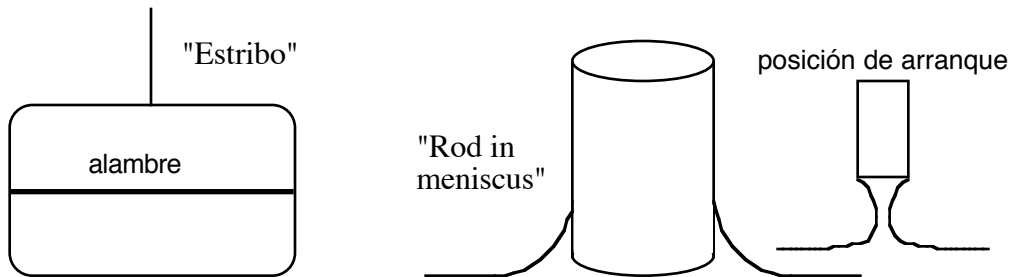


Fig. 10: Otros métodos de medición de la tensión mediante una fuerza

Se ha propuesto también el método de la barra vertical de diámetro relativamente grande, la cual levanta un menisco al despegarse de la superficie (Rod in meniscus). Este método es esencialmente la parte externa del método del anillo, y por lo tanto presenta los mismos inconvenientes, con la desventaja de una línea de contacto trifásico dos veces menor. Además es a veces difícil determinar el ángulo de contacto (véase fig. 10 - posición de arranque).

Sin embargo este tipo de aparato se utiliza para medir la velocidad con la cual se desplaza la frontera trifásica, algo relacionado con las fuerzas de adhesión del líquido sobre el sólido. Investigadores de los fenómenos de adhesión lo han llamado "pegosímetro". Es cierto que puede presentar un interés para analizar la adhesión de un cabello o de una fibra textil con un líquido.

Sin embargo conviene alertar al lector de que la teoría del desplazamiento de un contacto trifásico está todavía en sus primeros pasos, y a un nivel bastante avanzado. Se notará por ejemplo que el Prof. P. de Gennes, premio Nobel de Física (interfacial) del año 1992, publicó en 1985 los primeros trabajos sobre el cambio del ángulo de contacto con la velocidad de desplazamiento de la línea de contacto. En consecuencia esta medida de pegosidad se mantiene todavía a un nivel muy empírico.

2. METODOS BASADOS SOBRE UNA MEDIDA DE PRESION

Todos los métodos descritos en esta sección se basan sobre la aplicación de la ecuación de la Capilaridad de Laplace, la cual indica que existe una diferencia de presión de parte y otra de una interfase curva.

$$\Delta P = \gamma H$$

donde H es la curvatura promedio de la interfase en el punto.

La curvatura promedio se obtiene como el promedio entre las dos curvaturas principales R_1 y R_2 en el punto:

$$H = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

Si la interfase es esférica, lo que puede considerarse el caso si la gravedad no deforma la interface (caso de un radio de curvatura pequeño), entonces:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$$

2.1. ASCENSO CAPILAR

Si se coloca dentro de un líquido a un tubo capilar cuyo material es mojable por el líquido, se observa que el líquido asciende en el tubo. En la posición de equilibrio, se puede escribir diversas ecuaciones para dar cuenta de la ley de la hidrostática y de la ley de Laplace (ver Fig. 11).

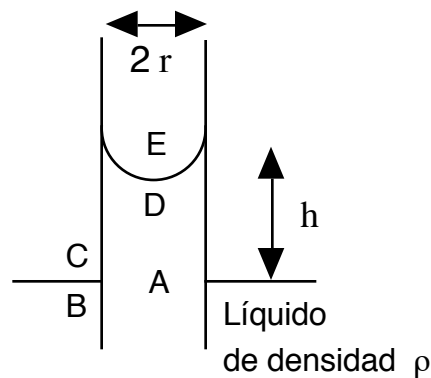


Fig. 11: Ascenso capilar en el caso de una mojabilidad perfecta

- Entre el punto A y el punto B, ambos en el líquido y a mismo nivel $\Delta P=0$.
- Entre el punto B y el punto C de parte y otra de una interfase plana (curvatura cero o radio de curvatura R infinito), $\Delta P=0$.
- Entre el punto C y el punto E situados ambos dentro de un gas de densidad despreciable, $\Delta P = \rho g h = 0$ (porque $\rho = 0$)
- Entre el punto D y el punto E situado de parte y otra de una interfase curva, la ecuación de Laplace indica

$$P_E - P_D = \Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

donde r es el radio de curvatura de la interfase, ya que se supone de un lado que por ser pequeño el radio, el menisco es esférico, y que de otro lado el ángulo de contacto es cero.

Por la ley de la hidrostática $P_D = P_A - \rho g h$

Combinando estas ecuaciones se obtiene

$$\rho g h = \frac{2\gamma}{r}$$

Por lo que el ascenso capilar h está relacionado con la tensión interfacial γ .

Se extiende fácilmente el razonamiento a los casos en que existe un ángulo de contacto no nulo, y al caso de dos fluidos densos.

Nótese que cuando más fino el capilar, más alto el ascenso. En la práctica el ascenso capilar se torna medible para capilares extremadamente finos, por lo que no es un método de medición usual. Sin embargo el ascenso capilar es extremadamente importante en sistemas porosos, y es responsable de la subida del líquido en un papel filtro o en una tela cuya parte inferior está tocando el líquido.

- Se notará que la columna de líquido dentro del capilar está colgando de la línea de contacto trifásico. Por tanto la fuerza que la sostiene es $2 \pi r \gamma$.
- Por otra parte el peso de esta columna es $\pi r^2 h \rho g$. Si se iguala estas dos fuerzas se obtiene la misma ecuación que anteriormente, por lo que el razonamiento basado sobre fuerzas es también válido.
- Cuidado: este razonamiento vale si se toma como columna de líquido el cilindro exactamente debajo de la línea de contacto, independientemente de la forma real de la columna de líquido.

2.2. PRESION DE BURBUJA

Cuando se coloca un tubo dentro de un líquido y que se inyecta un gas dentro del tubo, se forma una burbuja (Fig. 12).

Se puede demostrar que la presión pasa por un máximo cuando el diámetro de la burbuja iguala al diámetro del tubo capilar.

En efecto si el diámetro excede este valor la burbuja crece y se despega. Un cálculo semejante al anterior llega a la expresión de la presión máxima:

$$P = \frac{2\gamma}{r} + \rho g h$$

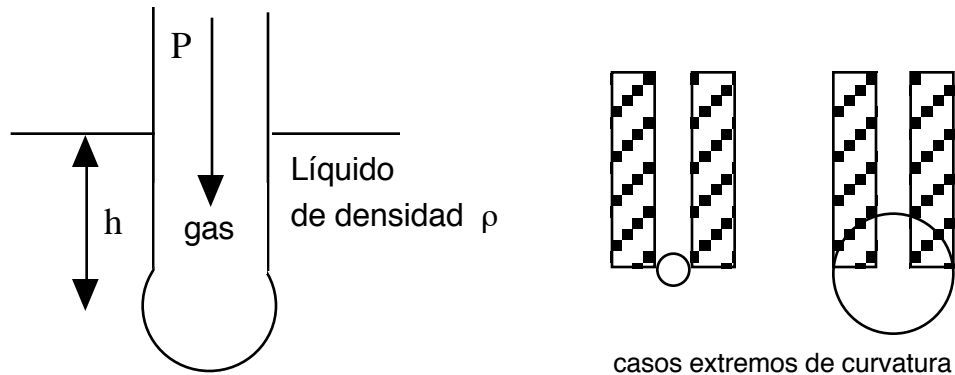


Fig. 12: Presión de burbuja - Problemas geométricos

En términos simples se puede decir que el gas tiene que vencer la presión capilar más la presión hidrostática.

Ciertos aparatos de medición en continuo (y aparatos de control) están basados sobre este principio, ya que basta disponer de una fuente de gas a presión levemente superior a la necesaria, y dejar que se escape algo de gas hasta que la presión se equilibre. Es un buen método para medición en línea en una planta industrial. Sin embargo no es el más indicado para una medición de laboratorio.

Los problemas encontrados con este método son la determinación del radio exacto de mojabilidad (debido al espesor no nulo de la pared del capilar - véase Fig. 12 derecha), así como del radio de la burbuja (no necesariamente esférica). Además este método produce un área superficial nueva, y por tanto es un método dinámico.

3. METODOS BASADOS SOBRE UNA DEFORMACION

Estos métodos se basan sobre el hecho de que en ciertas situaciones la tensión superficial o interfacial tiende a reducir el área interfacial, mientras que otras fuerzas (gravedad natural o artificial) tienden a aumentarla.

Para que las fuerzas de gravedad tengan un efecto notable, se requiere que el término de presión hidrostática $\rho g h$ sea significativo, lo que implica que una de las variables h (dimensión) o g (gravedad artificial) sea grande.

3.1. ELEMENTOS DE TEORIA GENERAL

Se toman dos puntos (A y B) de la superficie o interfase entre dos fases (α y β) y se pueden escribir 4 ecuaciones (con los símbolos indicados en la Fig. 13).

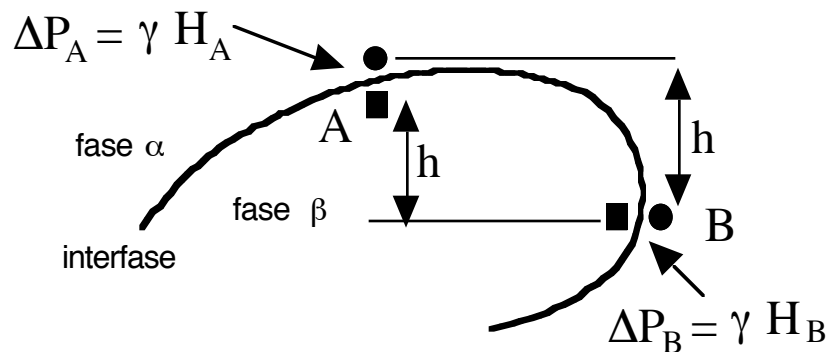


Fig. 13: Principio de los métodos basados sobre una deformación

- Ecuación de la hidrostática dentro de cada una de las fases, es decir de un lado entre el punto A en la fase α (notado $A\alpha$) y el punto B en la fase α (notado $B\alpha$), y del otro lado entre el punto A en la fase β (notado $A\beta$) y el punto B en la fase β (notado $B\beta$). ρ_α y ρ_β son las densidades de los fluidos y la altura h es positiva o negativa según la dirección del vector gravedad.

$$P_{A\alpha} - P_{B\alpha} = \rho_\alpha g h$$

$$P_{A\beta} - P_{B\beta} = \rho_\beta g h$$

- Ecuación de Laplace al atravesar la interfase en el punto A (de $A\alpha$ a $A\beta$) y en el punto B (de $B\alpha$ a $B\beta$).

$$\Delta P_A = P_{A\alpha} - P_{A\beta} = \gamma H_A$$

$$\Delta P_B = P_{B\alpha} - P_{B\beta} = \gamma H_B$$

El signo de ΔP es tal que la presión es mayor del lado concavo de la interfase. H_A y H_B son las curvaturas promedias de la interfase en los puntos A y B.

Conociendo las densidades y la aceleración de la gravedad, y midiendo h y las curvaturas H_A y H_B , se puede deducir la tensión.

Sin embargo el problema es la medición de las curvaturas. En efecto, cada curvatura depende de la variación de la pendiente de la tangente a la curva correspondiente (es decir de la derivada segunda). Ya es difícil estimar con precisión la pendiente de la tangente a una curva (que se use el ojo o un sistema computarizado), y por tanto es muy impreciso estimar la variación de la pendiente de la tangente entre un punto y un punto vecino.

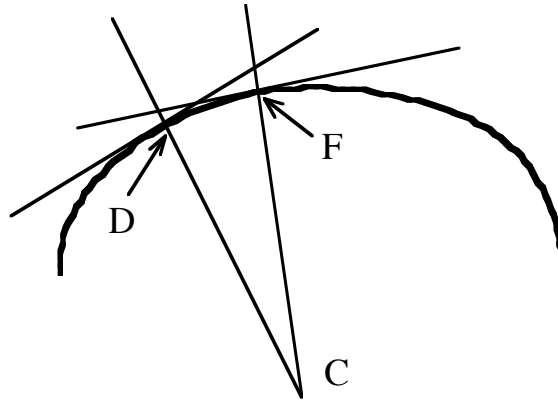


Fig. 14 : Geometría de la medición de la curvatura

La Fig. 14 indica la tangente y la normal a la curva en dos puntos vecinos D y F. La intersección de las dos normales se hace en un punto C. Cuando el punto F tiende al punto D la posición del punto C se llama centro de curvatura, y la distancia DC es el radio de curvatura (el inverso de la curvatura). Es obvio que es extremadamente difícil determinar con precisión la posición del punto C. En la práctica un error del 100% puede muy bien ocurrir.

Si la curva tiene una ecuación cartesiana $y = f(x)$, se puede demostrar que la curvatura es igual a:

$$\frac{-y''}{(\sqrt{1+y'^2})^3}$$

donde y' — y'' indican las derivadas primera y segunda de la función $y = f(x)$.

Por lo tanto en la práctica existe un error experimental considerable sobre la medida de la curvatura promedio H . Cuando se recuerda que se deben medir las dos curvaturas principales de la superficie para calcular la curvatura promedio, es obvio que un método exacto no puede basarse sobre la medición directa de las curvaturas.

Existen dos formas de resolver este problema.

Primero se buscan uno o dos puntos de la interfase que posean una curvatura fácil de medir: interfase plana, interfase cilíndrica o esférica (en cuyo caso una medición de longitud permite hallar la curvatura).

Segundo se deduce analíticamente o numéricamente la ecuación de la interfase en el caso dado, y se busca una propiedad característica (basada sobre una relación entre longitudes medibles) que permita deducir la tensión.

En ambos casos se sustituye el problema de medir una curvatura por un problema de medición de longitud, lo cual es mucho más fácil de resolver en la práctica.

3.2. GOTA PENDIENTE o COLGANTE

Cuando se deja colgar una gota de un gotero, se produce una geometría de equilibrio entre la fuerza de gravedad que tiende a estirar la gota y la fuerza de tensión que tiende a encogerla.

La medida de los diámetros d_1 y d_2 definidos en la Fig. 15 permite hallar la tensión interfacial mediante los nomogramas de Andreas, Hauser y otros.

Este método es relativamente simple, ya que exige solamente medir dos longitudes, lo cual se hace fácilmente con un telemicroscopio o sobre una macrofotografía. Sin embargo se requiere una cierta destreza experimental para formar una gota estable (en general con una bureta micrométrica) y para mantenerla libre de oscilación.

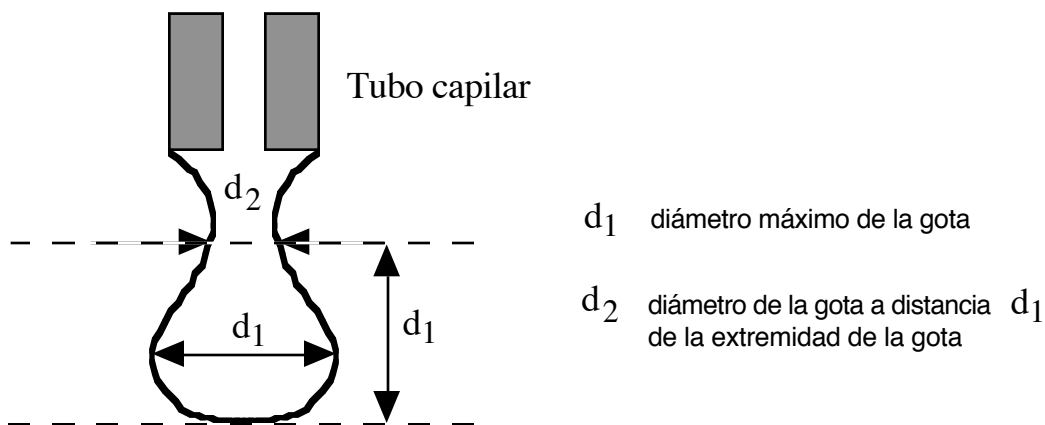


Fig. 15: Gota pendiente

El método se aplica para tensiones intermedias, ya que es poco preciso para tensiones muy altas (la gota es esencialmente esférica) y que por otra parte la gota tiende a descolgarse si la tensión es muy baja ($\gamma < 0,01$ dina/cm).

3.3. GOTA COLOCADA (SESSILE DROP)

Cuando la tensión es particularmente baja, la deformación gravitacional es fuerte y por tanto no se puede usar el método anterior. Más bien se coloca la gota contra una superficie sólida como lo indica la Fig. 16 (abajo o arriba según la diferencia de densidad de los fluidos).

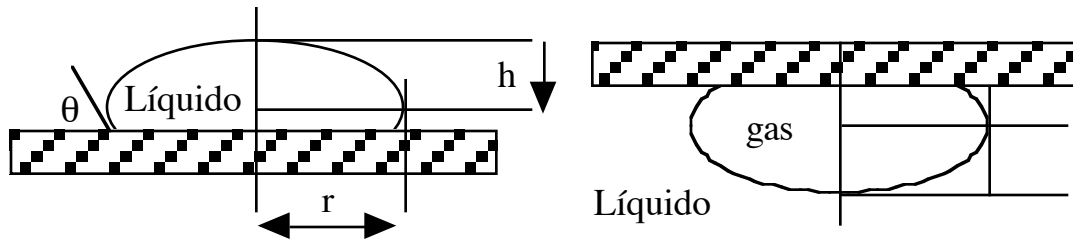


Fig. 16: Gota colocada

Si la gota es suficientemente aplastada ($r \gg h$), entonces la curvatura en la extremidad superior o inferior ("polo") es esencialmente cero, y la distancia h del "polo" al "ecuador" es independiente del diámetro de la gota. En tal caso se puede deducir la tensión superficial o interfacial por una relación del tipo:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h^2$$

donde $\Delta \rho$ es la densidad relativa de un fluido respecto al otro.

Si la gota no está completamente aplastada se puede usar una fórmula más exacta como:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h^2 \left[1 + 0,61 \frac{h}{r} \left(1 - \frac{4h^2}{r^2} \right) \right]$$

Por supuesto que este método implica disponer de una superficie no mojada por el fluido de la gota (o burbuja), lo que no es difícil en la práctica si se dispone de vidrio, metal y teflón.

Las condiciones de aplicación de la fórmula anterior (gota aplastada) se logran bien sea cuando la tensión es baja y la gota pequeña, bien sea cuando la gota es relativamente grande pero la tensión es alta. Para fijar las ideas se necesita una gota de mercurio del orden de 3 cm de diámetro (tensión superficial = 480 dina/cm), y una gota de 2 mm de diámetro para un sistema de tensión interfacial ultrabaja (0,001 dina/cm).

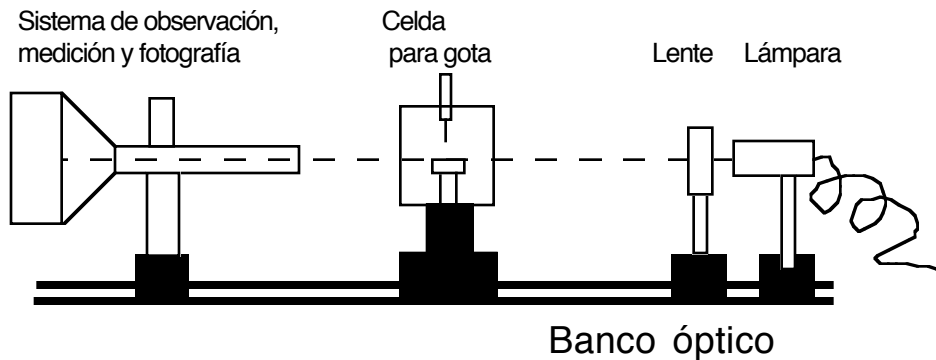


Fig. 17 : Sistema de telegoniómetro para la determinación de la tensión según los métodos de la gota colocada o pendiente, así como del ángulo de contacto.

El método es por tanto apropiado para un rango bastante amplio de valores de tensión, y se aplica con la misma facilidad para tensión superficial como para tensión interfacial. El aparato requiere una celda termostataada (lo que permite trabajar a alta temperatura) y un dispositivo de telemedición de longitud montado sobre un banco óptico; se consiguen tales sistemas por aproximadamente 15 a 20.000 US\$.

Es el mismo tipo de aparato que permite usar el método de la gota colocada y de la gota pendiente; además este tipo de aparato permite en general medir también el ángulo de contacto cuando se acompaña de un dispositivo de retículo inclinado.

3.4. GOTA GIRATORIA (SPINNING DROP TENSIOMETER)

Si se coloca una gota de fluido menos denso dentro de un tubo lleno de líquido más denso, y que se hace girar el tubo sobre su eje de tal forma que la gravedad centrípeta excede considerablemente la gravedad natural, se tiene un sistema en el cual el vector gravedad apunta del eje hacia la pared del tubo. En tal sistema la fuerza de gravedad tiende a reunir el fluido menos denso cerca del eje, lo que resulta en un alargamiento de la gota, mientras que la fuerza de tensión tiende a reducir el área interfacial de la gota, lo que resulta en un encogimiento.

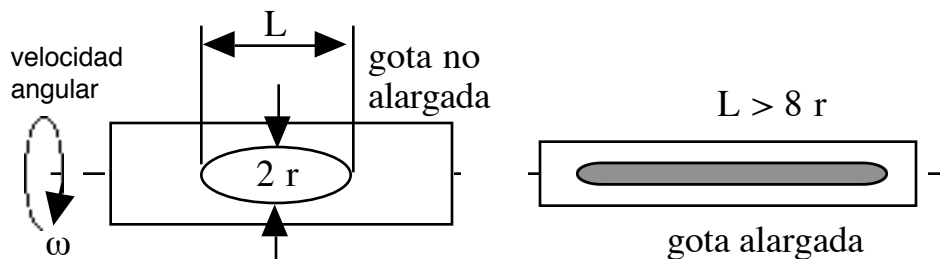


Fig. 18: Gota giratoria

La Fig. 18 indica el caso general (izquierda), en el cual es bastante difícil resolver las 4 ecuaciones mencionadas anteriormente. El cálculo muestra que si la gota es muy alargada ($L > 8r$), entonces se puede considerar que su forma se aproxima a aquella de un cilindro con extremidades esféricas. En tal caso es fácil medir la curvatura tanto en el centro de la gota como en las extremidades.

La tensión se expresa por:

$$\gamma = \frac{1}{4} \Delta \rho \omega^2 r^3$$

donde r es el radio de la gota (lo cual se puede medir con bastante precisión) y ω es la velocidad angular del tubo.

En realidad se usa en general un coeficiente de corrección delante del factor $1/4$ para tomar en cuenta el efecto de lupa que produce la pared del tubo (la cual puede ser muy espesa si se trata de un capilar).

Se requieren tubos especiales con espesor de pared extremadamente constante para evitar cualquier deformación durante la medición del diámetro de la gota, que es el valor experimental más crítico (aparece al cubo en la fórmula).

En la práctica se utiliza un telemicroscopio con un retículo que se desplaza delante de la imagen, lo que permite alcanzar una precisión del orden de algunos micrómetros sobre el radio.

El aparato consiste en un sistema de rotación ajustable, con estroboscopio sincronizado, y un sistema de observación o medición de longitud con telemicroscopio. El precio varía de 5000 a 15000 US\$ y hasta más según los accesorios.

Este método permite medir tensiones interfaciales ultrabajas, hasta 0,0001 dina/cm. Ciertos fabricantes pretenden que se pueden alcanzar valores aún menores, pero realmente es solo en casos particularmente favorables. El tensiómetro de gota giratoria es el aparato a escoger cuando se desea medir tensiones debajo de 0,01 dina/cm, ya que es de uso simple, y no hay problema de ángulo de contacto. Sin embargo es a veces delicado introducir una gota o una burbuja de tamaño apropiado, y por otra parte es imprescindible que la fase más densa sea transparente.

Nótese que con tubos de diámetro suficiente se puede medir tensiones superficiales del orden de 40-50 dinas/cm, por lo que se puede considerar este aparato como el más versátil.

Se usa frecuentemente para estudiar la variación de la tensión en función del tiempo, ya que obviamente la superficie se forma en el momento de introducir la gota de fase menos densa dentro del tubo.

3.5. EXTENSIONES DEL METODO DE LA GOTA GIRATORIA

El método de la gota giratoria originalmente propuesto por Vonegut hace unos 40 años, fue mejorado por Cayias, Schechter y Wade en los años 70 para poder medir las tensiones ultrabajas producidas en los sistemas que contienen microemulsiones. Demostró ser una alternativa mucho más fácil de manejar que el método de la gota colocada en este tipo de sistema.

Algunos años más tarde Scriven utilizó el mismo aparato, pero con una programación de la velocidad de rotación, lo que resulta en una variación pulsante del estiramiento de la gota. A partir de la respuesta de frecuencia, fue capaz de deducir la viscosidad superficial del sistema, una propiedad extremadamente difícil de alcanzar.

Hace apenas unos 3 años, Graciaa logró modificar el aparato para realizar una electroforesis de una burbuja atrapada en el tubo por la gravedad centrípeta. Puesto que la única alternativa conocida es la experimentación en ausencia de gravedad (Space Shuttle), es obvio que este aparato promete comercializarse. En efecto es extremadamente interesante poder medir la carga superficial de una burbuja, porque permite alcanzar propiedades de interés como la adsorción, que son muy valiosas en procesos como la flotación, y la utilización de espumas en general.

3.6. METODO DEL VOLUMEN DE GOTA (Tate 1864)

Este método es esencialmente equivalente al método de la gota pendiente, ya que consiste en medir el volumen de una gota cuando se desprende de la punta de un capilar. Para que funcione el método se debe alimentar el "gotero" muy lentamente de tal forma que la gota se desprenda siempre en las mismas condiciones (típicamente 1 gota cada 30 segundos).

La relación entre la tensión y los parámetros geométricos es la siguiente:

$$\gamma = \alpha \frac{V\Delta\rho g}{2\pi r}$$

donde V es el volumen de una gota, y r el radio del capilar de la punta del gotero, y α un coeficiente de corrección cercano a 1. Este coeficiente ha sido tabulado por varios autores (ver Texto de Adamson, sección 1.6).

En la práctica se puede usar una microjeringa y empujar muy lentamente una gota hacia fuera, o bien dejar caer las gotas una por una (lentamente) de una bureta con extremidad modificada. Después de dejar caer unas 10 ó 20 gotas, se pesa el líquido recogido. Hay que asegurarse que la punta de la bureta está mojada siempre en las mismas condiciones para garantizar que el valor de r tiene sentido.

El método es bastante impreciso (20% de error por ejemplo) pero tiene la ventaja de ser extremadamente simple, y por tanto es muy útil para realizar comparaciones rápidas. Por la forma en que se procede, se mide la tensión inicial, es decir la tensión de la superficie recién creada.

REFERENCIAS

A. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 2nd Ed., Interscience 1967
Contiene una presentación intuitiva de todos los métodos utilizados desde hace años. En particular posee las tablas de corrección de los métodos siguientes: ascenso capilar, presión máxima de gota, volumen de gota, anillo de Nouy, y gota pendiente.

J. Bikerman, *Physical Surfaces*, Academic Press (1970)
Describe también muchos métodos pero a veces en forma muy escueta. Sin embargo tiene un enfoque más físico que el texto de Adamson.

J. Cayias, R. Schechter & W. Wade, The measurement of low interfacial tension via the spinning drop technique, ACS Symposium Series Number 8, *Adsorption at Interfaces*, 234-247, American Chemical Society (1975)
Artículo de base sobre el método de la gota giratoria, el cual no se menciona en los viejos textos de Adamson y Bikerman.

J. Drelich, Ch. Fang, C. L. White. Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A. Hubbarb, Ed., Marcel Dekker (2002) pp 3152-3166.
Contiene una presentación de todos los métodos utilizados.

Título: Meethodos de Medición de la Tensión Superficial o Interfacial
Autor: Jean L. Salager y Raquel Antón
Referencia: Cuaderno FIRP N° 205B
Fecha (marzo 2005)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadernos FIRP están destinados a docentes y estudiantes. Pueden descargarse y reproducirse solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del editor (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947
e-mail : firp@ula.ve
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
<http://www.firp.ula.ve>