



UNIVERSIDAD NACIONAL.  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Modificación a los Métodos de Volumen  
de Gota y de Gota Pendiente para la  
Determinación de Tensión Superficial

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

*Guillermo Ahin Reyes Sandoval*



MÉXICO D.F.



2002

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

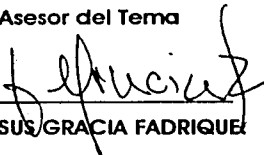
**JURADO ASIGNADO :**

**PRESIDENTE:** NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES.  
**VOCAL:** JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.  
**SECRETARIO:** JESUS GRACIA FADRIQUE.  
**1er. SUPLENTE:** BERTHA LILIA AMENEYRO FLORES.  
**2do. SUPLENTE:** AMANDO JOSE PADILLA RAMIREZ.

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

Laboratorio de Superficies  
Departamento de Física y Química Teórica  
Facultad de Química.  
Ciudad Universitaria.

Asesor del Tema

  
\_\_\_\_\_  
DR. JESUS GRACIA FADRIQUE

Supervisor Técnico

  
\_\_\_\_\_  
M EN C. EFREN HERNANDEZ BALTAZAR.

Sustentante

  
\_\_\_\_\_  
GUILLERMO AHIN REYES SANDOVAL

## ***INTRODUCCIÓN***

La tecnología en la medición de propiedades termodinámicas cambia día con día, por tanto la capacidad de poder determinar propiedades a cualquier material incrementa la dificultad del reto.

La tensión superficial es una propiedad termodinámica determinante para predecir el comportamiento de cualquier fluido. Existen diferentes métodos para determinar este valor pero, actualmente sobresalen dos por diversas razones: el método de volumen de gota y de gota pendiente.

Ambos métodos diseñados y ampliamente estudiados durante siglo XIX, se destacan por su funcionamiento poco complicado y porque la teoría envuelta en sus principios de diseño es ampliamente demostrable.

Esto hace que los métodos de volumen de gota y de gota pendiente sean considerados como los grandes exponentes en la medición de tensión superficial e interfacial. Su gran versatilidad ha sido objeto de estudio en el campo tecnológico, ya que haciendo uso de la instrumentación correcta, así como de los últimos avances tecnológicos, los métodos pueden ser aplicados con gran confiabilidad en todo tipo de estudios sobre cualquier sustancia o compuesto. Este tipo de equipos, dada la complejidad de su instrumentación y de su tecnología, resultan opciones menos viables debido a su alto costo.

La aplicación correcta de la tecnología ofrece grandes bondades ya que disponiendo de la adecuada instrumentación, se obtiene un equipo confiable a un bajo costo.

Este trabajo mostrará un análisis sobre el funcionamiento de los métodos clásicos de volumen de gota y de gota pendiente para la determinación de tensión superficial, pero demostrará cómo, considerando materiales de laboratorio de bajo costo, es posible obtener un equipo confiable de medición de tensión superficial.

La necesidad de determinar propiedades de superficie a cualquier sustancia es una prioridad hoy en día, pero no en todo momento se puede disponer de un equipo de primera línea en el mercado.

El presente trabajo presentará modificaciones en la instrumentación de los equipos para llevar a cabo ambos métodos pero, considerando siempre, una profunda fundamentación teórica.

Durante el desarrollo de este trabajo, el lector podrá ver el desarrollo de ambos métodos desde sus inicios hasta nuestros días, considerando los campos de aplicación de ambos métodos. Las modificaciones en estos serán avaladas por pruebas experimentales que confirmarán su excelente funcionamiento.

El campo de aplicación de ambos métodos comprende estudios estáticos y dinámicos de adsorción. La consideración correcta de los métodos para un cierto tipo de investigación se demostrará en la obtención de resultados confiables de tensión superficial para diferentes sustancias y compuestos, como pueden ser: sustancias puras, compuestos de tensoactivos, soluciones poliméricas, etc.

El objetivo de este trabajo es obtener un equipo confiable de medición de tensión superficial para cualquier sustancia haciendo uso de la instrumentación correcta para conseguir un equipo de igual o mejor calidad que un equipo comercial.

## Introducción

---

La modificación del método de volumen de gota partira de considerar el equipo clásico, en cambio en el de gota pendiente se inicia sobre los estudios recientes sobre imágenes digitales.

En ambos métodos se demostrará con resultados experimentales su efectividad. Sin profundizar en las cuestiones del fenómeno de adsorción que presente la experimentación, la explicación de lo anterior lo dejamos de lado ya que el objetivo principal es conseguir igualar o superar un equipo comercial.

## **CONTENIDO**

---

	<b>PAG</b>
<b>Introducción</b>	
<b>CAPITULO I Físicoquímica de superficies</b>	<b>1</b>
I.1 Propiedades de las superficies fluidas.	
I.2 Tensión superficial de mezclas.	
I.3 Energía libre de superficie.	
I.4 Ecuación de Young-Laplace.	
I.5 Ecuación diferencial de curvatura.	
<b>CAPITULO II Métodos de medición de la tensión superficial</b>	<b>13</b>
II.1 Tensión superficial	
II.2 Descripción de los métodos para determinación de tensión superficial.	
II.2.1 Anillo de DuNouy.	
II.2.2 Placa de Wilhelmy.	
II.2.3 Presión máxima.	
II.2.4 Volumen de gota.	
II.2.5 Capilar.	
II.2.6 Gota pendiente.	
II.2.7 Gota estacionaria	
II.2.8 Gota rotatoria	
II.2.9 Flujo vibrante	
II.2.10 Consideraciones generales	

## **CONTENIDO**

---

### **CAPITULO III Modificación al método de volumen de gota 26**

- III.1 Antecedentes históricos del método de volumen de gota.
- III.2 Principio fundamental del método de volumen de gota.
- III.3 Modificaciones al método de volumen de gota.
- III.4 Procedimiento de medición.
- III.5 Pruebas experimentales.
  - III.5.1 Experimento 1. Determinación de tensión superficial a sustancias puras.
    - III.5.1.1 Materiales.
    - III.5.1.2 Procedimiento.
  - III.5.2 Experimento 2. Determinación de tensión superficial a soluciones acuosas con tensoactivo.
    - III.5.2.1 Materiales.
    - III.5.2.2 Procedimiento.

### **CAPITULO IV Modificación al método de gota pendiente 42**

- IV.1 Introducción.
- IV.2 Aplicaciones de la técnica de gota pendiente.
- IV.3 Desarrollo histórico.
- IV.4 Desarrollo matemático.
- IV.5 Método del plano selecto.
  - IV.5.1 Tablas y ecuaciones para el método del plano selecto.
- IV.6 Equipo experimental.
  - IV.6.1 Fuentes de error.
  - IV.6.2 Cálculo de la tensión superficial.
- IV.7 Modificaciones al método de gota pendiente.
  - IV.7.1 Método de la gota pendiente burbuja ascendente.
  - IV.7.2 Descripción del método de burbuja ascendente.



## **CONTENIDO**

---

IV.7.3 Tratamiento de las imágenes digitales.

IV.8 Pruebas experimentales.

IV.8.1 Experimento 1. Determinación de tensión superficial a sustancias puras.

IV.8.1.1 Materiales.

IV.8.1.2 Procedimiento.

IV.8.2 Experimento 2. Determinación de tensión superficial a soluciones acuosas con tensoactivo.

IV.8.2.1 Materiales.

IV.8.2.2 Procedimiento.

IV.8.3 Comentarios.

## **CAPITULO V Resultados y análisis**

74

V.1 Resultados experimentales del método modificado de volumen de gota.

V.1.1 Experimento 1. Determinación de tensión superficial a sustancias puras.

V.1.2 Experimento 2. Determinación de tensión superficial a soluciones acuosas con tensoactivo.

V.2 Resultados experimentales del método modificado de gota pendiente.

V.2.1 Experimento 1. Determinación de tensión superficial a sustancias puras.

V.2.2 Experimento 2. Determinación de tensión superficial a soluciones acuosas con tensoactivo.

V.3 Consideraciones y comentarios generales.

## **CONTENIDO**

---

**CAPITULO VI Conclusiones**

**96**

**BIBLIOGRAFIA**

**99**

## ***FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES***

### **I.1 Propiedades de las superficies líquidas.**

Una molécula situada en el interior de un líquido se encuentra rodeada por otras moléculas y en consecuencia, resulta atraída igualmente en todas direcciones. Sobre una molécula ubicada en la superficie, existe una atracción resultante hacia el seno del líquido, debido a que el número de moléculas por unidad de volumen es mayor en la fase líquida que en la fase vapor. Como consecuencia de esta atracción hacia adentro, la superficie de un líquido tiende siempre a contraerse para que su área interfacial sea la menor posible. Ésta es la razón por la cual las gotas de líquido y las burbujas de gas en un líquido resultan esféricas, al ser entonces la superficie un mínimo para un volumen dado. Para aumentar el área de la superficie será necesario realizar un trabajo con el fin de llevar las moléculas desde el seno del líquido hasta la superficie venciendo la fuerza atractiva hacia el interior. El trabajo necesario para aumentar en  $1 \text{ cm}^2$  la superficie se denomina energía libre de superficie. La tendencia de un líquido a contraerse se puede considerar como una consecuencia de su posesión de energía libre, ya que la aproximación al equilibrio va siempre acompañada por una disminución de energía libre.

Como resultado de la tendencia a la contracción, una superficie se comporta como si estuviera en un estado de tensión. Es posible atribuir un valor definido a esta **tensión superficial**, que es la misma en cada punto y en todas las direcciones "a lo largo" de la superficie del líquido. Se le ha asignado el símbolo  $\sigma$  y se puede definir como la fuerza expresada en dinas que actúa sobre una línea de  $1 \text{ cm}$  de longitud en la superficie. El trabajo ejecutado para extender el área de una superficie en  $1 \text{ cm}^2$  es igual a la tensión superficial, que es la fuerza por  $\text{cm}$  que se opone al aumento multiplicada por  $1 \text{ cm}$ ,

---

distancia a través de la cual se mueve el punto de aplicación de la fuerza. La energía superficial en ergs por  $\text{cm}^2$  es igual numéricamente a la tensión superficial en dinas por cm. La tensión superficial como la energía superficial tienen las mismas unidades, dimensionalmente son iguales a:  $\text{MLT}^{-2}$  y así las cantidades son idénticas. Aunque probablemente se ha de considerar la energía superficial como la propiedad fundamental de la superficie, a menudo es conveniente, para fines de cálculo, reemplazarla por la tensión superficial; ello está justificado por la equivalencia de las dos magnitudes. La existencia de una superficie implica una separación entre dos fases, por ejemplo, líquido y gas; la tensión superficial o energía superficial depende de la naturaleza de ambas sustancias. Por regla general los valores registrados de las tensiones superficiales de líquidos son los correspondientes a la interfase entre líquido y aire saturado con el vapor, aunque se obtienen valores algo diferentes en ausencia de aire o en presencia de otros gases. La tensión superficial del mercurio, por ejemplo, es particularmente sensible a este respecto.

El trabajo necesario para expandir la superficie de separación entre dos líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles se denomina energía superficial interfacial. La tensión interfacial de dos líquidos es generalmente menor que la mayor de las dos tensiones superficiales. La atracción mutua a través de la interfase entre las moléculas de un líquido y las del otro, tiende a reducir la atracción hacia el interior de las moléculas existentes en la superficie, por las de su misma clase. Las tensiones en las interfases líquido-sólido son de importancia teórica, aunque aún no se tiene suficiente información cuantitativa utilizable acerca de ellas.

**I.2 Tensión superficial de mezclas.**

Cuando se mezclan dos líquidos cuyas tensiones superficiales no difieren entre sí, la tensión superficial de la mezcla se aproxima a una función lineal de la concentración. Sin embargo, si las tensiones superficiales difieren apreciablemente, la adición de cantidades muy pequeñas del líquido de tensión superficial menor provoca un descenso marcado, por ejemplo, al agregar alcohol iso-amílico al agua. La razón de esto, es que una sustancia capaz de bajar la tensión superficial tiende a acumularse en la interfase y por tanto, donde se mide la tensión, es mucho más rica relativamente en el constituyente de tensión superficial inferior que en el seno del líquido. Siempre que la disolución no sea demasiada diluida, la tensión superficial de una mezcla variará aproximadamente de una manera lineal con respecto al logaritmo de la concentración del compuesto adicionado. Una sustancia que eleva la tensión superficial de un líquido dado debe tener una concentración pequeña en la superficie; no se conocen aumentos rápidos de tensión superficial por la adición de cantidades pequeñas de sustancia. Los electrolitos aumentan generalmente la tensión superficial.

**I.3 Energía libre de superficie.**

El tópico de la capilaridad es concerniente a interfases que son suficientes móviles para asumir una forma de equilibrio. Los ejemplos más comunes son meniscos y gotas formadas por líquidos en aire o en otro fluido y películas delgadas en una película de jabón. Esto se debe a que el equilibrio va acorde con el fenómeno de capilaridad.

Para alcanzar el equilibrio de las superficies, usando el concepto de tensión superficial o el equivalente matemático de energía libre de superficie. Es necesario que se disponga de una relación entre ambas variables.

Ambos conceptos pueden interpretarse para diferentes casos de aplicación ya que no sólo ayuda a referirnos a la forma que presenta una superficie, sino que también se puede definir formalmente el acomodo molecular que se tiene en el seno del líquido y describir el transporte de ciertos componentes del bulto a la superficie.

El producto de la fuerza por la distancia es igual a la energía, en este caso la energía necesaria para incrementar el área definida por la cantidad:  $dA = 2l dx$ . Por lo tanto, el trabajo hecho sobre el sistema esta dado por la siguiente expresión:

$$\text{trabajo} = dW = F dx = \sigma 2l dx = \sigma dA \quad (1.1)$$

Esto ayuda a definir a la tensión superficial en términos energéticos, que se expresa en unidades de energía por área; joule por  $m^2$  en el sistema internacional y en erg por  $cm^2$  en el sistema cgs. Ambas definiciones de tensión superficial son consistentes dimensionalmente.

A la ecuación (1.1) se le debe hacer un desarrollo teórico, para poder considerar a la tensión superficial como una medida de la energía de superficie. Para validar lo anterior se necesita considerar las leyes fundamentales de la termodinámica para demostrar la relación que existe entre la tensión superficial y la energía libre de superficie.

La primera ley de la termodinámica se expresa de la siguiente forma:

$$dU = dQ + dW \quad (1.2)$$

la segunda ley de la termodinámica para procesos reversibles es de la siguiente forma:

$$dQ = T dS \quad (1.3)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.1) y (1.3) en la ecuación (1.2), se obtiene la primera ley de la termodinámica considerando efectos de superficie.

$$dU = TdS + \alpha dA \quad (1.4)$$

Y utilizando la definición de la energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (1.5)$$

diferenciando la ecuación (1.5) toma la forma:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1.6)$$

Sustituyendo la ecuación (1.4) en la ecuación (1.6) se obtiene:

$$dG = TdS + \alpha dA + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1.7)$$

La ecuación anterior es fundamental en la fisicoquímica de superficies ya que ayuda a definir a la energía libre de Gibbs con la ayuda de la tensión superficial, y así conocer otro significado físico de la energía libre. La ecuación (1.7) demuestra que a presión y temperatura constantes y considerando un proceso reversible, se obtiene:

$$dG = \alpha dA \quad (1.8)$$

Aún mejor, se puede describir el paso de la ecuación (1.8) a (1.9) como

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (1.9)$$

Esta relación identifica a la tensión superficial como el incremento en la energía libre de Gibbs por área. La variable dependiente que se analizó, que fue el trabajo, se cambia ahora por una función de estado que es el resultado de todo el análisis. La tensión superficial es igual a la energía libre de superficie por unidad de área, que se denota como  $G^s$ . La interpretación energética de la tensión superficial será entonces llevada hasta el punto de considerarla como una específica función termodinámica, por lo tanto las relaciones que aplican para  $G^s$ , aplicarán igualmente para la tensión superficial.

#### I.4 Ecuación de Young-Laplace.

Para la correcta descripción de una superficie, es necesario el uso de dos radios de curvatura. Estos son iguales para una esfera pero no necesariamente de forma contraria. Considerando una pequeña sección de una curva arbitraria, mostrada en la **figura 1**, donde los dos radios de curvatura,  $R_1$  y  $R_2$  son indicados en la figura, y la sección de la superficie utilizada es lo suficientemente pequeña para decir que  $R_1$  y  $R_2$  permanecen constantes. Ahora, si la superficie se desplaza una pequeña distancia hacia afuera, el cambio en el área será:

$$\Delta A = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx \quad (1.10)$$

El trabajo requerido para extender la superficie es:

$$Ws = \sigma(xdy + ydx) \quad (1.11)$$

Habrà una diferencia de presión  $\Delta P$  a través de la superficie, que actúa sobre el área  $xy$  y una distancia  $dz$ . El correspondiente trabajo debido a la de presión de vacío que se presenta en este caso, será:

$$Wva = \Delta Pxydz \quad (1.12)$$

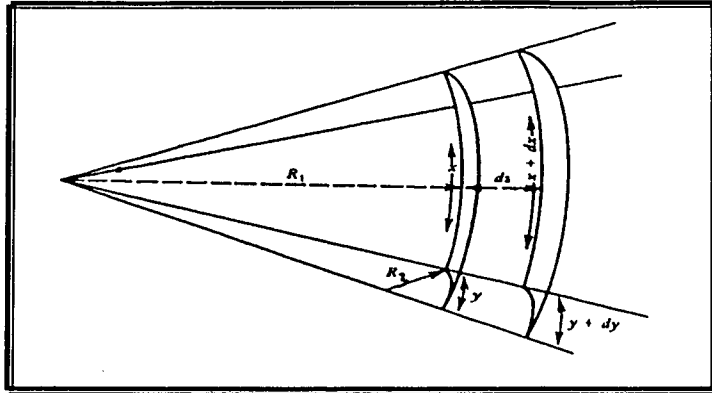
Comparando triángulos semejantes, se obtiene

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} ; \quad dx = \frac{xdz}{R_1} \quad (1.13)$$

y

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} ; \quad dy = \frac{ydz}{R_2} \quad (1.14)$$





**Figura 1.** Descripción del cambio diferencial del área en una superficie considerando dos radios de curvatura.

Si la superficie se encuentra en equilibrio mecánico los dos términos para el trabajo se igualan. Sustituyendo las relaciones derivadas, el resultado final es:

$$\Delta P = \sigma \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (1.15)$$

Dependiendo del tipo de figura geométrica a estudiar, derivará en una expresión cuya forma será función de la definición de los radios.

Las categorías más comunes son:

1.- Para una superficie esférica  $R_1 = R_2 = R$ ; entonces

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (1.16)$$

Esta expresión es la mas general para describir el comportamiento de la capilaridad, esta ecuación fue obtenida por Young y Laplace en 1805.

2.-Para una superficie cilíndrica  $R_1 = \infty$ ; entonces

$$\Delta P = \frac{\sigma}{R_2} \quad (1.17)$$

3.- Para una superficie plana  $R_1 = R_2 = \infty$ ; entonces

$$\Delta P = 0 \quad (1.18)$$

La ecuación de Young-Laplace puede tener diferentes presentaciones debido al tipo de superficie a estudiar, y a que, en ocasiones, los radios de curvatura no son bien definidos ya que varían en diferentes formas geométricas. Esta es la razón principal por la cuál los radios se deben definir diferencialmente para, así, conocer su valor exacto y poder determinar correctamente el valor de las propiedades que se necesitan.

En el caso de presentarse fuerzas externas, se debe considerar en la ecuación de Young-Laplace, ya que es una contribución energética que afectara el valor de los radios de curvatura. Una gota pendiente de un capilar es el mejor ejemplo, ya que en este caso la gota tiene un tirante hidráulico que se puede representar por la acción de la gravedad, para facilitar este análisis es necesario definir un radio  $R^0$  que es el radio en el ápice de la gota. La igualdad del tirante hidráulico con la fuerza debida a la gravedad se representa de la siguiente manera:

$$\sigma \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] = \frac{2\sigma}{R^0} + \Delta\rho g z \quad (1.19)$$

En la ecuación (1.19) se retoma la ecuación (1.15) para igualarla a dos términos: primeramente una superficie esférica con la consideración del radio en el ápice  $R^0$  adicionándole el efecto del cambio de presión asociado a la gravedad.

La ecuación (1.19) se normaliza con respecto  $R^0$ , para obtener:

$$\sigma \left[ \frac{1}{R_1^0} + \frac{1}{R_2^0} \right] = 2 + \frac{\Delta \rho g z^0}{\sigma} R^0 \quad (1.20)$$

La ecuación (1.20) será objeto de un análisis profundo en el capítulo IV, ya que ahí se comentará más a profundidad el efecto del cambio de presión y la acción de la gravedad para el caso de exclusivo de gota pendiente.

### 1.5 Ecuación diferencial de curvatura.

Para describir la forma que toma una superficie, es necesario conocer la variación del radio de curvatura en función del cambio de presión. El radio de curvatura es el inverso del radio de la superficie en cuestión. La correcta consideración del radio de curvatura es lo que define el correcto estudio de la forma de la superficie.

En superficies esféricas el radio tiene un valor exacto. Pero, al considerar la superficies que no presentan una forma completamente esférica, es complicado conocer el valor real del radio de curvatura. Este tipo de casos se puede observar al formar una gota que cuelga de un capilar o en el caso de la formación de un menisco. En ambos casos la superficie está siendo objeto de fuerzas externas que la obligan a deformarse y a no adquirir una condición esférica. La ecuación de Young-Laplace tendría errores al ser considerada ya que los valores de los radios de curvatura no serían exactos. Estos radios de curvatura no esféricos o casi esféricos son los que se necesitan conocer, así como la manera en que se puede aproximar a la superficie esférica. La única forma de hacerlo, es mediante cortes diferenciales de su sección curva.

Haciendo un análisis diferencial de una superficie esférica se podrá conocer como el radio varía con respecto a la posición en una superficie curva. El desarrollo matemático ayudará a encontrar una ecuación diferencial general que describa el radio de curvatura

de la superficie en un punto, así como la maximización de la expresión para conocer el radio máximo en ese punto.

El proceso matemático se describe a continuación para demostrar la obtención de la ecuación diferencial de curvatura.

Partiendo de la ecuación general de una circunferencia de radio R en un plano:

$$x^2 + y^2 = R^2 \quad (1.21)$$

derivando implícitamente con respecto a x y simplificando, se obtiene:

$$x + yy' = 0 \quad (1.22)$$

despejando x y y de la ecuación (1.22),

$$x = -yy' \quad (1.23)$$

$$y = -\frac{x}{y'} \quad (1.24)$$

sustituyendo la ecuación (1.23) en la ecuación (1.21), se obtiene

$$(-yy')^2 + y^2 = R^2 \quad (1.25)$$

simplificando la ecuación (1.25), se obtiene

$$y^2 y'^2 + y^2 = R^2 \quad (1.26)$$

factorizando términos, la ecuación (1.26) se simplifica en

$$y^2(1 + y'^2) = R^2 \quad (1.27)$$

Despejando el radio de curvatura y simplificando términos, se obtiene

$$\frac{1}{R} = \pm \frac{1}{y(1 + y'^2)^{1/2}} \quad (1.28)$$

Sustituyendo la ecuación (1.24) en la ecuación (1.28), se obtiene la ecuación (1.29), la cuál es la ecuación diferencial de curvatura que describe el primer radio de curvatura.

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y'}{x(1+y'^2)^{3/2}} \quad (1.29)$$

El procedimiento anterior describe una maximización sobre una función en donde el significado físico se asemeja a un acercamiento a la superficie curva a partir de considerarla como un círculo, es decir, aproximar una sección del perímetro de un círculo a la superficie curva de la superficie.

Otra descripción más formal, sería la selección de la mejor sección circular que se aproxime a la sección curva de la superficie a describir, razón por la cual se necesita del segundo radio de curvatura para obtener una descripción completa sobre dos planos ortogonales.

El procedimiento matemático se describe a continuación, en donde ahora el objetivo no es sólo maximizar la función sino también la optimización sobre la función y así encontrar la mejor expresión que describe la superficie curva sobre el radio máximo.

Considerando nuevamente la expresión de una función de una circunferencia en un plano de radio R. Ahora se tomara la ecuación (1.22) para derivarla nuevamente y obtener:

$$1 + yy'' + y'^2 = 0 \quad (1.30)$$

simplificando términos sobre la segunda derivada, se obtiene

$$yy'' = -(1 + y'^2) \quad (1.31)$$

despejando y de la de la ecuación (1.34), se obtiene

$$y = -\frac{1 + y'^2}{y''} \quad (1.32)$$

sustituyendo la ecuación (1.24) en la ecuación (1.32), se obtiene

$$-\frac{x}{y'} = -\frac{1+y'^2}{y''} \quad (1.33)$$

simplificando términos sobre la ecuación (1.33), se obtiene

$$x = \frac{y'(1+y'^2)}{y''} \quad (1.34)$$

sustituyendo la ecuación (1.34) sobre la ecuación (1.29), se obtiene

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y'}{y'(1+y'^2)(1+y'^2)^{1/2}} \quad (1.35)$$

simplificando términos sobre la ecuación anterior, se obtiene

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} \quad (1.36)$$

La ecuación diferencial de curvatura (1.36), describe el segundo radio de curvatura, la deformación de la superficie en dos radios; a partir de la cual se puede llegar a conocer cómo interactúa la deformación con el cambio de presión en las interfaces.

La solución de la ecuación diferencial de curvatura ayuda a encontrar una solución exacta a los radios de curvatura de una superficie. Desafortunadamente no se ha llegado a encontrar una solución analítica exacta para esta ecuación diferencial, pero, con el uso de parámetros adimensionales y la consideración de ciertos criterios para simplificar la ecuación diferencial se puede encontrar una solución.

La ecuación diferencial de curvatura junto con la ecuación de Young-Laplace permite conocer el valor de la tensión superficial a partir de las dimensiones y deformaciones de una superficie. Más adelante se profundizará sobre la simplificación y parametrización de la ecuación diferencial de curvatura y la interacción con otras ecuaciones para llegar a conocer el valor de la tensión superficial a partir del conocimiento de las dimensiones de una superficie.

## ***MÉTODOS DE MEDICIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL***

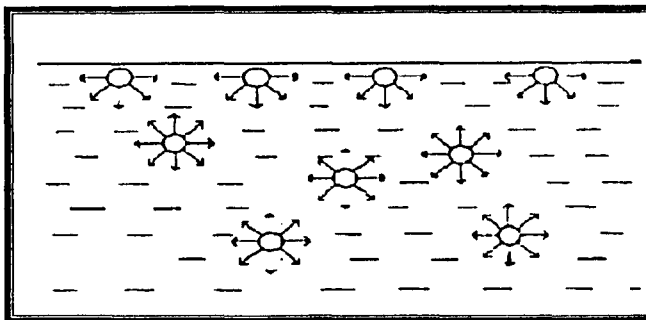
Se conoce como interfase a la frontera entre dos fases. En el caso de que una de las fases sea un gas o un vapor se le denota comúnmente como una superficie.

Una interfase puede ser considerada, desde un punto de vista termodinámico, como un plano matemático y como una fase distinta que presenta un espesor finito del orden de algunos diámetros moleculares.

En sistemas reales una forma de tratar a la superficie es considerarla como una fase, acotada por las fases de bulto adyacentes.

### **II.1 Tensión superficial.**

La tensión superficial es una medida de la energía cohesiva presente en una interfase, cómo las moléculas interaccionan entre sí. La interacción de una molécula que se encuentra en el bulto está balanceada por fuerzas atractivas en todas direcciones. La experiencia indica que las moléculas en la superficie del líquido se encuentran interactuando como se muestra en la figura 2.



**Figura 2.** Interacción molecular entre la interfase bulto-superficie.

El efecto neto, es un exceso de energía sobre la superficie que se le conoce como energía libre de superficie, la cuál puede ser cuantificada como una medida de energía/área. También es posible describir esta situación teniendo una línea de tensión o tensión superficial cuantificada como una medida de la fuerza/distancia. Las unidades comunes de la tensión superficial son  $\text{mN/m}$  o  $\text{dinas/cm}$ . Estas unidades son equivalentes. Este exceso de energía existe en la interfase de dos fluidos. Si uno de los fluidos es la fase vapor del líquido que se está midiendo se refiere a tensión superficial. Si la superficie que está siendo estudiada es la interfase de separación entre dos líquidos, será tensión interfacial. En ambos casos al fluido más denso se le conoce como fase pesada y al menos denso como fase ligera. Los sólidos también se pueden describir mediante su energía libre de superficie por su interfase, pero no pueden ser medidos directamente por técnicas usadas para líquidos.

Líquidos polares, como el agua, tienen fuertes interacciones moleculares y, por lo tanto, altos valores de tensión superficial. Existen factores externos que hacen decrecer esta fuerza de atracción trayendo consigo una disminución en la tensión superficial.



El aumento en la temperatura disminuye las fuerzas intermoleculares y por tanto disminuye la tensión superficial.

La contaminación con compuestos orgánicos usualmente disminuye la tensión superficial, por que las moléculas de agua empujan hacia la superficie a estas moléculas, abatiendo la tensión.

La presencia de compuestos iónicos eleva la tensión, en estos ocurre el proceso inverso a los materiales orgánicos.

## **II.2 Descripción de los métodos para determinación de tensión superficial.**

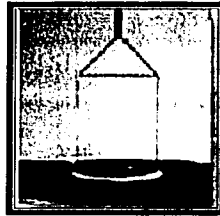
Algunos métodos para determinar la tensión superficial en laboratorios se utilizan actualmente en diferentes tipos de investigaciones para la posterior resolución de problemas de tipo industrial, con el fin de mejorar la calidad de distintos productos. Los instrumentos disponibles hoy en día han sido mejorados con la inclusión de nuevas tecnologías. Esta unión ha conseguido acelerar la adquisición de datos y mejorar el análisis y calidad de los resultados.

Para determinar valores de tensión superficial, existen distintos métodos. Estos se dividen en 2 grupos:

- a) Determinación de valores de tensión superficial, por medio del rompimiento de la superficie. Entre estos métodos se encuentran el del anillo, de placa, de presión máxima y pesada de gota.
- b) Métodos de medición de tensión superficial en los cuales no se rompe la superficie, la tensión superficial se determina a partir de cómo se deforma la superficie.

### II.2.1 Anillo de DuNouy

El método del anillo (figura 3) se basa en la medición de la fuerza necesaria para levantar un anillo de alambre de Pt-Ir colocado en la superficie del líquido. Requiere de correcciones posteriores a la medición ya que el anillo levanta un volumen de líquido. A la corrección se le denomina corrección de volumen levantado y consiste en determinar un parámetro adimensional que multiplica la lectura original.



**Figura 3.** Método del anillo de DuNouy

$$W_{tot} = W_{anillo} + 4\pi R\sigma \quad (1.1)$$

### II.2.2 Placa de Wilhelmy.

El método de la placa de Wilhelmy es similar al método del anillo, sólo que en vez de anillo se utiliza una placa metálica que cuelga de uno de los platillos de una balanza. Al tratar de retirar la placa se produce un cambio en el área de la superficie del líquido el cual está relacionado con la fuerza aplicada, y en consecuencia, con la tensión superficial. Este método no requiere de correcciones posteriores a la medición. (figura 4)

Al subir la placa, se produce tensión entre la placa y el área de contacto con la superficie, que es directamente proporcional a la tensión superficial



**Figura 4.** Método de la placa de Wilhelmy

$$W_{tot} = W_{placa} + \sigma \rho \quad (1.2)$$

### II.2.3 Presión máxima.

El método de presión máxima de burbuja se basa en la ecuación de Young-Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (1.3)$$

Cuando, mediante el burbujeo de un gas inerte, se comienza a formar una burbuja en la boquilla de un tubo de radio  $R$ , el radio de curvatura de la burbuja es grande. Dicho radio disminuye al aumentar la adición de gas; por lo tanto, se necesitará mayor presión para producir un aumento de volumen. Cuando la burbuja es semiesférica, la presión necesaria alcanzará un valor máximo y el nuevo aumento de volumen hará que aumente el radio de curvatura. Como la presión necesaria para mantener la burbuja disminuye al aumentar el volumen, todo aumento de presión producirá un crecimiento indefinido y desprenderá la burbuja. Así, habrá una cierta presión crítica,  $P_{max}$ , necesaria para que se forme y desprenda la burbuja:

$$P_{max} = \frac{2\sigma}{R} + \rho gh \quad (1.4)$$



**Figura 5.** Método de presión máxima de burbuja

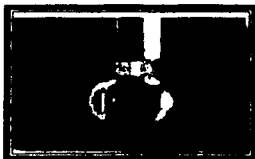
#### II.2.4 Volumen de gota.

El método de volumen o pesada de gota es un método más exacto comparado con el de presión máxima de burbuja. El método consiste en formar gotas de líquido en uno de los extremos de un tubo capilar, permitiéndoles caer libremente en un recipiente hasta recolectar el volumen suficiente para determinar el volumen de cada gota. Una expresión para determinar el peso de la gota es:

$$W = 2\pi R\sigma \quad (1.5)$$

La ecuación anterior establece que la máxima fuerza para soportar el peso de cada gota está en función de la circunferencia de la boquilla del tubo y la tensión superficial. Sin embargo este peso es menor al real debido a que una parte de la gota no cae, sino que permanece remanente en la boquilla. La ecuación se modifica con un factor de corrección (Harkins y Brown):

$$W = 2\pi R\sigma f \quad (1.6)$$



**Figura 6.** Método de volumen de gota

**II.2.5 Capilar.**

El método del capilar se realiza por medio del nivel de altura alcanzado o la presión hidrostática necesaria para restablecer el nivel original de líquido. En este método es necesario el uso de tablas para corregir la forma del menisco. Sin embargo, presenta una serie de desventajas entre las que destaca el no poder determinar cuantitativamente la fuga de soluto de la interfase líquido-líquido a la interfase líquido-gas o viceversa. Otra desventaja que presenta es lo inadecuado que resulta para un trabajo rápido y rutinario, ya que sus mediciones requieren de tiempos largos.

Los métodos descritos, presentan una serie de desventajas:

- Requieren de calibración con líquidos como agua y benceno.
- Este conjunto de métodos no mide la tensión superficial de manera estática (con excepción del método del capilar), ya que en cada una de ellos es necesario romper la superficie, lo que involucra una extensión de la misma.
- La acción de obtener datos de tensión superficial implica tener factores aleatorios tales como el efecto del observador y la perturbación que se hace al sistema, lo cuál es difícil de cuantificar.
- El uso de estos métodos no permite evaluar el cambio de la tensión superficial respecto al tiempo, a excepción del método de presión máxima de burbuja que permite, incluso, evaluar tensión dinámica a tiempos cortos.

**II.2.6 Gota pendiente.**

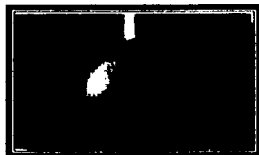
El método de gota pendiente, en lugar de perturbar la superficie, se centra en conocer cómo es la deformación de una superficie. La estrategia de medición consiste en crear una

---

gota fija o pendiente mediante el uso de un tubo capilar en el cuál se crea la gota. El siguiente paso es conseguir una imagen de esta gota y conocer su geometría mediante el uso de una cámara fotográfica o de vídeo para poder describir la superficie que se formó.

Se requiere de especial atención en la formación de la gota, en la definición de la cámara y en el sistema de iluminación a emplear. En los últimos 30 años estas han sido las grandes condiciones experimentales para conseguir buenos resultados. El sistema de cálculo y la obtención de la imagen son las variables más importantes para conseguir una medición precisa.

El empleo adecuado de este método se utiliza para obtener mediciones de tensión superficial, interfacial y para realizar estudios de comportamiento dinámico que van íntimamente ligados con procesos de adsorción. Su uso puede darse en estudio de crecimiento de gotas (dinámico) y de gotas estáticas.



**Figura 7.** Gota pendiente

### **II.2.7 Gota estacionaria.**

Otro método importante es el de gota estacionaria. En él se estudia la geometría de una gota, la cuál se encuentra "deformada" sobre una superficie plana. El manejo es muy similar al de gota pendiente, ya que requiere el uso de materiales fotográficos y de iluminación, sólo que, en este caso, el método sirve principalmente para estudios estáticos.

### II.2.8 Gota rotatoria.

Un método muy usado para la determinación de propiedades de superficie en interfases líquido-líquido es el de gota rotatoria. Este se realiza deformando una gota a través de aplicar una velocidad tangencial, ya sea mediante el uso de una centrifuga, o con cualquier otro aparato que permita ubicar la deformación al empezar a rotar la gota. Este método se puede usar en estudios interfaciales ya que, en el caso de líquidos inmiscibles, la fase que se encuentre dispersa en la fase continua podrá ser obligada a rotar y, con esto, generar una gota rotatoria dentro del líquido que se eligió como fase continua. Esta técnica también requiere de equipo fotográfico y de iluminación para su buen desarrollo.



Figura 8. Gota Rotatoria

$$\sigma = \frac{\omega^2 \Delta \rho R^3}{4} \quad (1.7)$$

### II.2.9 Flujo vibrante.

Un método de reciente incorporación es el de flujo vibrante. (De reciente incorporación pero larga existencia) Este método se realiza mediante la generación de un flujo de líquido a medir a una cierta velocidad. Al flujo se le hacen diferentes tomas fotográficas o de vídeo para determinar su deformación en una cierta distancia alcanzada por el chorro. La complejidad del método requiere la inclusión de variables como la longitud de onda y la frecuencia. Este método, debido a la velocidad con que se lleva al cabo, puede ayudar a estudiar el comportamiento de superficies que tienen tiempos de vida cortos, o en el caso

en que se quiera conocer la actividad superficial de una cierta sustancia casi instantáneamente, ya que se pueden medir propiedades de superficie hasta en milisegundos.

$$\sigma = \frac{4\rho v^2(1 + 37b^2/24R^2)}{6R\lambda^2(1 + 5\pi^2R^2/3\lambda^2)} \quad (1.8)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del líquido,  $v$  la velocidad,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $R$  es la suma del máximo y mínimo de diámetros medios, y  $b$  su diferencia.

### **II.2.10 Consideraciones generales.**

El objetivo principal de esta parte es describir los métodos que se utilizan para determinar tensión superficial o cinética de adsorción en interfaces líquidas. Finalmente estos métodos ayudan a determinar propiedades de superficie a sustancias puras o a soluciones con agentes tensoactivos, polímeros, o cualquier otro que afecte la tensión superficial de un líquido puro. El aspecto teórico de los métodos será descrito más adelante, en especial para los métodos de gota pendiente en su presentación de burbuja ascendente y el de volumen de gota.

En la tabla 2.1, se proporcionan las características de los métodos, así como su tipo y adecuada aplicación.

Los métodos de gota pendiente, volumen de gota, gota estacionaria y gota rotatoria, que parecen ser los más generales, pueden ser utilizados después de algunas modificaciones con burbujas. Estos métodos, aplicables para interfaces líquido-líquido y líquido-gas, necesitan pocas cantidades del soluto y del disolvente para su evaluación. Es recomendable, aún a altas temperaturas, la adición de un control de temperatura.

Para estudios de adsorción dinámica se usan varios métodos. La selección de un método determinado depende de las condiciones experimentales, temperatura e intervalos



de tiempo a los que la prueba se va a llevar a cabo. Estas condiciones experimentales suelen estar dictaminadas por el tipo de fluido a utilizar o por la solución de tensoactivo o polímero a estudiar. Algunas características de los métodos dinámicos de tensión superficial se encuentran en la tabla 2.2.

La exactitud de todos estos métodos para intervalos que van desde milisegundos hasta horas usualmente es de  $\pm 0.1$  mN/m. Ciertos instrumentos no son capaces de evaluar tiempos del orden de milisegundos.

Antes de describir el equipo experimental y la interpretación básica de los métodos de gota pendiente y de volumen de gota, el prerrequisito de estudio de las interfaces es discutir sobre la calidad del objeto bajo investigación. También es importante aclarar que la técnica más eficiente resulta incapaz de alcanzar resultados aceptables si no se dispone del grado necesario de pureza en las sustancias o soluciones a evaluar. Ambas consideraciones, son detalles que merecen especial atención.

Es importante mencionar que los métodos comentados en esta parte pueden dividirse en dos tipos: los absolutos y los relativos. Los primeros son aquellos que no requieren de una calibración con una sustancia patrón. Y los segundos que si la requieren. El aspecto de la calibración nos puede llevar a hablar de la instrumentación para la medición o para el método en sí. En este tipo de métodos de medición de tensión superficial es un poco difícil el determinar a que tipo pertenece, pero algo útil para aclarar su posición es el hecho de considerar la ecuación fundamental de la que viene derivada el método, en donde si se dispone de una ecuación que relacione completamente el fenómeno y sus variables, se podrá concluir que el método es absoluto, sin importar la calibración u acomodo de la instrumentación involucrada para su determinación.

Método	Recomendado para líquido-líquido	Recomendado para líquido-gas	Problemas
Ascenso capilar	Adecuado	Bueno	No hay equipo comercial
Volumen de gota	Bueno	Bueno	Efectos hidrodinámicos
Crecimiento de gotas y burbujas	Bueno	Bueno	No hay equipo comercial
Placa inclinada	Malo	Bueno	Pequeños intervalos de tiempo, no hay equipo comercial
Presión máxima de burbuja	Adecuado	Bueno	Interpretación de los datos
Flujo vibrante	Malo	Bueno	Pequeños intervalos de tiempo, no hay equipo comercial
Gota pendiente	Bueno	Bueno	No hay equipo comercial
Tensiómetro de placa	Adecuado	Bueno	Se debe conservar un ángulo de contacto constante
Tensiómetro de anillo	Malo	Bueno	La interfase líquido-líquido presenta problemas
Gota estacionaria	Adecuado	Adecuado	No hay equipo comercial, baja exactitud
Gota rotatoria	Bueno	Adecuado	Bajo rango de aplicación
Volumen de gota estática	Bueno	Bueno	Consumo de tiempo

Tabla 2.1. Características de los métodos de medición de tensión superficial e interfacial

dinámica y estática. (4)

Método	Intervalo de tiempo	Intervalo de temperatura	Recomendado para líquido-gas	Recomendado para líquido-líquido
<b>Volumen de gota</b>	1s – 20min	10 – 90 °C	Sí	Sí
<b>Presión máxima de burbuja</b>	1ms – 100s	10 – 90 °C	Sí	No
<b>Gota pendiente</b>	10s – 24h	20 – 25 °C	Sí	Sí
<b>Tensiómetro de anillo</b>	30s – 24h	20 – 25 °C	Sí	No
<b>Tensiómetro de Placa</b>	10s – 24h	20 – 25 °C	Sí	No
<b>Crecimiento de gotas y de burbujas</b>	0.01s – 600s	-10 – 90 °C	Sí	Sí
<b>Relajación de gotas</b>	1s – 300s	10 – 90 °C	Sí	Sí
<b>Anillo elástico</b>	10s – 24h	20 – 25 °C	Sí	No
<b>Burbuja pulsante</b>	0.005s – 0.2s	20 – 25 °C	Sí	No
<b>Flujo Vibrante</b>	0.001 s 0.01s	20 – 25 °C	Sí	No

**Tabla 2.2.** Características de los métodos de medición de tensión superficial e interfacial dinámica y estática. (4)

## ***MODIFICACIÓN AL MÉTODO DE VOLUMEN DE GOTA***

### **III.1 Antecedentes teóricos del método de volumen de gota.**

En este capítulo se proporcionará el principio fundamental del método de volumen de gota también llamado peso de gota, se discutirán las diferentes cuestiones en su manejo. Se tratarán los diferentes aspectos que afectan al método para la buena obtención de datos. Finalmente se explicaran las modificaciones al método de volumen de gota que se utilizó en este trabajo.

### **III.2 Principio fundamental del método de volumen de gota.**

El método de volumen de gota se utiliza para la medición de tensión superficial e interfacial entre dos fases fluidas(liquido/gas y liquido/liquido). El método precursor de este tipo de medición fue el llamado método del estalagmometro que consiste en el conteo de gotas de un volumen definido, estas gotas se forman a partir de un capilar. Este numero de gotas se compara después con valores obtenidos para líquidos de tensión superficial conocida.

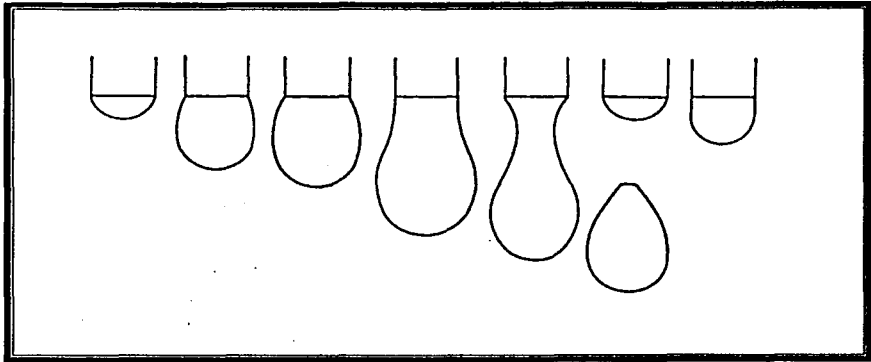
El concepto teórico en el que se basa el método de volumen de gota fue diseñado a principios del siglo XIX por Thomas Lohnstein(4). Fue el origen para los posteriores. Las versiones modernas muestran muchas ventajas en comparación con otros métodos comerciales: fácil manejo, aplicable en un amplio rango de temperaturas, aplicable para interfaces liquido/gas y liquido/liquido, poca cantidad de muestra.

También presenta ventajas en estudios de tipo dinámico, ya que se pueden obtener resultados de tensión superficial desde fracciones de segundos hasta horas. Una

desventaja del método que se debe de mencionar es que los resultados de tensión superficial al equilibrio no son validos si la adsorción del tensoactivo o soluto es muy lenta y necesite de tiempos largos para lograrlo, ya que en este método no es posible permitirle a la muestra alcanzar un estado de equilibrio.

El procedimiento consiste en formar gotas de liquido al final de un capilar, permitiendo la caída de gotas dentro de un recipiente hasta que se tengan suficientes gotas recolectadas de manera que el peso o volumen de cada gota pueda ser determinado fielmente. El método es muy antiguo, fue elaborado por Tate(25). Hoy en día existen empresas transnacionales como Lauda(16) y Krüss que han automatizado este método brindando confiabilidad en los resultados y facilidad a los usuarios.

En la figura 9 se muestra el proceso de formación de las gotas antes de desprenderse de la boquilla que las genera.



**Figura 9.** Proceso de formación de gotas.

De acuerdo a un balance de fuerzas entre la aceleración de la gravedad y la diferencia de densidades de las fases adyacentes y la tensión superficial, existe un volumen crítico donde se correlaciona directamente con la tensión interfacial

$$2\pi R_{\text{cap}} \sigma \propto V \Delta \rho g \quad (3.1)$$

La ecuación anterior considera la fuerza máxima para sostener el peso de la gota que es dada por la fuerza de tensión superficial, que actúa en todo el perímetro de la boquilla, en el lugar en que se forma la interfase vidrio, aire y líquido, factor  $2\pi R_{\text{cap}}$ . Es la circunferencia de la boquilla donde la tensión superficial actúa y es la contra parte de la fuerza  $V \Delta \rho g$ . Como la totalidad de la gota no se desprende de la punta del capilar, la ecuación (3.1) se debe corregir. Esta corrección es válida en el esquema anterior donde es claro que al desprenderse de la boquilla no se obtiene el volumen total de gota, diferentes estudios demuestran que el volumen de la gota al desprenderse no es constante, algo que se ha observado es que aproximadamente el 40% del material se queda pegado en la punta del capilar. La ecuación (3.1) rearrreglada queda de la siguiente forma

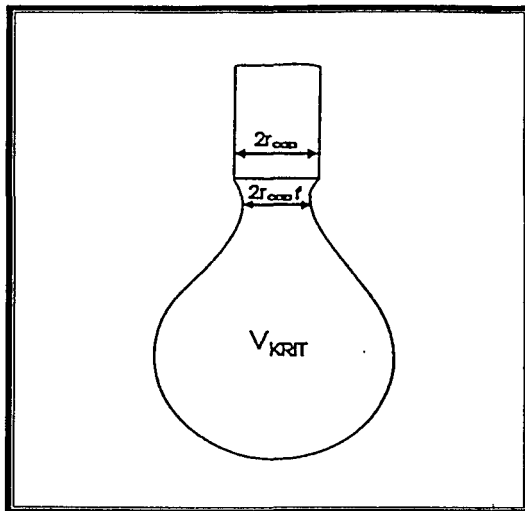
$$\sigma = \frac{V\Delta\rho g}{2\pi R_{\text{cap}} f} \quad (3.2)$$

Donde  $f$  es el factor de corrección. La tabla 3.1 muestra la relación de valores para la obtención del factor de corrección. Donde:  $R$  es el radio de la boquilla en la que se forma la gota y  $V$  es el volumen promedio de la cada gota.

$R/V^{1/3}$	$f$
0.00	1.0000
0.30	0.7256
0.35	0.7011
0.40	0.6828
0.45	0.6669
0.50	0.6515
0.55	0.6362
0.60	0.6250
0.65	0.6171
0.70	0.6093
0.75	0.6032
0.80	0.6000
0.85	0.5992
0.90	0.5998
0.95	0.6034
1.00	0.6098
1.05	0.6179
1.10	0.6280
1.15	0.6407
1.20	0.6535

**Tabla 3.1** Factor de corrección. (1)

La figura 10 muestra esquemáticamente el momento en que se desprende la gota.



**Figura 10.** Proceso de desprendimiento de una gota.

Durante la primera parte del siglo XX el método de volumen de la gota se efectuó prácticamente mediante el estalagmometro, los primeros intentos de automatizarlo fueron usando lectores ópticos que realizaban la tarea de contar las gotas. En la actualidad el método es el mismo, hasta en sus versiones automatizadas, cada laboratorio realiza sus modificaciones y mejoras al método conforme a sus necesidades.



### III.3 Modificaciones al método de volumen de gota.

Se ha descrito en forma general el procedimiento del método. A partir de este momento se comenzará a explicar como han sido aplicadas y realizadas las modificaciones sobre el método de volumen de gota.

Para empezar a describir el procedimiento se debe entender como es el equipo, cual es el cuidado que se debe de tener con las partes, así como la preparación de las muestras antes y durante la medición.

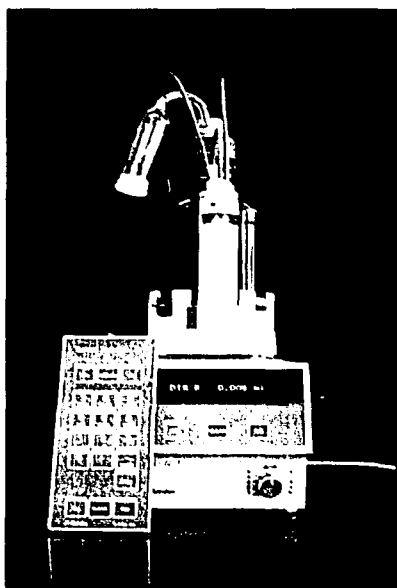
El equipo consta de las siguientes partes:

**1. Bomba de dosificación de la muestra.** La bomba dosificadora es una Dosimat 720 de Metrohm, esta bomba dosificadora proporciona control sobre el volumen que contabiliza las gotas, ya que permite tener datos de volumen hasta de milésimas de mililitro.

La literatura recomienda que para alcanzar un valor de volumen de gota constante es necesario conseguir un número mayor a 40 gotas, y que el flujo que se esté suministrando para formar las gotas no sea alto, ya que un flujo muy alto, producirá efectos hidrodinámicos en la formación de la gota provocando que no alcance su máximo tamaño en la formación.

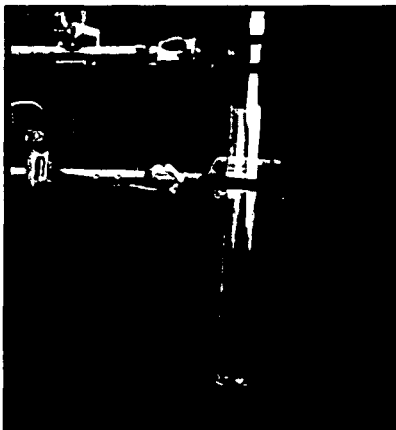
El efecto hidrodinámico es el causante de la variación de los resultados o de la mala medición del volumen. La velocidad de dosificación de la muestra es determinante para no tener efectos hidrodinámicos. Este efecto ha sido ampliamente demostrado no solo con diferentes velocidades de adición, sino también con diferentes sustancias, lo que asegura que este fenómeno es generalizado y es un detalle que no se debe de perder al realizar una medición con el método de volumen de gota.

La bomba dosificadora tiene diferentes modos de control de bombeo, los cuales permiten adaptar el equipo para diferentes condiciones, esta bomba presenta 3 modos: el primero es manual en donde el usuario controla el arranque del bombeo y paro para un volumen no determinado, el segundo permite que el bombeo se pare a un volumen determinado, y el tercero (volumen a agregar) es parecido al segundo, con la ventaja que el volumen que se determina adicionar se puede para en el instante que el usuario prefiera.



**Figura 11.** Bomba de dosificación.

**2. Conexiones y tuberías.** Todas las tuberías de las que esta formada el sistema para alimentarse de muestra y para recibir la muestra deben de ser de materiales resistentes, que no sean solubles en los disolventes que se usaran en la medición. Generalmente se usan tuberías de polietileno de alta densidad que tienen un diámetro de 0.1628 cm. Las conexiones son del mismo material, y se debe de cuidar que el sistema se encuentre perfectamente cerrado considerando la bomba dosificadora y todas las conexiones, para no tener peligro de fugas de material, también es importante purgar toda la tubería para dejarla sin burbujas de aire, ya que provocaría un error en la contabilización del volumen.



**Figura 12.** Materiales de conexión.

**3. Tipo de Boquilla.** Se utilizó un capilar de vidrio, de 0.00802 cm de diámetro, el vidrio proporciona un mojado completo en su punta, con lo que se asegura que la formación de la gota sea igual al radio externo del capilar.

Otro detalle importante es el corte transversal que debe tener el capilar, ya que si el tubo en la punta presenta un mal cortado repercutirá en la experimentación. La boquilla siempre debe mantener una posición vertical.

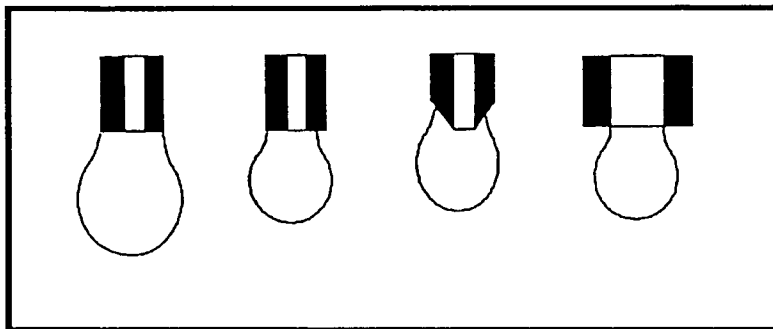


**Figura 13.** Capilar

Selección de capilares:

El material que sea escogido debe demostrar un mojado total del líquido sobre la punta del capilar. En el caso en que el mojado y formación de la gota se lleve a cabo sobre el diámetro del capilar se puede tomar como  $2R_{cap}$ . Se debe de asegurar que la gota se forme sobre el diámetro externo de la boquilla del capilar para asegurar la correcta aplicación de la ecuación que relaciona el balance de fuerzas entre el peso de la gota y la fuerza que hace que la gota permanezca pegada al capilar. Esta última fuerza es la debida

a la acción de la tensión superficial. En la figura 14 se muestran los tipos de mojado para capilares de diferentes materiales.



**Figura 14.** Tipos de capilares.

En la figura 14, de izquierda a derecha, se muestran cuatro tipos de mojado que se presentan en materiales como: acero inoxidable, vidrio, acero inoxidable biselado y teflon.

**4. Recipiente receptor de gotas.** Las gotas al ser formadas deben de caer libremente en un recipiente no mayor a 100 mL., de preferencia del tamaño de un tubo de ensayo, esto permitirá que se introduzca el capilar hacia el interior del tubo de ensayo y asegurar que el material no se evapore considerablemente. También se aconseja agregar un poco del material a determinar al interior del recipiente y dejarlo reposar unos minutos antes de hacer la determinación, ya que con esto se provoca que el líquido al interior del recipiente llegue a un equilibrio con su vapor.

**III.4 Procedimiento de medición.**

En esta parte se proporcionan las instrucciones para la preparación de las muestras, así como el procedimiento para llevar a cabo la medición.

La limpieza de las partes individuales es primordial, ya que cualquier residuo de material ajeno al de la medición provocara que las lecturas sean afectadas totalmente.

Todas las partes deben recibir un lavado, se aconseja lavar con mezcla crómica o agua regia y dejar reposar toda la noche. Al día siguiente lavar nuevamente con disolvente todas las partes (este disolvente puede ser etanol o acetona), no se recomienda el uso de agua, ya que en casos donde se utilicen materiales orgánicos el agua no limpiara las partes del equipo, el uso del agua solo se recomienda para una lavado previo a la mezcla crómica.

Ya limpias y secas las piezas se debe de cuidar no tocar con las yemas de los dedos las partes de unión o de conexión ya que la grasa que se contienen en ellas es suficiente para afectar la pureza de los materiales a usar. Se necesita un especial cuidado en la colocación del capilar, ya que siempre debe conservar una posición vertical para asegurar la caída libre de la gota y no tener errores por el elongamiento de la gota hacia un ángulo diferente al vertical.

Ya montado el equipo, se bombea líquido para llenar en su totalidad todo el sistema de tuberías y no dejar ninguna burbuja de aire, ya que el aire afectaría la medición del volumen del líquido a determinar.

El equipo de dosificación se coloca en el modo de volumen a agregar, esto con el fin de empezar el conteo solo el observador, en cuanto llegue a un numero mayor a 40 gotas detendrá la bomba, registrando así el valor del volumen desplazado.

En las experimentaciones de este trabajo siempre se midieron 45 gotas.

El modo de dosificación se escogió que fuera el de volumen a agregar; ya que de esta manera se puede tener mucho más dominio sobre la cantidad de volumen, además en las pruebas que se realizaron presentó una mayor facilidad y comodidad. De esta manera se puede empezar y parar en el momento que el observador crea conveniente, ya que este modo permite tener un margen de volumen en el caso de que en la prueba se pierda el control del contéo.

El flujo al que se va adicionar el líquido es muy importante ya que las gotas al ser empujadas a una mayor velocidad no desarrollaran el tamaño máximo y por ende el volumen de la gota se vería afectada por el llamado efecto hidrodinámico.

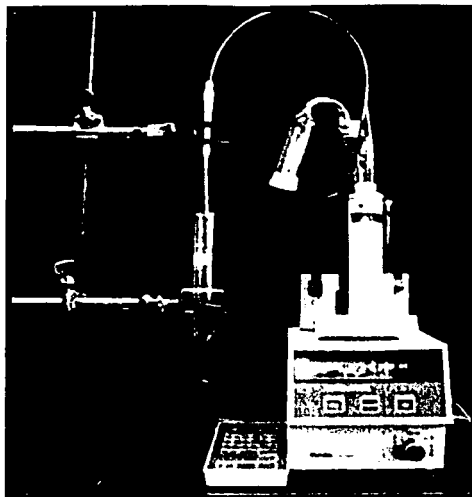
La muestra se coloca dentro de un recipiente del cual la bomba dosificadora tomará la muestra para llevarla hasta el capilar. Ya colocada, se arranca la bomba hasta dejar que ninguna gota quede sobre la punta del capilar.

Arrancado el bombeo y el contéo se debe observar como se forma la gota en el capilar. Si la solución asciende por la punta del capilar, se debe detener la determinación porque existe incertidumbre en el valor del radio del capilar y por ende se obtendrá un error experimental.

También se debe considerar el no tener aire ocluido en las tuberías del equipo, ya que en cuanto se detecte esto, la experimentación se tendrá que realizar de nuevo.

Cercano al contéo de las ultimas gotas se debe de preparar el usuario para apagar el bombeo exactamente después de caer la ultima gota y así registrar el volumen total adicionado. Este volumen es el que ayuda al cálculo de volumen por gota, esté se obtiene dividiendo el volumen total entre el número de gotas.

El cálculo para la obtención del valor de tensión superficial sólo se reduce a utilizar la ecuación (3.2), y conocer el valor de las propiedades físicas de la muestra analizar.



**Figura 15.** Equipo modificado de volumen de gota.

### **III.5 Pruebas experimentales.**

Para comprobar las modificaciones que se han hecho al método de volumen de gota, se diseñaron 2 experimentos para demostrar que el funcionamiento del equipo es adecuado para obtener valores de muy buena calidad de tensión superficial.

En la primera prueba se determinarán valores de tensión superficial de sustancias puras orgánicas para demostrar su efectividad en pruebas de tipo estático, y en la segunda las pruebas serán sobre soluciones de tensoactivo en agua, y comprobar como en estos sistemas la tensión superficial cambia con respecto a la concentración.



**III.5.1 Experimento 1. Determinación de tensión superficial a sustancias puras.**

Cualquier equipo de determinación de propiedades debe de ser utilizado para sustancias puras, así mismo, esto ayuda a la calibración del equipo. Para esta prueba, se trabajó en un rango de 15 a 72 mN/m. Se eligieron disolvente orgánicos de tensión superficial conocida, es necesario que se cubra un rango de valores de tensión, para comprobar que se puede trabajar con sustancias de valores altos y bajos de tensión.

**III.5.1.1 Materiales.**

- Equipo modificado de volumen de gota
- 100 ml de los siguientes disolventes:

Agua destilada

Tolueno

Xileno

Hexano

Acetona

Etanol

Heptano

THF

Metanol

El agua destilada utilizada fue obtenida por doble destilación. Los disolventes utilizados durante la experimentación fueron de pureza grado analítico marca: Merck, Fisher y Fluka. Durante toda la experimentación se usaron los mismos disolventes y la misma agua destilada para sus pruebas individuales.

**III.5.1.2 Procedimiento.**

Antes de cada determinación es importante que el equipo se encuentre perfectamente limpio, que las partes del equipo que tienen contacto con la muestra previamente hayan sido tratadas con los métodos de lavado descritos.

El proceso de la prueba se realizó exactamente igual para cada disolvente, el criterio para realizarlo se describe a continuación.

Se colocan 100 ml de muestra a analizar en el recipiente de dosificación.

En cada muestra el conteo de gotas se realizó 5 veces, el ajuste del flujo máximo a utilizar se obtiene por prueba y error, esto con el fin de evitar efectos hidrodinámicos que afectan la medición. Para este fin se puede utilizar agua como material de calibración.

**III.5.2 Experimento 2. Determinación de tensión superficial a soluciones acuosas con tensoactivo.**

Esta prueba tiene el objetivo de conocer el cambio de la tensión superficial con respecto a la concentración, esta prueba es necesaria para realizar pruebas de adsorción sobre compuestos que tienen comportamiento de tensoactivos. En este caso se trabajó sobre soluciones de 2 tensoactivos comerciales

**III.5.2.1 Materiales.**

- Equipo modificado de gota pendiente
- Solución saturada de Tween 80 (Monoestearato de sorbitan)
- Solución saturada de Brij 78 (Alcohol esteárico con 20 moles de óxido de etileno)

Ambos materiales fueron de pureza grado analítico marca Fluka, y se usaron los mismos materiales durante toda la experimentación.

**III.5.2.2 Procedimiento.**

Las consideraciones sobre el equipo antes de la prueba son iguales a las anteriores, sólo que en este caso la medición de las propiedades no es sobre una sustancia pura, sino sobre soluciones de tensoactivos comerciales.

Primeramente se prepararon soluciones saturadas de Tween 80 y de Brij 78. Es importante comentar que cuando se preparan soluciones es necesario que se dejen reposar después de prepararlas ya que así se asegurara que la solución haya llegado a un equilibrio de concentraciones, y en el caso de propiedades de superficie esto es importante.

Partiendo de una solución concentrada, se fueron obteniendo las diluciones necesarias para representar un amplio rango de valores de concentración para obtener varios valores de tensión superficial, esta vez la obtención de valores partió desde la dilución de menor a mayor concentración, en esta experimentación a cada muestra de diferente concentración se debe realizar la prueba con cinco replicas.

## ***MODIFICACIÓN AL MÉTODO DE GOTA PENDIENTE.***

En este capítulo se explicará la fundamentación del método de gota pendiente, así como la forma en como se lleva a cabo experimentalmente. Partiendo de esto, se explicarán las modificaciones en la instrumentación hechas al equipo para optimizar su funcionamiento.

Las modificaciones son principalmente de tipo instrumental, guiadas a los equipos auxiliares con que se realiza la experimentación, pero siempre con una fundamentación teórica.

### **IV.1 Introducción.**

Las fuerzas superficiales tienden a hacer que una gota de un líquido al ser colgada de la punta de un tubo capilar tome la forma de una esfera. En un campo gravitatorio, la esfera se distorsiona tomando una forma elongada. Esta distorsión se incrementa con la densidad del líquido y decrece cuando las fuerzas superficiales se vuelven mayores. Consecuentemente es posible conocer el valor de la tensión superficial si la gravedad y la densidad del líquido son conocidas y la forma de la gota puede ser medida con una gran precisión. Estas medidas y cálculos son el tema principal de este capítulo.

El método de gota pendiente es uno de los más antiguos pero no el más usado en la determinación de tensión superficial. Sin embargo ofrece ventajas que lo hacen único:

1. Es lo suficientemente simple para ser sujeto a un análisis matemático completo.
2. Los resultados son independientes del ángulo de contacto entre el fluido y el aparato.
3. El método es estático y entonces no es influenciado por efectos viscosos.
4. Las mediciones son instantáneas.

5. Se pueden hacer mediciones sucesivas de una superficie sin perturbarla, esto permite un estudio exacto del envejecimiento de la superficie.
6. Se pueden medir tensiones de diferentes magnitudes desde 0.3 mN/m y hasta 370 mN/m.
7. Se puede medir tensión superficial e interfacial a cualquier sistema donde al menos un líquido sea transparente y los fluidos sean de densidades diferentes.
8. Requiere muestras pequeñas.
9. Se puede tener un control de temperatura eficiente.
10. Las fotografías de las mediciones hechas sirven como un registro permanente.

#### **IV.2 Aplicaciones de la técnica de gota pendiente.**

Este método de medición de tensión superficial ha sido usado en los últimos años, debido a las grandes ventajas que presenta. Es usado para estudios de sistemas líquido-vapor, líquido-líquido. También se aplica para materiales de tipo orgánico hasta materiales fundidos, sales, y también compuestos puros hasta soluciones concentradas. El método ha sido aplicado a condiciones normales de presión y de temperatura y ofrece excelentes resultados en vacío y a altas presiones. Todas las personas que han hecho uso de este método lo califican como exacto y preciso para la determinación de propiedades de superficie. Padday(12) comparó varios métodos de medición de tensión superficial y declaró que es el ideal para conocer el comportamiento al equilibrio en la determinación de la tensión superficial y particularmente para mediciones entre dos líquidos.

El método de gota pendiente se ha aplicado desde el año de 1930 cuando se comenzó por aplicarlo para la medición de tensión superficial en sustancias puras, para después aplicarlo en medición a soluciones, así como en sistemas de líquido-líquido

(tensión interfacial); el estudio de soluciones ha ayudado a confirmar las teorías del comportamiento dinámico que presentan todas las soluciones.

Experimentalmente se ha comprobado que la tensión interfacial presenta un comportamiento dinámico. Este tipo de investigaciones se someten sobre soluciones en donde se forman gotas, a las cuales se les hace un seguimiento del cambio en la tensión superficial desde el momento en que son creadas hasta el tiempo que la investigación requiera.

Otra aplicación es la medición de soluciones de polímero, esto debido a que en este método, la forma de la superficie no es afectada por factores externos, y en el caso de polímeros se requieren de tiempos de relajación de la solución para que esta sature la superficie del material de bulto y así conocer el valor al equilibrio. El conocimiento del tiempo en que alcanza el equilibrio una solución se encuentra íntimamente ligado a procesos dinámicos de adsorción

Una aplicación es el estudio de sistemas altamente viscosos, el principal campo de este tipo son las soluciones de polímero, ya que se ha utilizado para estudiar el comportamiento de materiales como: poliestireno, polibutadieno, polietileno lineal, polietileno ramificado, etc. El método de gota pendiente es el ideal para conocer los tiempos de relajación y de equilibrio de la tensión superficial en polímeros.

Un caso muy importante es el estudio de materiales fundidos, ya que se ha descubierto que al fundir materiales se encuentra variación en la densidad y el volumen del material pero en la forma no, lo cuál ayuda a tomar al método de gota pendiente como una opción para hacer un seguimiento de variables físicas a partir de la tensión superficial. Los materiales usados en este tipo de experimentación han sido aleaciones de plomo, antimonio, y de ciertos óxidos.

---

Existen materiales que no sólo varían sus propiedades al ser combinados, y el método de gota pendiente con modificaciones en sus materiales para la medición ha demostrado ser excelente para realizar seguimiento a sistemas susceptibles a cambios de presión y de temperatura. Se han determinado estudios de materiales a: altas temperaturas, altas presiones y en condiciones de vacío. Todo esto con el fin de demostrar la dependencia de los cambios de tensión superficial de las sustancias con respecto a la presión de vapor en diferentes condiciones.

La aplicación de este método fue hecha por Ward y Tordai(19), ya que lo utilizaron sobre soluciones acuosas de hidrocarburos para conocer el comportamiento de la adsorción que presenta la superficie a través del tiempo, a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs se pudo conocer el comportamiento cinético superficial de interfases líquidas, y así obtener un nuevo procedimiento de análisis cinético a partir de estudios de adsorción.

### **IV.3 Desarrollo histórico.**

La posibilidad de calcular el valor de la tensión superficial a partir de la forma de una gota pendiente fue desarrollado primeramente por Worthington(20) en 1881. Sin embargo esos primeros estudios empleaban técnicas experimentales muy pobres y método matemáticos no muy satisfactorios, con lo que los resultados que se generaban no eran de muy buena calidad. El primer estudio publicado con mas detalle fue el de Andreas et al(17)., Donde a través de estudios de comparación de 5 métodos para determinar la tensión superficial por medio del método de gota pendiente, llegaron a la conclusión que el método presentaba los mejores resultados utilizando la técnica del plano selecto. Algunas variaciones de esta

técnica del plano selecto son usadas en la actualidad para realizar mediciones del método de gota pendiente para la determinación de tensión superficial.

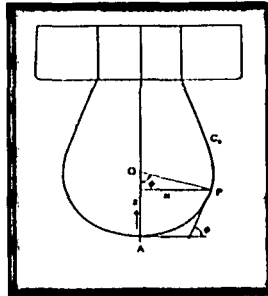
#### IV.4 Desarrollo matemático.

El tratamiento matemático de la forma de una gota pendiente se fundamenta en la ecuación fundamental de capilaridad, la cuál relaciona la tensión superficial en un punto de la superficie con la diferencia de presiones a través de la superficie y con los dos radios de curvatura principales de esa superficie en ese punto. La ecuación para un punto P (figura 16) en términos de la diferencia de presiones a través de la interfase tomando como referencia el punto A puede ser escrita como:

$$(p_A^1 - g\rho^1 z) - (p_A^2 - g\rho^2 z) = \sigma \left( \frac{1}{R_{1P}} + \frac{1}{R_{2P}} \right) \quad (4.1)$$

Donde  $p_A^1$  y  $p_A^2$  son las presiones en los lados cóncavo y convexo de la superficie sobre el punto A, respectivamente;  $\sigma$  es la tensión superficial;  $R_{1P}$  y  $R_{2P}$  son los dos principales radios de curvatura de la superficie en el punto P;  $\rho^1$  y  $\rho^2$  son las densidades del fluido sobre el lado cóncavo y convexo de la superficie, respectivamente;  $g$  es la aceleración debida a la acción de la gravedad; y  $z$  es la ordenada del punto P en el sistema coordinado donde el punto A es el elegido como el origen, Desde que el punto de referencia A descansa sobre el eje de revolución de la superficie, los dos radios de curvatura principales deben ser iguales.





**Figura 16.** Tratamiento geométrico de la gota pendiente.

Haciendo:  $R_A^1 = R_A^2 = b$

De la ecuación (4.1), la cantidad  $(\rho^1 - \rho^2)$  es por lo tanto igual a  $\frac{2\sigma}{b}$ . La ecuación

(4.1) puede re escribirse como:

$$\sigma \left( \frac{1}{R_{1P}} + \frac{1}{R_{2P}} \right) = \frac{2\sigma}{b} + gz\Delta\rho \quad (4.2)$$

Donde  $\Delta\rho = \rho^2 - \rho^1$ .

En principio, el conocimiento del radio principal de curvatura sobre dos puntos de la superficie puede hacer válido el cálculo de  $\sigma$  y  $b$ . Sin embargo, su medición a partir de las imágenes fotográficas de la gota pendiente son difíciles de obtener, por lo que se hace necesario sustituir en la ecuación (4.2) cantidades que puedan ser medidas fácilmente.

Haciendo que  $R_{1P}$  sea el radio de curvatura en el punto P de la curva  $C_1$  (Figura 16) y  $C_{r1}$  la curva que pasa a través de P y es perpendicular a  $C_1$  en el punto P. Como la línea QP es normal a ambas curvas en P, y como también Q se encuentra sobre el eje de revolución, P permanece en la curva  $C_{r1}$  donde QP rota con respecto al eje AQ.

Por lo tanto, es el otro radio de curvatura de la superficie sobre el punto  $P = R_{2p}$ . La ecuación (4.2) queda de la siguiente manera

$$\sigma \left( \frac{1}{R_{1A}} + \frac{\text{sen } \phi}{x} \right) = \frac{2\sigma}{b} + gz\Delta\rho \quad (4.3)$$

ó

$$\frac{1}{\frac{R_{1A}}{b}} + \frac{\text{sen } \phi}{\frac{x}{b}} = 2 - \frac{\beta * z}{b} \quad (4.4)$$

Donde

$$\beta = -\frac{\Delta\rho g b^2}{\sigma} \quad (4.5)$$

Usando la ecuación general para los radios de curvatura de una curva en el plano x-z,

$$R_{1A} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}}{\frac{d^2z}{dx^2}} \quad (4.6)$$

considerando que:  $\tan\phi = \frac{dz}{dx}$ ,

$$\text{sen } \phi = \frac{\tan\phi}{\left( 1 + \tan^2\phi \right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{dz}{dx}}{\left[ 1 + \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (4.7)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.6) y (4.7) en la ecuación (4.4) se obtiene

$$\sigma \left( \frac{1}{R_{1A}} + \frac{\sin \phi}{x} \right) = \frac{2\sigma}{b} + gz\Delta\rho \quad (4.8)$$

Es aparente que una solución de la ecuación (4.8) puede ser tomando a  $z$  como una función de  $x$  conteniendo a  $\beta$  y  $b$  como parámetros. La medición de las coordenadas de dos puntos sobre la periferia de una imagen fotográfica de la gota pendiente puede habilitar el cálculo de  $\beta$  y  $b$  para la gota. La tensión superficial puede ser calculada utilizando la ecuación (4.5).

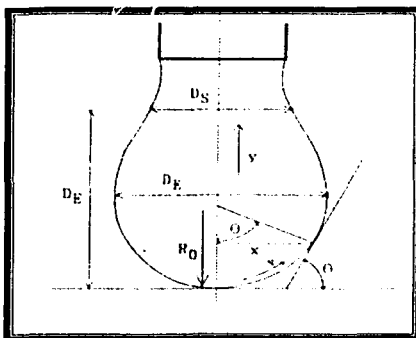
Bashfort y Adams(26), quienes derivaron lo descrito anteriormente, evaluando  $x/b$ ,  $z/b$  y  $\phi$  para un número de valores de  $\beta$ . Sin embargo, estos primeros intentos en el uso del método de gota pendiente fueron insatisfactorios junto con el uso deficiente del equipo óptico y los laboriosos cálculos que se tenían que hacer.

#### IV.5 Método del plano selecto.

Andreas et al(17). Solucionaron las dificultades matemáticas modificando la ecuación (4.5) y considerando una función empírica resultante. Definieron una función de la forma de la gota,

$$S = \frac{d_s}{d_e} \quad (4.9)$$

donde  $d_e$  es el diámetro máximo (ecuatorial) de la gota pendiente y  $d_s$  es el diámetro de la gota pendiente en un plano selecto a una distancia  $d_e$  a partir del ápice de la gota.



**Figura 17.** Tratamiento geométrico de la gota pendiente.

Las dimensiones ( $d_e$ ) y ( $d_s$ ) (figura 17) puede ser determinada a partir de la fotografía mediante el perfil de la gota. Para eliminar la cantidad ( $b$ ) de la ecuación (4.5), definieron otra función de la forma de la gota,

$$H = -\beta \left( \frac{d_e}{b} \right)^2 \quad (4.10)$$

La sustitución de la ecuación (4.10) en la ecuación (4.5) ayuda a obtener

$$\sigma = \frac{\Delta \rho g d_e^2}{H} \quad (4.11)$$

De donde la tensión superficial puede ser calculada si el valor de  $\frac{1}{H}$  es correspondiente al valor de ( $S$ ) para una determinada gota. Andreas et al. Evaluaron  $\frac{1}{H}$  correspondientes a un rango de valores de ( $S$ ), desde 0.700 hasta 1.00, la determinación de ( $S$ ) se realizó en gotas de agua de varias formas y tamaños, y calculando  $\frac{1}{H}$  a partir de la ecuación (4.11).

La precisión de sus valores de  $\frac{1}{H}$  es limitada ya que asumieron el valor de la tensión superficial del agua como 72 dinas/cm y por la precisión del equipo que utilizaron para la determinación.

#### **IV.5.1 Tablas y ecuaciones para el método del plano selecto.**

Niederhausser(28), usando el método Bashforth y Adams(26), calculo valores de  $\phi$ ,  $x/b$  y  $z/b$  para un número de valores de  $\beta$  no cubiertos por los primeros autores y completo una tabla de valores para la evaluación de  $\frac{1}{H}$  como una función de (S) a intervalos de 0.001 unidades, desde 0.670 hasta 1.002. Una tabla idéntica fue publicada por Fordham(28). Las dos tablas publicadas independientemente concuerdan en considerar hasta el cuarto valor decimal sobre todo el rango de valores y ambos establecen su precisión. Las tablas empíricas de Andreas et al(17). no fueron muy precisas sobre todo el rango de valores. Los resultados de Fordham son mostrados en la tabla 1. Stauffer(29) usando un método teórico de cálculo, publicó una tabla que contiene valores de S que van desde 0.30 hasta 0.66 (tabla 2). Otra tablas, publicadas por Mills, contienen valores de S desde 0.46 hasta 0.66.

Recientemente, Padday(12) encontró una solución a la ecuación (4.4) por un procedimiento diferente al de Fordham, Mills, y Stauffer y proporciono tablas para un amplio rango de valores de  $\beta$ , junto con la determinación experimental también para varios valores de S. Estas tablas contienen  $x/b$ ,  $z/b$  para iguales intervalos de  $\phi$ , el intervalo de  $\Delta\phi$  es de  $5^\circ$ .

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.66	0.93828	0.93454	0.93082	0.92712	0.92345	0.91979	0.91616	0.91255	0.90895	0.90538
0.67	0.90183	0.89830	0.89478	0.89129	0.88782	0.88436	0.88092	0.87751	0.87411	0.87073
0.68	0.86737	0.86403	0.86070	0.85739	0.85410	0.85083	0.84758	0.84434	0.84112	0.83792
0.69	0.83473	0.83156	0.82841	0.82527	0.82215	0.81905	0.81596	0.81289	0.80983	0.80679
0.70	0.80376	0.80075	0.79776	0.79478	0.79182	0.78887	0.78594	0.78302	0.78011	0.77722
0.71	0.77435	0.77149	0.76864	0.76581	0.76300	0.76019	0.75741	0.75463	0.75187	0.74912
0.72	0.74639	0.74367	0.74097	0.73828	0.73560	0.73293	0.73028	0.72764	0.72502	0.72240
0.73	0.71980	0.71722	0.71464	0.71208	0.70953	0.70700	0.70447	0.70196	0.69946	0.69697
0.74	0.69449	0.69202	0.68957	0.68713	0.68470	0.68228	0.67988	0.67748	0.67510	0.67273
0.75	0.67037	0.66803	0.66569	0.66337	0.66105	0.65875	0.65646	0.65418	0.65191	0.64965
0.76	0.64740	0.64516	0.64294	0.64072	0.63851	0.63632	0.63413	0.63195	0.62979	0.62763
0.77	0.62549	0.62335	0.62122	0.61911	0.61700	0.61490	0.61281	0.61074	0.60867	0.60661
0.78	0.60457	0.60253	0.60050	0.59848	0.59647	0.59447	0.59248	0.59049	0.58852	0.58656
0.79	0.58460	0.58265	0.58072	0.57879	0.57687	0.57496	0.57305	0.57116	0.56927	0.56739
0.80	0.56553	0.56366	0.56181	0.55997	0.55813	0.55630	0.55448	0.55266	0.55086	0.54906
0.81	0.54727	0.54549	0.54371	0.54195	0.54019	0.53844	0.53669	0.53496	0.53323	0.53151
0.82	0.52979	0.52800	0.52638	0.52469	0.52300	0.52132	0.51965	0.51799	0.51634	0.51469
0.83	0.51305	0.51142	0.50970	0.50817	0.50656	0.50496	0.50336	0.50176	0.50018	0.49860
0.84	0.49703	0.49546	0.49390	0.49234	0.49090	0.48926	0.48772	0.48619	0.48467	0.48316
0.85	0.48165	0.48015	0.47865	0.47716	0.47567	0.47420	0.47272	0.47126	0.46980	0.46834
0.86	0.46690	0.46545	0.46402	0.46259	0.46116	0.45974	0.45833	0.45692	0.45552	0.45412
0.87	0.45273	0.45134	0.44996	0.44858	0.44721	0.44584	0.44448	0.44313	0.44178	0.44044
0.88	0.43910	0.43777	0.43644	0.43512	0.43380	0.43249	0.43118	0.42988	0.42858	0.42729
0.89	0.42600	0.42471	0.42344	0.42216	0.42089	0.41963	0.41837	0.41712	0.41587	0.41462
0.90	0.41338	0.41214	0.41091	0.40968	0.40846	0.40724	0.40602	0.40481	0.40360	0.40240
0.91	0.40121	0.40001	0.39882	0.39764	0.39646	0.39528	0.39411	0.39294	0.39177	0.39061
0.92	0.38946	0.38831	0.38716	0.38601	0.38487	0.38374	0.38260	0.38147	0.38035	0.37922
0.93	0.37810	0.37699	0.37588	0.37477	0.37366	0.37256	0.37146	0.37037	0.36928	0.36819
0.94	0.36711	0.36602	0.36494	0.36387	0.36280	0.36173	0.36066	0.35960	0.35854	0.35748
0.95	0.35643	0.35538	0.35433	0.35328	0.35224	0.35120	0.35016	0.34913	0.34809	0.34706
0.96	0.34604	0.34501	0.34399	0.34297	0.34195	0.34093	0.33992	0.33890	0.33789	0.33688
0.97	0.33588	0.33487	0.33387	0.33287	0.33186	0.33086	0.32987	0.32887	0.32787	0.32688
0.98	0.32588	0.32489	0.32389	0.32290	0.32191	0.32092	0.31992	0.31893	0.31794	0.31695
0.99	0.31595	0.31496	0.31396	0.31296	0.31196	0.31095	0.30994	0.30893	0.30792	0.30690
1.00	0.30588	0.30484	0.30381	0.30276	—	—	—	—	—	—

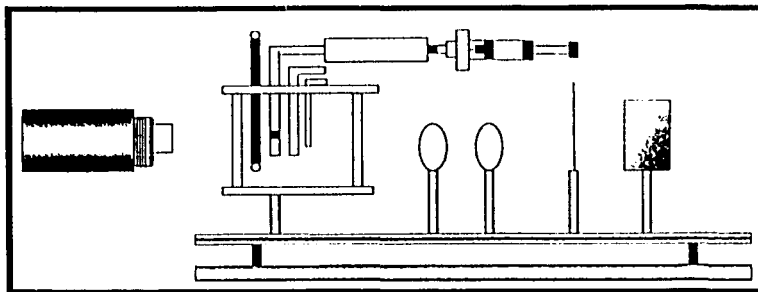
Tabla 1 (1,2)

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.30	7.09837	7.03966	6.98161	6.92421	6.86746	6.81135	6.75586	6.70099	6.64672	6.59306
0.31	6.53998	6.48748	6.43556	6.38421	6.33341	6.28317	6.23347	6.18431	6.13567	6.08756
0.32	6.03997	5.99288	5.94629	5.90019	5.85459	5.80946	5.76481	5.72063	5.67690	5.63364
0.33	5.59082	5.54845	5.50651	5.46501	5.42393	5.38327	5.34303	5.30320	5.26377	5.22474
0.34	5.18611	5.14786	5.11000	5.07252	5.03542	4.99868	4.96231	4.92629	4.89061	4.85527
0.35	4.82029	4.78564	4.75134	4.71737	4.68374	4.65043	4.61745	4.58479	4.55245	4.52042
0.36	4.48870	4.45729	4.42617	4.39536	4.36484	4.33461	4.30467	4.27501	4.24564	4.21654
0.37	4.18771	4.15916	4.13087	4.10285	4.07509	4.04759	4.02034	3.99334	3.96660	3.94010
0.38	3.91384	3.88786	3.86212	3.83661	3.81133	3.78627	3.76143	3.73682	3.71242	3.68824
0.39	3.66427	3.64051	3.61696	3.59362	3.57047	3.54752	3.52478	3.50223	3.47987	3.45770
0.40	3.43572	3.41393	3.39232	3.37089	3.34965	3.32858	3.30769	3.28698	3.26643	3.24606
0.41	3.22582	3.20576	3.18587	3.16614	3.14657	3.12717	3.10794	3.08886	3.06994	3.05118
0.42	3.03258	3.01413	2.99583	2.97769	2.95969	2.94184	2.92415	2.90659	2.88918	2.87192
0.43	2.85479	2.83781	2.82097	2.80426	2.78769	2.77125	2.75496	2.73880	2.72277	2.70687
0.44	2.69110	2.67545	2.65992	2.64452	2.62924	2.61408	2.59904	2.58412	2.56932	2.55463
0.45	2.54005	2.52559	2.51124	2.49700	2.48287	2.46885	2.45494	2.44114	2.42743	2.41384
0.46	2.40034	2.38695	2.37366	2.36047	2.34738	2.33439	2.32150	2.30870	2.29600	2.28339
0.47	2.27088	2.25846	2.24613	2.23390	2.22176	2.20970	2.19773	2.18586	2.17407	2.16236
0.48	2.15074	2.13921	2.12776	2.11640	2.10511	2.09391	2.08279	2.07175	2.06079	2.04991
0.49	2.03910	2.02838	2.01773	2.00715	1.99666	1.98623	1.97588	1.96561	1.95540	1.94527
0.50	1.93521	1.92522	1.91530	1.90545	1.89567	1.88596	1.87632	1.86674	1.85723	1.84778
0.51	1.83840	1.82909	1.81984	1.81065	1.80153	1.79247	1.78347	1.77453	1.76565	1.75683
0.52	1.74808	1.73938	1.73074	1.72216	1.71364	1.70517	1.69676	1.68841	1.68012	1.67188
0.53	1.66369	1.65556	1.64748	1.63946	1.63149	1.62357	1.61571	1.60790	1.60014	1.59242
0.54	1.58477	1.57716	1.56960	1.56209	1.55462	1.54721	1.53985	1.53253	1.52526	1.51804
0.55	1.51086	1.50373	1.49665	1.48961	1.48262	1.47567	1.46876	1.46190	1.45509	1.44831
0.56	1.44158	1.43489	1.42825	1.42164	1.41508	1.40856	1.40208	1.39564	1.38924	1.38288
0.57	1.37656	1.37028	1.36404	1.35784	1.35168	1.34555	1.33946	1.33341	1.32740	1.32142
0.58	1.31549	1.30958	1.30372	1.29788	1.29209	1.28633	1.28060	1.27491	1.26926	1.26364
0.59	1.25805	1.25250	1.24698	1.24149	1.23603	1.23061	1.22522	1.21987	1.21454	1.20925
0.60	1.20399	1.19875	1.19356	1.18839	1.18325	1.17814	1.17306	1.16801	1.16300	1.15801
0.61	1.15305	1.14812	1.14322	1.13834	1.13350	1.12868	1.12389	1.11913	1.11440	1.10969
0.62	1.10501	1.10036	1.09574	1.09114	1.08656	1.08202	1.07750	1.07300	1.06853	1.06409
0.63	1.05967	1.05528	1.05091	1.04657	1.04225	1.03796	1.03368	1.02944	1.02522	1.02102
0.64	1.01684	1.01269	1.00856	1.00446	1.00037	0.99631	0.99227	0.98826	0.98427	0.98029
0.65	0.97635	0.97242	0.96851	0.96463	0.96077	0.95692	0.95310	0.94930	0.94552	0.94176
0.66	0.93803	0.93431	0.93061	0.92693	0.92327	0.91964	0.91602	0.91242	0.90884	0.90528

Tabla 2 (1,2)

#### IV.6 Equipo experimental clásico.

El equipo clásico consiste esencialmente de: una fuente de luz, una celda donde se genera la gota, una jeringa que inyecta la solución que genere la gota, un baño térmico, y una cámara fotográfica con lentes de alta definición. Los elementos esquemáticamente esenciales, se muestran en la figura 18.



**Figura 18.** Arreglo del equipo.

El arreglo del equipo en la figura 18, es un esquemático, en donde se puede ver de izquierda a derecha cómo es la formación de los equipos. Comienza con una cámara, sigue con la celda de formación de la gota, continua con el arreglo de lentes y termina con la fuente de luz.

Estos equipos se deben disponer sobre una superficie que soporte las vibraciones y asegure que las fotografías que se obtengan no tengan defectos por vibración. Esto ayuda a asegurar que las mediciones de los perfiles sean precisas.

**1. Fuente de luz y arreglo de lentes.** Es esencial proyectar una imagen clara de la gota pendiente, asegurando que los rayos de luz sean paralelos al eje óptico. Los primeros experimentos usaban lámparas de vapor mercurio de alta presión acopladas con filtros con el fin de obtener luz monocromática, resultados semejantes se obtuvieron con lámparas



de arco. Para una fuente de luz paralela, se usan lentes de proyección. Se ha trabajado con rayos láser como fuentes de luz, pero es común que este tipo de arreglo afecte la temperatura de la muestra, en estos casos se usa normalmente un filtro de agua o de vidrio para evitar este efecto.

**2. Celda de formación de la gota.** Para condiciones normales de presión y temperatura, una celda de vidrio tipo Pyrex puede ser usada, para condiciones de alta presión y temperatura se reemplaza el vidrio (excepto el orificio óptico) por acero inoxidable. Es importante considerar que esta celda tenga buenas condiciones en su estructura y que sus paredes sean lo suficientemente permisibles para el paso de la luz y así obtener una buena impresión fotográfica.

El mantenimiento de la celda durante la experimentación debe considerar el mínimo contacto con exteriores para evitar contaminación de la muestra.

**3. Jeringa de formación de la gota.** Las gotas son formadas al final de un tubo capilar de vidrio de una aguja hipodérmica de acero inoxidable. El líquido es forzado a pasar a través de la aguja o del capilar usando una jeringa que esta acoplada a un arreglo de un tornillo micrométrico. El final del capilar o de la jeringa es plano y procurando que no tenga ningún daño, el diámetro de este capilar puede ir entre valores de 0.0125 - 0.3 cm dependiendo del valor de densidades que presenten las sustancias a analizar. Las gotas cuelgan de la punta del capilar y dependiendo del tipo de mojado que se presente, se observará que la solución moja al interior o al exterior del tubo.

Se han propuesto correlaciones en donde se puede seleccionar el capilar óptimo para una determinada experimentación, en donde se consideran diferentes variables que afectan la medición así como propiedades de las sustancias a medir, es conveniente en

estos casos realizar experimentaciones de prueba y error para conocer el valor del radio del capilar que se tiene que utilizar.

Para una correcta alineación de la celda, jeringa, fuente de luz, y cámara fotográfica es primordial que se monten sobre un banco óptico

**4. Arreglo de la cámara fotográfica.** Una de las partes esenciales del equipo de gota pendiente es la cámara fotográfica, ya que necesita tener un cable de interconexión hacia el disparador de la cámara para no producir distorsiones al tomar la fotografía, y así afectar al perfil de la gota. En orden de no tener riesgos de distorsión, es necesario que la cámara este alineada al rayo de luz que proyecta la fuente luminosa y así tener justo en el centro la imagen de la gota. Algunos experimentos consideran el colocar un concentrador de la fuente de luz para asegurar que la alineación sea correcta.

La distancia focal se determina de acuerdo a las necesidades de la experimentación, ya que el tamaño de la gota requerirá ciertas consideraciones de ampliación o disminución de los requerimientos ópticos, así como de las lentes que se necesitarán.

Las dimensiones  $d_e$  y  $d_s$  serán medidas una vez que se ha obtenido la fotografía en papel o placas fotográficas. Una forma es obtener la impresión sobre placas de vidrio. Una vez que se tiene la impresión de la fotografía se puede medir mediante el uso de un catetómetro, esto si la impresión fotográfica es sobre una placa.

También se han utilizado ampliaciones de las impresiones fotográficas en donde se obtiene un negativo de la imagen sobre hojas milimétricas y así obtener el valor directamente.

En ambas técnicas de lectura de la imagen se obtienen medidas relativas, y es necesario escalar estos tamaños con respecto al valor del diámetro del capilar, con esto se

asegura que las medidas se escalen correctamente y obtener los valores de los diámetros ecuatorial y secundario correctamente.

**5. Control de temperatura y de vibración.** El control de temperatura y de vibración son necesarios para la obtención de valores confiables de tensión superficial ya que como se comento anteriormente la tensión superficial es sensible a cambios de temperatura, por lo que se sugiere utilizar un baño térmico. Muchos autores han dispuesto diferentes arreglos para solucionar este efecto, ya que unos coinciden en la necesidad de colocar un serpentín en la solución a analizar, otros consideran que se coloque un baño térmico sobre la jeringa que inyecta la solución, pero en lo que coinciden es que lo más recomendado es mantener una diferencia de temperatura no mayor a 1 °C.

El control de vibración tiene la función de disminuir los errores para la obtención de la imagen fotográfica ya que, al realizar la experimentación, incluso el caminar junto al equipo provoca vibraciones que afectan notablemente la impresión fotográfica. Se aconseja colocar el banco óptico sobre una loza de concreto o de mármol con un espesor mínimo de 10 cm para disminuir en lo posible estos efectos, algunos colocan lozas separadas y acomodan el equipo fotográfico separado de los demás equipos, otros incluso han usado sistemas hidráulicos o neumáticos para la eliminación casi total de efectos de vibración.

#### **IV.6.1 Fuentes de error.**

Un nuevo equipo o aparato para llevar acabo el método de gota pendiente debe ser probado y calibrado antes y después de realizar cualquier tipo de medición. Las posibles fuentes de error pueden deberse primeramente a un mal ajuste de las lentes de aumento o filtros de luz, ya que estos dispositivos tienen un gran impacto en la definición

---

fotográfica de la imagen. Otra fuente de error puede ser una mala limpieza de las paredes de la celda y nuevamente afectar la calidad fotográfica, así como un mal alineamiento de los equipos involucrados. Al tener estos, también se puede contar que la naturaleza de la luz puede afectar la medición, cómo un mal revelado de la imagen. El asegurar que el haz de luz sea paralelo a la gota disminuiría mucha incertidumbre en la medición, muchos autores han solucionado esto haciendo que la fotografía quede plasmada desde el principio en una placa que tenga marcadas dimensiones y si poder determinar directamente el valor de las dimensiones.

### V.6.2 Cálculo de la tensión superficial.

La tensión superficial es calculada a partir de las dimensiones  $d_e$  y  $d_s$ , del perfil de la gota, utilizando las ecuaciones (4.9) y (4.11):

$$S = \frac{d_s}{d_e} \quad (4.9)$$

$$\sigma = \frac{\Delta \rho g d_e^2}{H} \quad (4.11)$$

Además de la medición de las dimensiones  $d_e$  y  $d_s$ , el cálculo de la tensión superficial requiere el valor de la densidad del fluido de la gota pendiente y del que la rodea, la aceleración de la gravedad, y un factor de conversión para obtener el valor real escalado del diámetro  $d_e$ . Determinando el valor de  $S$ ,  $H$  se obtiene a de la tabla 2 ó 3. El único trabajo de cálculo se reduce a utilizar las ecuaciones (4.9) y (4.11).

#### Muestra de cálculo.

Sistema: Tetracloruro de carbono en aire a 25 °C

Densidad del  $\text{CCl}_4$ : 1.585 g/cm<sup>3</sup>

Densidad del aire:  $0.001 \text{ g/cm}^3$

Densidad efectiva ( $\Delta\rho$ ):  $1.584 \text{ g/cm}^3$

Diámetro ecuatorial ( $d_e$ ):  $0.228 \text{ cm}$  (dato escalado)

Diámetro secundario( $d_s$ ):  $0.224 \text{ cm}$  (dato escalado)

$$S = \frac{d_s}{d_e} = \frac{0.224}{0.228} = 0.9824$$

De la tabla 2,  $\frac{1}{H} = 0.3235$

$$\sigma = \Delta\rho g d_e^2 \frac{1}{H}$$

$$\sigma = (1.584)(980.4)(0.228)^2(0.3235)$$

$$\sigma = 26.12 \frac{mN}{m}$$

#### **IV.7 Modificaciones hechas al método de gota pendiente en su instrumentación.**

Hasta el momento se han explicado a detalle los pasos a seguir para realizar una medición mediante el método de gota pendiente. También se ha comentado el manejo y las consideraciones en cada equipo que forma el método.

De esta misma manera, se explicaran las consideraciones y modificaciones que se hacen al método en su instrumentación, con el fin de disponer de un equipo sencillo y de alta definición.

El objetivo principal de este trabajo es él readaptar un equipo clásico de gota pendiente con nuevos aditamentos y acondicionarlo para nuevas condiciones de trabajo, así como de disponer de un equipo confiable y de fácil manejo.

Toda la adecuación de equipos y modificación de ciertas consideraciones siempre se llevaron a cabo sin dejar de lado las bases teóricas de fisicoquímica de superficies.

Se explicará a detalle las modificaciones en el método para después representarlas con pruebas experimentales que demuestren la eficacia del buen funcionamiento que presenta el equipo modificado.

#### **IV.7.1 Método de la gota pendiente burbuja ascendente.**

El uso del método de gota pendiente presenta dificultades ya que se requiere de una atmósfera saturada con el líquido de la gota, lo cual implica invertir mucho tiempo para alcanzar este estado. Para la modificación del método de gota pendiente se utilizó la modificación de burbuja ascendente por presentar la solución al problema de saturación de las fases involucradas.

F. J. Garfias(31) invierte el método de gota pendiente para la determinación de valores de tensión superficial dinámica en el sistema decanol-agua a 20 °C, con excelentes resultados, a este método lo llamaremos como el método de "burbuja ascendente". Posteriormente J. Gracia(7) emplea la modificación al método de gota pendiente para la determinación de valores de tensión dinámica en el mismo sistema.

#### **IV.7.2 Descripción del método de burbuja ascendente.**

La burbuja se genera en una boquilla, alrededor de esta se encuentra la solución a analizar y a la misma concentración del líquido con que se formó la burbuja. Esto hace que la fase vapor sea de un volumen considerablemente menor al del método de la gota pendiente, por lo cual el equilibrio termodinámico se alcanza con mayor rapidez.

Previo a la formación de la burbuja, es importante que el líquido se encuentre en equilibrio con la fase vapor. Esto se logra conectando la boquilla a una cámara de saturación que contenga el líquido (en esta cámara de saturación se coloca líquido únicamente hasta la mitad de su volumen).

La micro jeringa cuenta con un embolo el cuál debe estar mojado de la solución a analizar para que proporcione un sello hidráulico y no se presenten fugas de material.

Con estas modificaciones al método, se evita que existan pérdidas de material de evaporación. Sin embargo pueden existir pérdidas de material en el capilar de la boquilla donde se forma la burbuja, ya que el material que se deposite en la superficie de la gota, podría desplazarse hacia el tubo capilar, generando errores en la determinación de tensión dinámica.

F. J. Garfias(7) soluciona este posible error al tratar el capilar con una solución de silicón, generando una superficie hidrofóbica. Una vez que se haya tratado el capilar con la solución de silicón, se debe lijar la boquilla del capilar, para asegurar que la burbuja se forme en la desembocadura del capilar, es decir, se requiere de una superficie hidrofílica Sobol (32).

El equipo con el cual se obtuvieron los valores de tensión superficial, consta básicamente de una cámara fotográfica digital (marca SONY modelo DSC-FV505V), de un sistema de formación de la superficie y de una fuente luminosa con un sistema óptico.

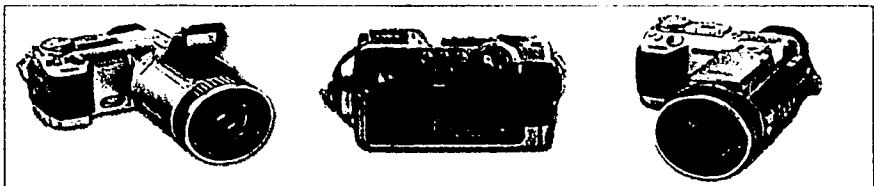
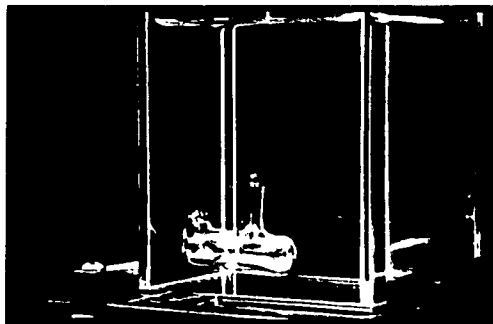


Figura 19. Cámara digital

La adaptación de la cámara digital es lo novedoso de la modificación del método en este trabajo, ya que asegura que la fotografía que se tome pueda ser trabajada desde una computadora, lo cuál aporta una gran definición a las imágenes, no sólo la definición es una cualidad, ya que la rapidez con las que se obtienen y se estudian no es comparable con la del método clásico. La instrumentación clásica utiliza una cámara fotográfica común y corriente, la modificación de Hansen(22,23) usa una cámara de video.

El sistema formador de la superficie, consiste en una celda rectangular con paredes ópticas(cuarzo), dentro de la cual, se coloca la solución de concentración conocida sujeta a medición, y una boquilla que soporta la superficie.

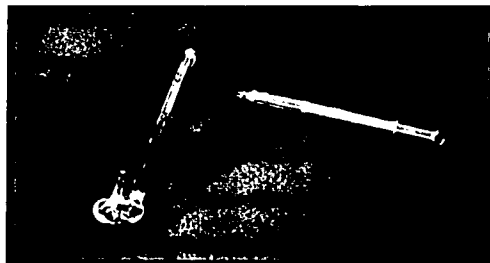


**Figura 20.** Celda de formación de la burbuja ascendente

La celda que se utilizó en este trabajo es parecida a los trabajos realizados por J. Gracia(7), De la Torre(33), y Sobol(32).

La boquilla para formar la superficie es una de las partes más importantes del equipo. Esta consiste de un tubo capilar que se une a la cámara de saturación y ésta, a una micro jeringa. El capilar, la cámara de saturación y la conexión a la micro jeringa se encuentran en un mismo plano, mientras que la micro jeringa normal al plano.

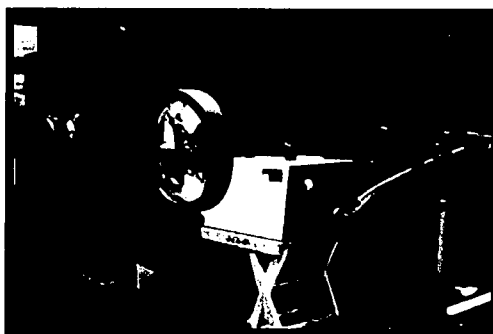




**Figura 21.** Boquilla de formación de la burbuja

La boquilla tiene las consideraciones de los trabajos anteriores, antes mencionados.

Se dispone como fuente luminosa de un iluminador de fibra óptica marca Cole-Parmer que, a su vez cuenta con un equipo de filtros para poder controlar la intensidad de la iluminación.

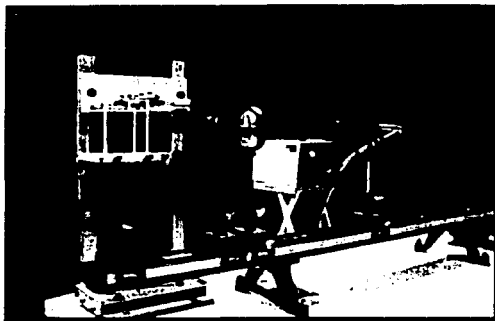


**Figura 22.** Lámpara de iluminación

El sistema óptico cuenta con dos dispositivos importantes: el primero es antes de la celda de la formación de la burbuja, ya que antes de este punto la luz que se recibe de la lámpara pasa por un filtro, después por una lente convergente que ayuda a concentrar la luz en un punto que es justamente atrás de la burbuja, después de la lente convergente de luz, el haz todavía se limpia más, al adaptarle justamente antes de la celda un diafragma y así asegurar que el haz de luz se centre sobre la burbuja. La segunda parte del sistema óptico se centra en la celda de formación, ya que entre la cámara digital y la celda se colocan lentes de aumento para conseguir una alta definición de la imagen.

El equipo de iluminación y el conjunto de lentes son modificaciones sustanciales al método clásico y a trabajos anteriores como el de Hansen(22,23); ya que las lentes aseguran un enfoque sobre la burbuja dependiendo del tamaño que esta tome. El iluminador asegura el enfoque ya que la luz guiada por fibra óptica asegura que el haz de luz sea libre de interferencias ópticas. El uso de este tipo de iluminación es completamente nuevo, ya que no hay equipos que reporten este tipo de instrumentación.

Para la alineación del equipo se cuenta con un banco óptico(marca Cenco), con el cuál se puede modificar distancias entre cada parte, ya que, no se puede fijar una distancia oficial entre cada parte y asegurar que la medición va a ser correcta. Esto debido a que el tamaño de las burbujas en diferentes sustancias es diferente, y se tiene que ajustar el sistema óptico para la obtención correcta de las imágenes.



**Figura 23.** Banco óptico y su equipo de medición

En la medición de cada sustancia es importante hacer pruebas en donde se modifique la distancia entre cada dispositivo; esto quiere decir que al realizar una medición, el tamaño de la burbuja es diferente en cada sistema y el nivel de aumento es diferente.

El equipo se monta de la siguiente manera:

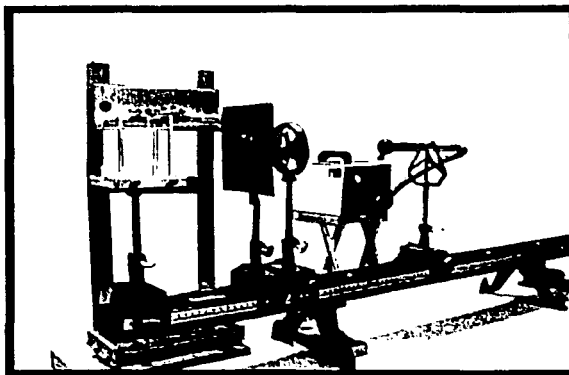
Cámara digital – Sistema óptico – Sistema formador de la superficie – Fuente luminosa  
Al montar el equipo en esta forma se debe de alinear todos los aparatos para poder tener una imagen de la burbuja bien definida. Todo se monta en soportes sobre el banco óptico, el cuál esta empotrado sobre una losa de mármol para evitar movimientos de vibración.

La cámara debe estar montada sobre su soporte, alineada y procurar que no tenga movimientos laterales ni transversales para que al oprimir el disparador no sufra ningún movimiento.

El montaje final del sistema de formación de superficie se perfecciona con la alineación horizontal y vertical de la boquilla, ya que en esta parte se definirá completamente la imagen. Al colocar alineada la boquilla tanto horizontal como verticalmente se asegura una gran definición de las imágenes.

La fuente luminosa se alinea sobre la burbuja para proporcionar un haz luminoso adecuado, el diafragma y la lente ayudan a proporcionar esta condición. La lámpara se ajusta al máximo de su intensidad con un reóstato, esta luz se afina con la inclusión del filtro sobre la lámpara, y así evitar que la luz al máximo de la lámpara ocasione que la imagen resulte mal iluminada.

La determinación de los valores de tensión superficial o interfacial, se hace mediante el registro del perfil de la burbuja. El tratamiento matemático se basa, como se comentó, en la ecuación de Young-Laplace.



**Figura 24.** Arreglo del Equipo modificado de gota pendiente

### **IV.7.3 Tratamiento de las imágenes digitales**

Es importante mencionar que este método en sus inicios para realizar el revelado de las impresiones fotográficas era un trabajo arduo y largo, el simple hecho de realizar el revelado sobre placas de vidrio requería por lo menos de un día para tomar las fotos y de otro día para revelarlas, y aún así la cantidad de fotografías no era mayor de 20. Después

de obtener las fotografías el trabajo de lectura era muy tedioso y requería de un catetómetro para realizar la medición, y este equipo a pesar de ser de buena resolución y de confiable medición no era suficiente para alcanzar un nivel de confiabilidad del resultado aceptable.

A principios de los años noventa del siglo pasado se empezaron a realizar estudios del método de gota pendiente haciendo uso por primera vez de una computadora sobre imágenes digitales. Un pionero en el uso de esta herramienta es el noruego F.K. Hansen(22,23), el cuál durante esa década realizó investigaciones y publicó artículos donde explica el funcionamiento del método con el uso de la computadora. Hansen utiliza una cámara de vídeo, en la cuál deposita toda su confianza en la definición de la imagen. En las modificaciones experimentales de este trabajo, la definición de la imagen se obtiene con el conjunto de lentes además de la gran definición que proporciona la cámara digital.

Al principio todos los estudios se enfocaron en el grado de definición de la computadora, es decir, el número de píxeles(puntos por pulgada de definición en pantalla) que eran necesarios de definición para obtener una imagen de buena calidad. Un número de artículos trataron este tema, pero sólo Hansen fue el único que pudo determinar el mínimo de píxeles para una buena definición de la imagen, esto le valió que el tipo de instrumentación que utilizó para lograr esto fuera la base de los actuales equipos comerciales de gota pendiente.

Tomando como base los estudios anteriores y haciendo uso de las modernas herramientas computacionales que ofrecen un nivel de definición mucho mayor que en los noventa, se ha realizado el mismo procedimiento de obtención de la imagen por medios digitales, y así darle un tratamiento más a detalle.

La cámara fotográfica con la que se realizó la experimentación, es una cámara digital marca SONY modelo DSC-F505V que cuenta con una resolución de 3.3 mega píxeles, una precisión digital de 10 aumentos y un control de apertura del diafragma de la lente para una mejor impresión digital de imágenes.

#### **IV.7.3.1 Proceso de digitalización y lectura de datos.**

A todas las fotografías se les aplicó el mismo procedimiento para obtener el valor de la tensión superficial. Tomando como base el siguiente proceso:

1. Obtención de la fotografía en formato jpg. Esta fotografía es la imagen digitalizada de la burbuja en un formato que cualquier paquete de computo de dibujo puede reconocer y manipular.



**Figura 25.** Fotografía en formato jpg

Ya con la imagen, se procede a realizar un enfoque que mejore la imagen para después obtener un perfil adecuado de la gota, conservando el formato jpg o bmp como prefiera el usuario. La imagen anterior no nos dice nada si no se le aplica este tratamiento, esto se puede realizar con un paquete de computo de dibujo comercial como Corel Draw ó Paint Shop Pro.



**Figura 26.** Perfil de la gota

2. Con el perfil de la gota, se procede a utilizar el programa Corel Draw, el cuál permite obtener las coordenadas de las dimensiones de la gota. Estas coordenadas ayudan a determinar el valor del diámetro máximo y del diámetro secundario.
3. La determinación de los valores de tensión superficial, se hace mediante el registro del perfil de la burbuja. Con los datos de diámetro ecuatorial ( $d_e$ ) y diámetro secundario ( $d_s$ ), se obtiene el parámetro adimensional  $S$ , utilizando la ecuación (4.9).

El parámetro  $S$  se relaciona con el factor  $1/H$ , este factor se obtiene de la solución numérica de la ecuación diferencial de curvatura, ya solo con el valor de  $1/H$  que se obtiene de tablas, la ecuación a utilizar para obtener el valor de la tensión superficial es la (4.11).

La ecuación (4.11) queda solo en función de parámetros físicos de cada sustancia en particular.

#### **IV.8 Pruebas experimentales.**

Para comprobar todas las modificaciones que se han hecho al método de gota pendiente se han modelado 2 pruebas experimentales para demostrar que el funcionamiento del equipo es adecuado para obtener valores de buena calidad de tensión superficial.

En la primera se determinaran valores de tensión superficial de sustancias puras orgánicas para demostrar su efectividad en pruebas de tipo estático, y en la segunda se realizarán pruebas de tipo dinámico para conocer el cambio de la tensión superficial con respecto al tiempo.

### **IV.8.1 Experimento 1. Determinación de tensión superficial a sustancias puras.**

Cualquier equipo de determinación de propiedades debe de ser utilizado para sustancias puras, así mismo, esto ayuda a la calibración del equipo. Para esta prueba se eligieron disolvente orgánicos de tensión superficial conocida, es necesario que se cubra un amplio rango de valores de tensión, para comprobar que se puede trabajar con sustancias de valores altos y bajos de tensión.

#### **IV.8.1.1 Materiales.**

- Equipo modificado de gota pendiente
- 400 mL de los siguientes disoventes:

Agua destilada

Tolueno

Xileno

Hexano

Acetona

Etanol

Heptano

THF

Metanol

#### **IV.8.1.2 Procedimiento**

Antes de cada determinación es importante que el equipo se encuentre perfectamente limpio, que las partes del equipo que tienen contacto con la muestra previamente hayan



sido tratadas con los métodos de lavado descritos en la parte de antecedentes del método.

El proceso de la prueba se realizó exactamente igual para cada disolvente, la descripción de la forma en que se consiguen las fotografías y el criterio para realizarlo se describe a continuación.

Se formaron 6 burbujas diferentes, a las cuales se les tomaron 3 fotografías, por lo que al final se obtienen 18 fotografías a analizar, esto es con el fin de tener un amplio margen de valores y realizar un análisis estadístico de los resultados.

La formación de cada burbuja se hace al máximo, al obtener el mayor tamaño de la burbuja se toma la fotografía, al tomarla se configura la cámara para que al oprimir el disparador tenga un margen de 10 segundos de disparo, esto con el fin de no provocarle vibraciones al equipo. Después de tomar por triplicado la foto de cada burbuja formada se realiza el tratamiento del perfil que se describió.

#### **IV.8.2 Experimento 2. Determinación de tensión superficial a soluciones**

Esta prueba tiene el objetivo de conocer el cambio de la tensión superficial con respecto al tiempo, esta prueba es necesaria para realizar pruebas de adsorción sobre diferentes sustancias. En este caso se trabajó sobre una solución de decanol de concentración conocida. Se utilizó este compuesto, ya que se tienen reportados(7) los valores del cambio de tensión superficial con respecto al tiempo en amplio intervalo de valores de concentración. Este experimento comprobará que estudios de adsorción pueden ser hechos con el equipo modificado de gota pendiente.

**IV.8.2.1 Materiales**

- Equipo modificado de gota pendiente
- 400 mL de solución de decanol a una concentración de  $2.5316 \times 10^{-7}$  M en agua
- Cronómetro

**IV.8.2.2 Procedimiento**

Las consideraciones sobre el equipo antes de la prueba son iguales a las anteriores, sólo que en este caso la mecánica para tomar las fotografías es diferente.

Primeramente se preparó la solución de decanol. Es importante comentar que cuando se preparan soluciones es necesario que se dejen reposar después de prepararlas ya que con esto se asegurara que la solución haya llegado a un equilibrio de concentraciones, y en el caso de propiedades de superficie esto es sumamente importante; en el caso de la solución del decanol la solución se dejó reposar un día antes de la determinación, tomando en consideración las recomendaciones de los trabajos de Sobol (32).

El proceso fotográfico es diferente al de medición de sustancias puras, ya que no se podrán tomar tantas replicas de una sola burbuja. En este caso se crea una burbuja al máximo de volumen que soporta antes de desprenderse, pero aquí se le toma una fotografía inmediatamente después de terminar su formación. Después de esta primera fotografía se van tomando las demás con un intervalo de tiempo definido, el tiempo de diferencia de cada gota está sujeto a la velocidad de la cámara digital, ya que, se procuró tomar fotografías con un intervalo de 20 a 30 segundos en los primeros minutos, para después tomarlas en un intervalo de tiempo mayor. Esto se debe a que en los primeros

momentos después de la formación el cambio de la tensión es muy brusco para después conservar un valor constante.

#### **IV.8.3 Comentarios.**

La determinación de valores de tensión superficial por este método es para comprobar la efectividad de las modificaciones instrumentales al equipo de gota pendiente.

Estos resultados se comentaran en el capítulo V, donde se realizará un análisis detallado sobre el funcionamiento del método.

Es importante aclarar que el objetivo principal de este método se fija en la obtención de valores de tensión superficial para casos típicos de investigación o de trabajo, pero el estudio de adsorción o comportamiento en disolución pertenece a otro tema que no se contempla en este trabajo.

Otro detalle importante fue que en todas las experimentaciones no se uso un equipo de control de temperatura, ya que en todos los casos sólo se registro cuál era la temperatura ambiente con un termómetro de mercurio, y que esta fuera acorde contra la temperatura de las muestras.

## ***RESULTADOS Y ANÁLISIS***

### **V.1 Resultados experimentales del método modificado de volumen de gota.**

El método modificado de volumen de gota durante su operación no presentó dificultades, ya que solo es necesario disponer del material limpio y del equipo bien montado.

Se decidió utilizar un flujo constante durante las experimentaciones, ya que gracias a la prueba y error durante las primeras pruebas se observó que el efecto hidrodinámico es un efecto que puede afectar a la medición. El flujo final de operación en cada determinación fue de 0.25 mL/min.

No se utilizó un control de temperatura, pero durante la prueba la muestra siempre mantuvo una temperatura de 23.0 °C, esto fue medido con un termómetro durante la medición. El efecto de temperatura no era determinante, ya que el bombeo del líquido a través del equipo no registraba cambios de temperatura significativos. El tiempo en el cual se bombeaban las 50 gotas no ocasionaba un cambio en la temperatura.

Siempre se cuidó que la gota se formara sobre la punta del capilar, hubo ocasiones en que la gota no mojaba la punta del capilar y esto se reflejaba en resultados no satisfactorios. Pero hubo en detalle, ya que al observar que la gota se formaba en la punta, además mojaba la parte exterior del capilar, esto se reflejaba instantes antes de desprenderse la gota, ya que subía sobre el capilar unos ciertos milímetros, y esto solo se observó en un par de disolventes, y en ninguno de estos casos afectó la medición.

La realización de la experimentación completa es relativamente rápida, ya que la lectura de 5 repeticiones de 50 gotas y su procesamiento de datos lleva aproximadamente de 45 minutos a una hora.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el método modificado de volumen de gota y su correspondiente análisis de resultados para cada experimento

### **V.1.1 Experimento 1. Determinación de tensión superficial a sustancias puras.**

Las condiciones de presión y de temperatura, a las cuales se desarrollo este experimento fue a: 0.771 atm y 23 °C.

No se utilizó un control de temperatura durante la experimentación, pero a cada muestra se le tomó lectura de su temperatura, y en todos los casos se conservó este valor.

La determinación del valor de la tensión superficial se realiza utilizando la ecuación (3.2). El valor que realmente determina el valor de la tensión superficial es el volumen, ya que este es el valor que cuantificamos del equipo y el cual varía respecto a cada sustancia.

En cada determinación se utilizaron 100 mL de muestra, cada corrida tomaba aproximadamente de 3 a 5 minutos, por lo que entre 45 minutos a una hora se obtenían los resultados de las 5 corridas por muestra.

Los resultados obtenidos del análisis de sustancias puras se presentan en la tabla 5.1.

Nombre del Compuesto	Tensión superficial (mN/m), experimental	Desviación estándar, (mN/m)	Tensión superficial (mN/m), teórica
Agua	72.03	0.03	72.1
Tolueno	28.35	0.04	28.52
Xileno	28.54	0.02	28.66
Hexano	18.63	0.03	18.42
Acetona	23.28	0.04	23.32
Etanol	22.95	0.04	22.32
Heptano	20.07	0.02	19.7
THF	27.22	0.02	27.31
Metanol	22.51	0.02	22.51

Tabla 5.1 (1,4,30)

Las mediciones realizadas muestran una desviación estándar no mayor a 0.04, lo cuál indica el alto grado de precisión que tiene el equipo modificado. Así como la calidad de los resultados ya que, comparando los valores experimentales contra los teóricos es claro que la diferencia es mínima.

El detalle de diferencia de valores se puede deber a varias razones, y una de ellas puede ser la ausencia de control de temperatura, y no haber realizado las pruebas a 20 °C, como reportan los datos teóricos.

La experimentación para obtener los resultados es muy sencilla de llevar a cabo y solo con disponer del equipo e instrumentación semejante al que se describe en este trabajo, se pueden reproducir este tipo de resultados.

Un detalle importante que se puede destacar, fue la correcta selección del flujo de la bomba dosificadora, ya que este asegura que no se presenten efectos hidrodinámicos que afecten la medición. Como ejemplo de este efecto a continuación se presenta una tabla comparativa que se obtuvieron de las pruebas experimentales preliminares con Acetona, en donde se demuestra como el flujo puede afectar la medición.

<b>Flujo, ml/min</b>	<b>Tensión superficial experimental, mN/m</b>
0.7	25.44
0.5	24.52
0.25	23.29

**Tabla 5.2**

### **V.1.2 Experimento 2. Determinación de tensión superficial a soluciones acuosas con tensoactivo.**

La determinación de valores de tensión superficial por el método modificado de volumen de gota, no sólo se limita a sustancias puras, ya que también se realizaron pruebas sobre soluciones de tensoactivos para conocer el cambio de la tensión superficial con respecto a la concentración.

Se prepararon soluciones a diferente concentración con el fin de comprobar el comportamiento típico de un tensoactivo en solución, utilizando el mismo criterio de medición para sustancias puras.

La primera prueba se realizó con soluciones de Tween 80, que es un tensoactivo comercial. Los resultados de esta medición se presentan en la tabla 5.3

<b>Fracción mol</b>	<b>Tensión superficial, mN/m</b>	<b>Desviación estándar, mN/m</b>	<b>Presión superficial, mN/m</b>
0	72.03	0.03	0
5.26E-05	65.56	0.04	6.46
1.23E-04	59.58	0.04	12.44
1.63E-04	59.29	0.21	12.73
2.04E-04	56.07	0.03	15.95
3.64E-04	56.03	0.02	15.99
4.83E-04	54.61	0.03	17.41
5.69E-04	54.59	0.02	17.44
8.36E-04	52.05	0.03	19.98
1.14E-03	51.99	0.03	20.03
1.5E-03	50.11	0.02	21.92
1.94E-03	49.70	0.02	22.32
2.72E-03	49.18	0.02	22.85
4.37E-03	48.13	0.02	23.89
7.21E-03	47.73	0.03	24.29
1.09E-02	47.43	0.03	24.60

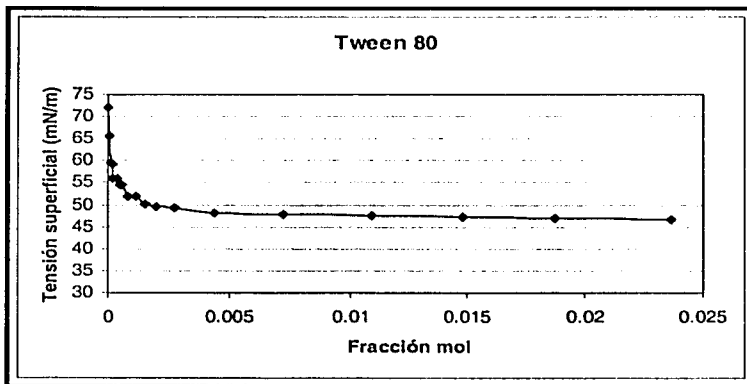


1.48E-02	47.19	0.03	24.84
1.87E-02	46.83	0.03	25.20
2.37E-02	46.73	0.02	25.29
3.74E-02	46.27	0.03	25.76
8.44E-02	44.86	0.01	27.16

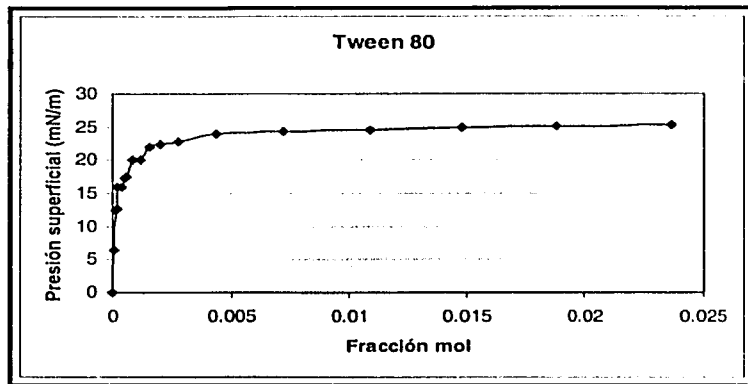
Tabla 5.3

Con estos datos se pueden generar las gráficas que representan el fenómeno de adsorción. Estos tipos de gráficas se obtienen trazando gráficos de tensión superficial contra fracción mol, y presión superficial contra fracción mol.

De esta manera se determina qué tipo de comportamiento presentan los diferentes compuestos.



Gráfica 5.1

**Gráfica 5.2**

La gráfica 5.2 es otra representación del comportamiento superficial, en donde la presión superficial es igual a la tensión superficial del solvente puro menos la tensión de la solución a una concentración dada.

La representación gráfica de estos valores proporciona información sobre como se lleva a cabo la adsorción de un compuesto sobre la superficie. Las gráficas 5.1 y 5.2 representan la forma en que los datos se manejan para llegar a determinar propiedades de la solución como: concentración micelar crítica, energía libre de adsorción y de micelización, entre otras. Así mismo la calidad de los datos asegura que los resultados sean aceptados de la misma manera.

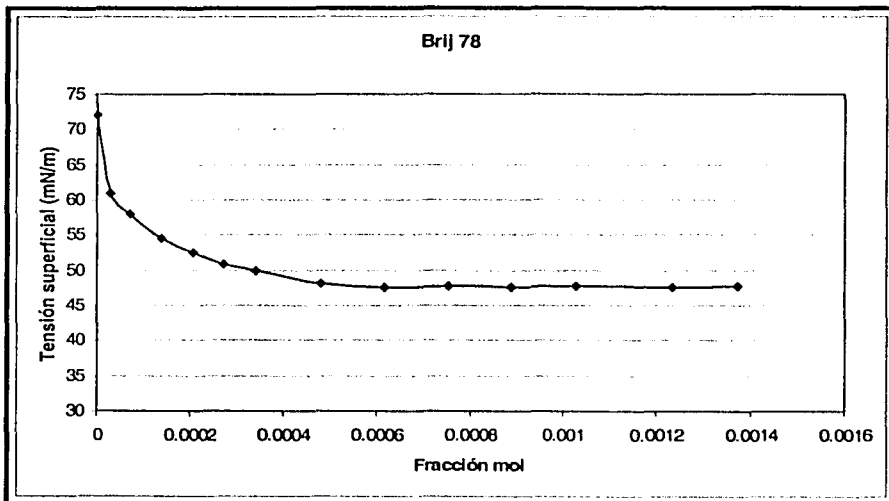
La forma en que se llevo la prueba es igual que en la determinación de sustancias puras y el tiempo en que se llevo a cabo la prueba depende de la cantidad de muestras que se quieren analizar, pero el tiempo promedio para realizar una prueba y realizar los cálculos necesarios para determinar el valor final de tensión superficial se lleva entre 45 minutos a una hora.

La segunda prueba de análisis de soluciones se realizó con Brij 78 (Alcohol esteárico con 20 moles de óxido de etileno) que es otro tensoactivo comercial que va a ayudar a demostrar la efectividad de la modificación del método.

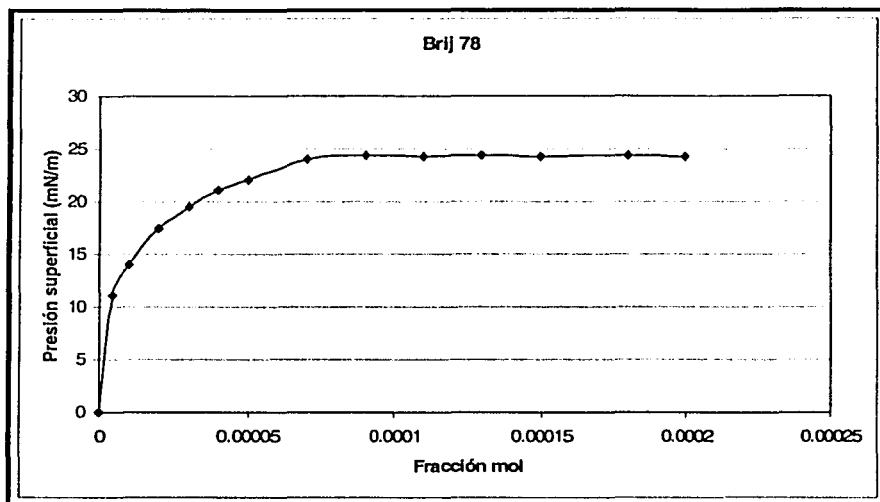
<b>Fracción mol</b>	<b>Tensión superficial, mN/m</b>	<b>Desviación estándar, mN/m</b>	<b>Presión superficial, mN/m</b>
0	72.03	0.03	0
2.74E-05	60.94	0.03	11.09
6.86E-05	59.04	0.02	13.99
1.37E-04	54.54	0.04	17.49
2.05E-04	52.51	0.03	19.52
2.74E-04	50.88	0.02	21.15
3.43E-04	49.94	0.02	22.08
4.80E-04	48.03	0.02	23.99
6.17E-04	47.60	0.02	24.42
7.54E-04	47.70	0.03	23.32
8.91E-04	47.58	0.03	24.44
1.02E-03	47.70	0.03	24.32
1.23E-03	47.65	0.03	24.38
1.37E-03	47.71	0.03	24.31

**Tabla 5.4**

En este caso también se realizaron los gráficos necesarios para un posterior estudio de adsorción. Las gráficas 5.3 y 5.4 se muestran a continuación.



Gráfica 5.3

**Gráfica 5.4**

Disponiendo de una correcta preparación de las disoluciones, la prueba se puede llevar a cabo en serie, sin lavar el equipo. Ya que en el caso de soluciones se maneja el mismo compuesto con un cambio solo de concentración, y el único control de la prueba consiste en comenzar la medición de la solución más diluida a la más concentrada.

En este método no se presentó ninguna dificultad para realizar la prueba ya que desde el principio en que se diseñó la disposición de usar los equipos, y de la manera en que iban a interactuar para obtener las mediciones de las pruebas no presentó ningún problema que llevara a pensar que se cambiara algo o en utilizar otra metodología, por lo que, para este

método se puede asegurar que, siguiendo el procedimiento de este trabajo se pueden obtener valores de tensión superficial de gran confiabilidad y calidad, esto lo demuestra los resultados obtenidos en este trabajo, así como el mínimo margen de error obtenido.

## **V.2 Resultados experimentales del método modificado de gota pendiente.**

El método modificado de gota pendiente fue el método que presentó mayores dificultades, y lo más difícil del método es montar el equipo y definir las distancias entre cada dispositivo, ya que en cada sustancia se debe trabajar en el detalle del montaje del equipo para obtener imágenes de buena calidad. Una vez montado el equipo, la realización de la prueba se lleva a cabo fácilmente.

Al medir sustancias puras, es importante no contaminar el contenido de las mismas y procurar que no se contamine el sistema. Al medir disoluciones de compuestos la limpieza es también importante.

### **V.2.1 Experimento 1. Determinación de tensión superficial a sustancias puras.**

Las condiciones de presión y de temperatura, a las cuales se desarrolló este experimento fue a: 0.771 atm y 21 °C.

No se utilizó un control de temperatura durante la experimentación, pero a cada muestra se le tomó lectura de su temperatura, y en todos los casos se guardó este valor.

Se considera que el cambio de temperatura es imperceptible durante la experimentación, y no involucra contacto con otras partes del equipo que puedan llegar a alterar la temperatura de la muestra.

En cada determinación se utilizaron 400 mL de muestra. El tiempo en el cual se efectúa la prueba comienza con el acomodo de los diferentes dispositivos que conforman

el equipo, la alineación de los equipos se realizó manualmente, haciendo pruebas preliminares y revisando sus fotografías al instante en una computadora portátil, permitiendo esto un rápido análisis y toma de decisión para saber si el equipo se podía empezar a usar o no.

Los resultados obtenidos del análisis de sustancias puras se presentan en la tabla 5.5

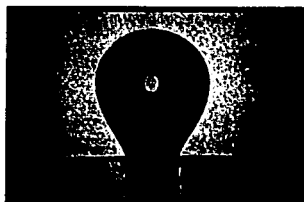
<b>Nombre del Compuesto</b>	<b>Tensión superficial (mN/m), experimental</b>	<b>Desviación estándar, (mN/m)</b>	<b>Tensión superficial (mN/m), teórica</b>
<b>Agua</b>	71.95	0.21	72.1
<b>Tolueno</b>	28.48	0.43	28.52
<b>Xileno</b>	28.69	0.33	28.66
<b>Hexano</b>	17.53	0.27	18.42
<b>Acetona</b>	23.58	0.34	23.32
<b>Etanol</b>	23.12	0.19	22.32
<b>Heptano</b>	20.49	0.22	19.7
<b>THF</b>	27.62	0.38	27.31
<b>Metanol</b>	22.51	0.26	22.51

**Tabla 5.5 (1,4,30)**

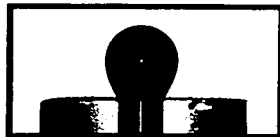
Revisando los datos se puede ver que la diferencia de los datos experimentales respecto los reportados en la literatura(1,4,30) es mínima, y que la desviación estándar arroja en promedio un 0.5% entre cada medición, recordando que este promedio es el resultado de 6 pruebas individuales por triplicado, es decir, 18 fotografías.

Y comparando aún con los datos obtenidos entre este método respecto al de volumen de gota es claro que son casi idénticos.

Con el fin de mostrar el hecho fundamental de la consideración de la forma de la superficie y como está determina el valor de la tensión superficial, a continuación se muestran las burbujas generadas para cada sistema, para que se pueda comparar el tamaño y forma que toma la superficie.

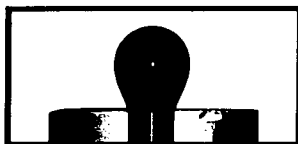


**Figura 28.** Burbuja de agua.



**Figura 29.** Burbuja de tolueno.

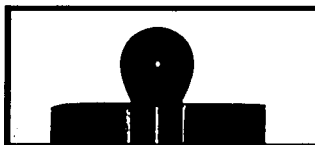




**Figura 30.** Burbuja de xileno.



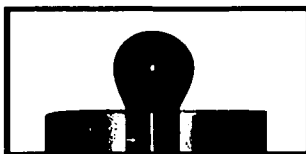
**Figura 31.** Burbuja de hexano.



**Figura 32.** Burbuja de acetona.



**Figura 33.** Burbuja de etanol.



**Figura 34.** Burbuja de heptano.



**Figura 35.** Burbuja de tetra hidro furano.



**Figura 36.** Burbuja de metanol.

### **V.2.2 Experimento 2. Determinación de tensión superficial a soluciones acuosas con tensoactivo.**

Este método no se limita solo a soluciones de líquidos puros, ya que también se puede utilizar en la medición de disoluciones de diferentes compuestos, pero este método en especial permite hacer mediciones del cambio de la tensión superficial con respecto al tiempo en soluciones a una concentración dada, este tipo de estudios son los de adsorción dinámica que se usan para conocer cinéticas de superficie o en sus casos más complejos coeficientes de difusividad.

Para probar las bondades del método se utilizaron dos sustancias para probar como a una composición fija de una sustancia en solución varia su valor de tensión superficial con respecto al tiempo. Esta variación en el valor de la tensión superficial comienza en un máximo para ir disminuyendo hasta un valor fijo, para después mantenerse constante. Este tipo de estudios dinámicos de adsorción ayuda a conocer tiempos de equilibrio o de saturación de la superficie, también conocidos como tiempos de relajación.

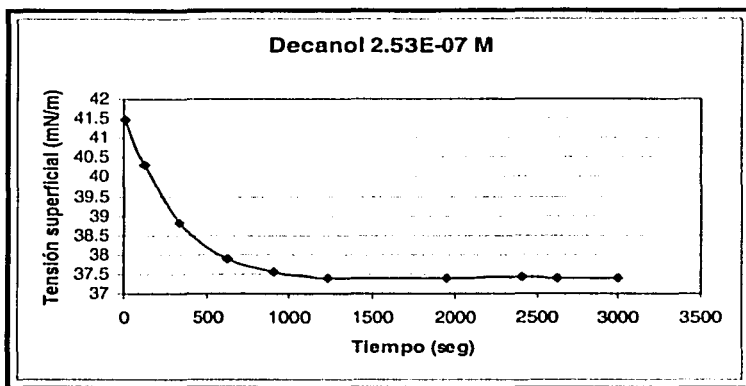
Para la experimentación se utilizaron dos soluciones: una hecha con decanol, y otra con un polímero comercial de prueba con propiedades tipo tensoactivo(Primal TT-937, tipo HASE), ambos compuestos fueron seleccionados debido a que ambos han sido ampliamente probados para este tipo de pruebas. Para el estudio del decanol en agua se preparó una disolución de  $2.53E-07$  M.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.6

Tiempo (seg)	Tensión superficial (mN/m)
12	41.48
121	40.42
322	38.84
621	37.89
904	37.58
1226	37.40
1946	37.40
2412	37.41
2624	37.41
3000	37.41

Tabla 5.6

Los datos anteriores se presentan en la gráfica 5.5, donde se tiene información del cambio de tensión superficial con respecto al tiempo.

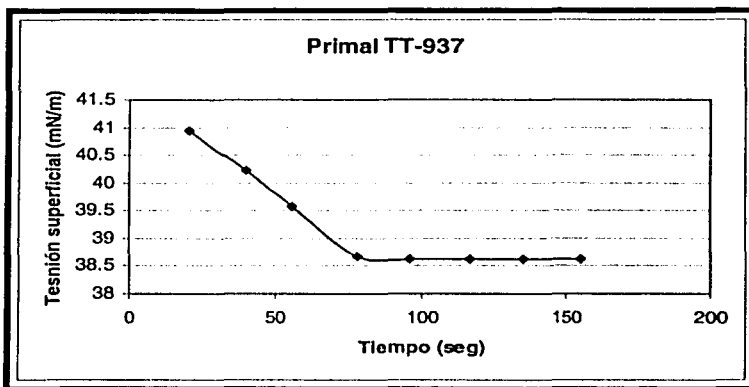
**Gráfica 5.5**

El segundo ejemplo a analizar fue el polímero, el cuál por sus características especiales se preparó a una concentración de 0.787% en peso a un pH de 6.4. Los resultados se presentan en la tabla 5.7. El polímero primal TT-937 es un producto de laboratorios Room & Hass que tiene aplicación en el campo de espesantes para pinturas.

<b>Tiempo (seg)</b>	<b>Tensión superficial (mN/m)</b>
20	40.94
40	40.23
56	39.57
78	38.67
96	38.63
116	37.62
135	37.63
155	37.62

**Tabla 5.7**

Los datos anteriores se presentan en la gráfica 5.6, donde de nueva cuenta se tiene información del cambio de tensión superficial con respecto al tiempo.



Gráfica 5.6

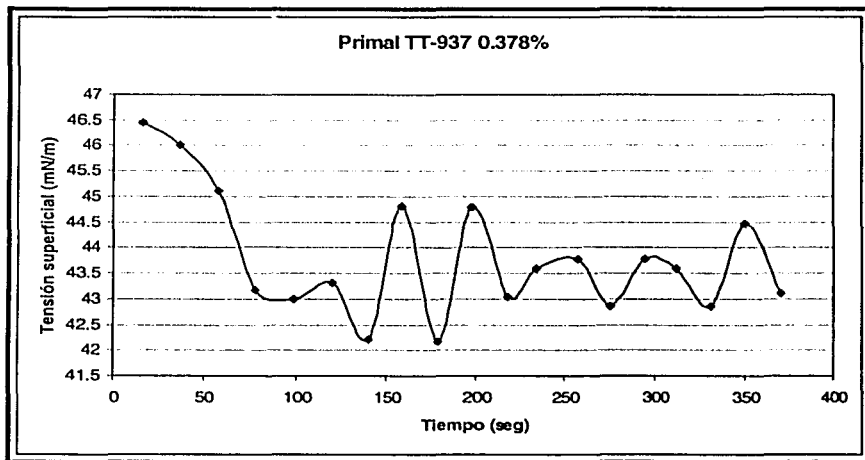
Al comparar los valores obtenidos por el método modificado de gota pendiente para líquidos puros con los valores experimentales se pueden observar que el error es mínimo. Esto lo demuestra el valor de desviación estándar en cada caso.

En el caso dinámico, el comportamiento del sistema decanol - agua es comparable con trabajos reportados (7), así como el valor de la tensión superficial y el tiempo para alcanzar el equilibrio. Para el polímero (primal TT-937) no se tiene información de cómo es su comportamiento, pero los resultados que se obtuvieron comprueban que es un tensoactivo de alto peso molecular. Otro detalle de comparación entre estos materiales (primal TT-937 y decanol), es el tiempo que les toma a la solución llegar al valor de equilibrio, ya que en el caso del decanol, a este le toma aproximadamente 1 hora llegar al valor de equilibrio en tensión superficial; en cambio, al polímero, sólo le toma unos segundos llegar al equilibrio. Este detalle es importante para determinar propiedades de

adsorción y para dar un seguimiento mas avanzado a la cinética que domina el proceso. Al tiempo de equilibrio se le llama formalmente tiempo de relajación, el cuál ayuda a determinar la difusividad de un material en otro.

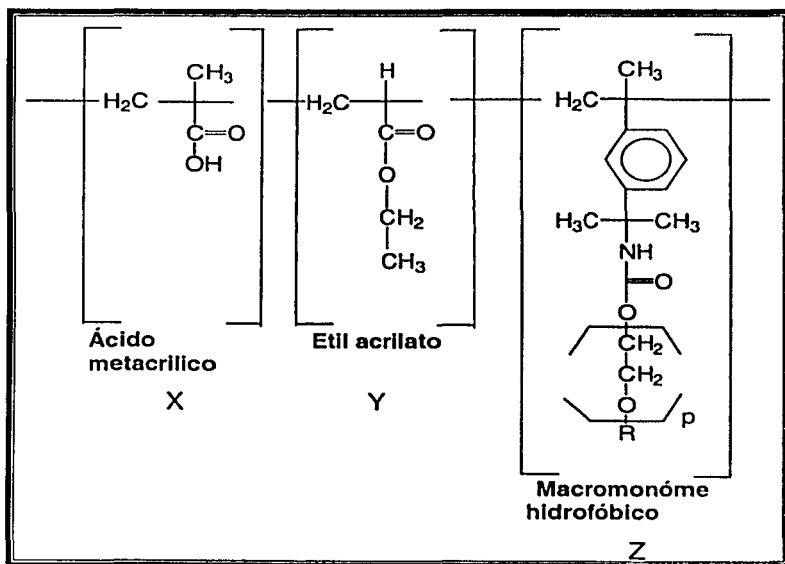
El perfeccionamiento de este método llevó mucho tiempo, ya que antes de definir la disposición de los equipos usados para este método se probó en innumerables ocasiones la posición y distancia entre los mismos. Un detalle que afectaba las mediciones era la falta de nitidez en las imágenes, lo cuál imposibilitaba la correcta digitalización éstas. No era posible definir un tamaño del diámetro ecuatorial y secundario, tampoco se podía definir el tamaño del capilar; y el conocimiento de este último era el prioritario, ya que, como se menciona en el capítulo IV, este valor ayuda a escalar las dimensiones de los diámetros para conocer el valor real de las mismas.

En la experimentación se presentaron errores en donde los gráficos generados presentaban las siguientes características que eran indicios de error en la medición



En este tipo de gráfica no se puede considerar cuál es el valor de tensión superficial que se alcanza al equilibrio. El único indicio de que la medición no era tan errónea era el saber que efectivamente el valor de la tensión superficial tenía un decremento, pero no correspondía con el comportamiento típico de un tensoactivo en solución y que realmente se estaban obteniendo datos con errores.

Como aspecto de cultura general en la figura siguiente se presenta la estructura típica que presenta el polímero primal TT-937





Este polímero por su forma presenta características de tensoactivo, ya que al tener en diferente composición los tres principales grupos que lo conforman ofrece un diferente comportamiento en solución de acuerdo al medio.

### **V.3 Consideraciones y comentarios generales.**

En ambos experimentos se trabajó sin un equipo que controlará la temperatura, pero al llevarse a cabo la experimentación ninguno de los equipos interactúa con la muestra variando su temperatura. Sólo se midió su temperatura al empezar y finalizar la medición y con eso se comprobó que no había cambios de temperatura. Siempre se conservó una temperatura de 23.0 °C.

En ambos métodos se obtuvieron datos de tensión superficial que son el preámbulo de un estudio de adsorción serio. Este trabajo no incluye esta parte, ya que sólo presenta el funcionamiento del equipo modificado y de cómo su buen funcionamiento y adecuada aplicación facilita la obtención de datos de tensión superficial de buena calidad, el enfoque es sobre modificaciones realizadas en su instrumentación y funcionalidad después de las modificaciones.

De los dos métodos, el de gota pendiente fue el que presentó más dificultades en su preparación ya que la alineación del equipo, las pruebas preliminares y el ajuste de la interfase para llevar las imágenes a un detalle digitalizado requirió tiempo primeramente para entender la teoría involucrada en el método para después especializarse en el manejo del equipo. En el caso de volumen de gota, las pruebas previas y la aplicación de las modificaciones al método dieron resultados satisfactorios desde el principio.

## ***CONCLUSIONES***

Los métodos descritos en este trabajo para la determinación de tensión superficial han demostrado que es posible obtener valores confiables, y cómo las herramientas computacionales contribuyen en gran medida.

Los datos obtenidos en la experimentación demuestran la precisión de la modificación en la instrumentación de ambos métodos, ya que al compararlos con los reportados en la literatura(1,4,24), las diferencias encontradas no rebasan el 1% de error. Toda la información presentada puede servir para un estudio de adsorción más a profundidad o para considerar estas modificaciones instrumentales para realizar una investigación más específica.

El éxito de las modificaciones instrumentales en el método de volumen de gota radicó en la adecuación y uso correcto de la bomba de dosificación, ya que esta proporcionó un valor exacto del volumen adicionado en cada prueba. La otra aportación importante fue la consideración de la cámara que contiene la muestra, y así asegurar que la fuga del material sea menor que en el método clásico.

La modificación en la instrumentación del método de volumen de gota ofrece tiempos cortos para la experimentación. La muestra de análisis es pequeña lo cuál facilita su obtención y evaluación. El tamaño de la muestra ayuda a que la contaminación sea casi nula.

El manejo de la velocidad de flujo se puede adecuar para diferentes materiales, y así eliminar el efecto hidrodinámico. Esta característica lo hace versátil tanto para sustancias puras como para compuestos.

La principal ventaja que ofrece el método es el costo, ya que la modificación tuvo un costo de aproximadamente 1,500 USD, mientras que un equipo comercial de marca tiene un precio de 30,000 USD. Esta diferencia en el precio hace considerar a la modificación como una excelente oferta, ya que ofrece los mismos beneficios.

La modificación en la instrumentación del método de gota pendiente fue la que presentó problemas durante el arranque, ya que el proceso de ajuste de la imagen fue lo más difícil de obtener y, al principio, no es posible llegar a predecir cuál es la variable que determina que la imagen tenga una gran definición; a pesar de resolver todos los problemas de óptica que se presentaron, era imposible dejar de lado el aspecto artístico para tomar una fotografía.

La correcta consideración para modificar el arreglo óptico ayudó de manera definitiva a llevar con éxito el funcionamiento del equipo. La cámara digital fue otra pieza fundamental en el proceso ya que permitió que la imagen tuviera un tratamiento digitalizado; sin dejar de lado que la manipulación de todas las imágenes fue más rápida, ya que el uso completo de la computadora y del software adecuado permite que la captura y el análisis se lleve a cabo rápidamente.

El método de gota pendiente ha sido ampliamente estudiado ya que bien empleado proporciona datos confiables. Este trabajo partió de considerar trabajos anteriores, por lo que puede considerarse una optimización y actualización de estos.

La modificación del método ofrece las mismas ventajas que un equipo comercial, como son: la poca muestra para la evaluación, la reducción por mucho, del tiempo de análisis de la muestra, así como una mayor adquisición de datos. También permite un análisis completo para sistemas dinámicos, en donde se pudo lograr eliminar perturbaciones que afectaban la medición.

La modernización del método se ve reflejada en el uso y tratamiento de imágenes digitales, lo cuál lo hace un nuevo método versátil para la medición de sustancias puras y de compuestos.

Por último, el costo de la modernización de la instrumentación del método tuvo un costo aproximado de 2,500 USD, en comparación con un comercial que asciende a 60,000 USD. En este caso ya se contaba con material para lograr un buen resultado, pero el trabajo de ajuste en la adecuación de los equipos es lo que hace a la modificación del método única.

La modificación en la instrumentación de los métodos presentados en este trabajo es una opción mas para tomar en cuenta; ya que para cada compuesto o sistema de estudio, el método a utilizar puede ser diferente, y simplemente el método de volumen de gota o de gota pendiente no figuren como una opción, pero habrá otros en que serán la opción adecuada.

## ***BIBLIOGRAFÍA***

1. Adamson A. Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley & Sons, USA, 1982
2. R. J. Good, R.R. Stromberg. Surface and Colloid Science, Experimental Methods, Plenum press, Vol 11, New York USA.
3. Glasstone S. Tratado de Química Física, Ed. Aguilar, 7ª edición, 1976, Madrid España
4. Dukhin S., Kretschmar G., Miller R. Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Application, Elsevier, Vol 1, 1995, Holanda
5. Adam N. The Physics and Chemistry of Surfaces, Dover Pub., USA, 1968
6. Hiemenz P. Principles of Colloids and Surface Chemistry, Marcel Dekker, USA, 1986
7. Gracia Fadrique J. Tesis de maestría: Cinética de Adsorción Superficial, 1979, UNAM
8. Mora Pale M. Tesis de licenciatura: Tensión Superficial Dinámica: Mecanismos de, 2000, UNAM
9. J.W. Gibbs, "The collected works", Vol. I. Longmans, Green, New York 1958

10. B. Stuke, Chem.-Ing. Techn., 33(1961)173
11. J.C. Erikson, Arki Kemi, 25(1965)32
12. Padday, J.F. in E. Majitevic (Ed): Surface and Colloid Science, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York-London-Sidney-Toronro 1969, pp1
13. Freud , B.B. and Harkins, W.D., J. Phys. Chem. Soc. 33(1929)8
14. Hartland, S. and Srinivasan, P.S. , J. Colloid Interface Sci. 49(1974)318
15. Harkins, W.D. and Brown, F.E., J. Amer. Chem. Soc. 41(1919)499
16. Wobser R., Manual de operación del equipo Lauda Drop Volume Tensiometer TVT 1. Segunda edición, 1993, Alemania.
17. Andreas J.M., Hauser E.A., Tucker W.B., J. Phys. Chem. 42, 1001 (1938).
18. Jennings H.Y., J. Colloid Interface Sci. 24, 233 (1967).
19. Ward A., Tordal L., Rec. Trav. Chim. 71, 396 (1952).
20. Worthington A. Proc. Roy. Soc. London 32, 362 (1881).

## Bibliografía

---

21. Thiessen D., Chione D., J. Colloid Interface Sci. 177, 658 (1996).
22. Hansen F., Rodsrud G., J. Colloid Interface Sci. 141, 1 (1991).
23. Hansen F., J Colloid Interface Sci. 160, 209 (1993).
24. Korosi G., Kovats E., J Chem. Eng. Data 26, 323 (1981)
25. T. Tate, Phil. Mag., 27, 176 (1864)
26. F. Bashfort and J.C. Adams, An Attempt to Test the Theories of Cappillary Action, University Press, Cambridge, England, 1883.
27. D.O. Niederhausser and F.E. Bartell, Report of Progress-Fundamental Research on the Occurrence and recovery of Petroleum, Publication of the American Petroleum Institute, The Lord Baltimore Press, Baltimore, 1950, p. 114.
28. S. Fordham, Proc. Roy. Soc. (London), A194, 1, (1948).
29. C. E. Stauffer, J. Phys. Chem., 69, 1933, (1965).
30. Korosi G., Kovats E., J. Chem. Eng. Data., 26, 323-332, (1981).
31. F. J. Garfias, Tesis Doctoral. Ph D, Birmingham University, 1948, England.

## Bibliografía

---

32. Sobol Zaslav Hector, Tesis Doctoral. El efecto de la difusión de aire, y el estructuramiento de la interfase en la tensión superficial del sistema Agua-Aire., UNAM, 1976.
33. Torre Aceves, Natalia Elvira de la, Modificación al método de Harkins y Brown para la determinación de tensión superficial. UNAM, 1969.
34. Garfias, F.J., Toral, M.T., Métodos de determinación de tensión superficial e interfacial, y su clasificación por la simetría de la intercara., Revista de la Sociedad Química de México, México, 1978.
35. Téllez Ortiz, Minerva Estela, Estudio de la difusión de etanol a través de la interfase agua-benceno. UNAM, 1970