

N-124  
251.



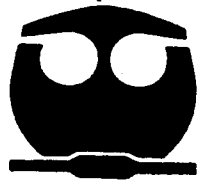
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**DETERMINACION DE LA TENSION INTERFACIAL  
CON EL TENSIOMETRO DE GOTA ROTATORIA**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A I  
PATRICIA VALDES RUIZ



México, D. F.

1992

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

## RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de la aplicabilidad del Tensiómetro de Gota Rotatoria Krüss SITE 04 en la determinación de tensiones interfaciales de líquidos con baja viscosidad entre 18 y 25°C. Los resultados indican que los valores experimentales tienen una alta precisión y errores relativos del 10% en el intervalo  $\Delta\gamma$  entre 0.3 y 10 mN/m y  $\Delta\rho$  entre 0.04 y 0.30 g/cm<sup>3</sup>. Estos errores se pueden atribuir a que el equipo no mide directamente la velocidad de rotación de la gota o burbuja que se requiere en el cálculo de la tensión. Como sistema estándar se propone la zona trifásica del sistema n-hexadecano - agua - 1-butanol a 23°C.

El equipo también se utilizó para obtener tensiones superficiales de fases líquidas poco viscosas entre 18 y 25°C. Se encontró que en el caso de fases líquidas acuosas el error es de 10%, mientras que para fases líquidas no acuosas el error es de 5% trabajando en los intervalos de  $\Delta\gamma$  entre 20 y 30 mN/m y  $\Delta\rho$  entre 0.66 y 1.00 g/cm<sup>3</sup>. Ambos errores se pueden atribuir también a la incertidumbre en la velocidad de rotación, sin embargo, para las fases líquidas acuosas, el incremento en el error se puede explicar por la presencia de impurezas en el agua.

Adicionalmente se incluye un procedimiento detallado que incluye la preparación de las muestras, el manejo y operación del equipo, recomendaciones en la técnica de medición y el cálculo de tensión, su precisión y confiabilidad.

## INDICE

	Página
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. TENSION SUPERFICIAL Y TENSION INTERFACIAL.	3
I.1 Historia de la capilaridad y la tensión superficial	3
I.2 Definición de tensión superficial y tensión interfacial	4
I.3 Valores de tensión superficial	7
I.4 Valores de tensión interfacial en sistemas binarios	10
I.5 Valores de tensión interfacial en sistemas ternarios	13
I.6 Valores de $\gamma$ en soluciones con tensoactivos	15
CAPITULO II. METODOS PARA DETERMINAR TENSION INTERFACIAL.	17
II.1 Ecuación de Young - Laplace	17
II.2 Métodos estáticos	18
II.3 Métodos semiestáticos	21
II.4 Métodos dinámicos	24
II.5 Confiabilidad de los métodos para medir $\gamma$	24
CAPITULO III. EL TENSIOMETRO DE GOTA ROTATORIA.	26
III.1 Fundamento del método	26
III.2 Revisión histórica del método	29

## INDICE (cont.)

	Página
<b>CAPITULO IV. PARTE EXPERIMENTAL.</b>	<b>54</b>
IV.1 Selección de sistemas	54
IV.2 Reactivos utilizados	55
IV.3 Preparación de las muestras	57
IV.4 Obtención de densidades	59
IV.5 Medición de tensiones superficiales e interfaciales con el Tensiómetro de gota rotatoria Krüss SITE 04	59
IV.5.1 Descripción del equipo	59
IV.5.2 Procedimiento de medición	63
IV.5.3 Cálculo de $\gamma$ y su incertidumbre	68
<b>CAPITULO V. RESULTADOS EXPERIMENTALES.</b>	<b>71</b>
V.1 Sistemas líquido - aire	71
V.2 Sistemas binarios con dos fases líquidas	75
V.3 Sistema ternario con dos fases líquidas	81
V.4 Sistema ternario con tres fases líquidas	85
V.5 Discusión final	87
<b>CAPITULO VI. CONCLUSIONES.</b>	<b>90</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	<b>93</b>

## INTRODUCCION

El método para obtener tensiones interfaciales y superficiales ( $\gamma$ ) por medición de los parámetros de una gota de líquido o burbuja de gas contenida en un líquido más pesado que rota a velocidad constante dentro de un tubo horizontal, fué sugerido desde el siglo XIX por Plateau. Posteriormente, en 1942 Vonnegut estableció un tratamiento matemático del problema y en 1967 Princen obtuvo por vez primera resultados experimentales utilizando este método. Desde entonces, se ha optimizado la técnica de medición y el diseño del tensiómetro de gota rotatoria, permitiendo medir  $\gamma$  en el intervalo de 70 a  $10^{-4}$  mN/m.

Uno de estos tensiómetros disponibles en el mercado, es el equipo Krüss SITE 04 que requiere pequeñas cantidades de muestra ( $1\text{cm}^3$ ), es fácil de operar, permite un control adecuado de la temperatura y se puede utilizar para la medición de tensiones interfaciales hasta de  $10^{-6}$  mN/m. Sin embargo, no existe un estudio detallado de sus alcances y limitaciones en la medición de  $\gamma$  (especialmente en el caso de tensiones superficiales) ni sobre la exactitud y reproducibilidad de las mediciones de  $\gamma$  con este equipo con respecto a las técnicas de mayor confiabilidad. Por ésto, no existen sistemas estándar en el método de gota rotatoria.

Este trabajo intenta establecer una metodología para la determinación de tensiones superficiales e interfaciales utilizando el SITE 04, que incluya una descripción detallada de la preparación de las muestras, del manejo y operación del equipo.

recomendaciones en la técnica de medición, el cálculo de  $\gamma$ , la precisión y la confiabilidad de los resultados experimentales, así como los alcances y limitaciones del método. En particular, se estudia la aplicabilidad del SITE para reproducir tensiones interfaciales en un amplio intervalo y para determinar tensiones superficiales de líquidos de baja viscosidad. Los valores obtenidos en este trabajo se comparan con los reportados en la literatura, obtenidos con otras técnicas. Las limitaciones que obstaculizaron este trabajo fueron la calidad del agua disponible y la poca existencia de los datos publicados en la literatura. Finalmente, se desea proponer sistemas estándar prácticos con un amplio intervalo de tensiones y de diferencia en densidad para el método de gota rotatoria.

Este trabajo se dividió en seis capítulos : en el primero se presenta una breve historia del fenómeno de capilaridad, la definición termodinámica de  $\gamma$  y valores típicos de esta propiedad en líquidos y sus mezclas; en el segundo se clasifican y muestran los métodos para determinar la tensión interfacial; en el tercero se describe el fundamento del método de gota rotatoria así como un desarrollo histórico del mismo; el cuarto capítulo contiene la metodología seguida en la preparación de las muestras y la medición de  $\gamma$  con el SITE 04, así como el cálculo de  $\gamma$  y de su incertidumbre; en el capítulo V se reportan y discuten los resultados obtenidos; y finalmente, en el capítulo VI, se presentan las conclusiones de este trabajo así como recomendaciones de proyectos futuros.

## CAPITULO I

### TENSION SUPERFICIAL Y TENSION INTERFACIAL

En este capítulo se presenta un resumen del fenómeno de capilaridad y del concepto de tensión superficial, se definen termodinámicamente los conceptos de tensión superficial e interfacial y se muestran valores comunes de estas propiedades en líquidos así como en soluciones con tensoactivos.

#### I.1 HISTORIA DE LA CAPILARIDAD Y LA TENSION SUPERFICIAL.

Los fenómenos de superficie han sido conocidos por la humanidad desde tiempos remotos. Por ejemplo, el fenómeno de capilaridad (la elevación o depresión de un líquido a través de un tubo capilar sumergido en el líquido) fué reportado por primera vez por el científico árabe Algacín en el siglo XIII que lo describió en su libro "Sobre la Balanza de la Sabiduría" (On the balance of Wisdom) <sup>(1)</sup>. Leonardo da Vinci (1452-1519) fué el segundo <sup>(2,3)</sup> en reportar este fenómeno. Newton (1642-1727) reconoció que las fuerzas de cohesión y adhesión que producen la capilaridad <sup>(3,4)</sup> tenían origen molecular. En el siglo XVII Hawksbee y Jurin <sup>(3)</sup> estudiaron la elevación de líquidos en tubos capilares de diferente diámetro en forma cuantitativa.

Con estos antecedentes, J. A. Segner en 1751 <sup>(3,5)</sup> reconoce la existencia de una tensión actuando en la superficie a la que llamó tensión superficial. Este concepto denota así la presencia de una "piel contráctil" en la superficie de un líquido.



Medio siglo después <sup>(2,3)</sup> Young y Laplace publican por separado una teoría del efecto de fuerzas cohesivas en la "piel contráctil" de la superficie de un líquido. Poisson y Gauss <sup>(2)</sup> extienden esta teoría. Gauss enuncia el principio "en el equilibrio, la energía potencial de un sistema es mínima" y publica una ecuación en forma diferencial. Bashforth & Adams prueban con éxito dicha ecuación en 1892 <sup>(3)</sup>.

La existencia de fuerzas de atracción físicas entre moléculas fué probada por Van der Waals y su relación con la tensión superficial fué tratada extensivamente por Rayleigh <sup>(3)</sup>.

Con el tratamiento termodinámico de Gibbs en el siglo XX <sup>(3)</sup>, se establecen rigurosamente las relaciones cualitativas y cuantitativas entre la energía de la formación de superficies y las propiedades intensivas de los líquidos.

## I.2 DEFINICION DE TENSION SUPERFICIAL Y TENSION INTERFACIAL.

Si se tienen dos fases en contacto la superficie que los divide se conoce como la interfase, así pues, una interfase es el límite entre dos fases, su zona de transición. En el caso de líquidos la tensión superficial se asocia a una interfase líquido - vapor y la tensión interfacial a una interfase líquido - líquido. Para definir ambas utilizamos la ecuación básica de la termodinámica aplicada a interfases <sup>(6,7)</sup> :

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

donde A es el área superficial.

La tensión superficial o interfacial  $\gamma$  se define como la derivada parcial de la energía libre respecto al área superficial a temperatura, presión y número de moles constante :

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_i} \quad (2)$$

es decir, es la energía que se le debe dar al sistema para aumentar en una unidad su interfase a T, P y  $n_i$  constantes. Para ejemplificar este concepto se tiene el siguiente experimento <sup>(8)</sup>: un tubo de ensayo parcialmente lleno con un líquido, a temperatura ambiente, presión atmosférica y sellado, en posición vertical (fig 1a), tiene un área superficial proporcional al diámetro del tubo (A1). Si se coloca en posición horizontal (fig 1b), el área superficial del líquido aumenta (A2), de manera que medir la variación en energía que se observa por este cambio de área es medir la tensión superficial.

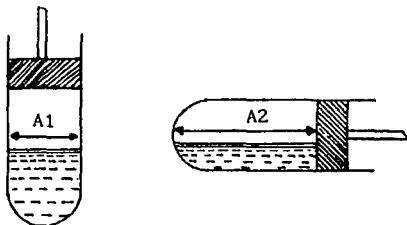


FIGURA 1. LA TENSION SUPERFICIAL ES LA ENERGIA NECESARIA PARA AUMENTAR EL AREA SUPERFICIAL (A1 → A2) A TEMPERATURA, PRESION Y NUMERO DE MOLES CONSTANTE (8).

El análisis dimensional de la ec. 1 indica que la tensión superficial tiene unidades de energía/área, así, en el sistema m.k.s. la unidad será  $\text{Joule/m}^2$  y en el sistema c.g.s.  $\text{erg/cm}^2$ .

Como el trabajo es una forma de energía y su definición más sencilla es fuerza por distancia, la tensión superficial puede redefinirse como la fuerza que aplicada una unidad de distancia produce una unidad de área superficial. Un experimento para mostrar esto consiste de una película de jabón sujeta a un bastidor rectangular de alambre, con un lado móvil (fig 2), donde la fuerza  $f$  necesaria para aumentar en una unidad la superficie al recorrer una unidad de distancia, es de dos veces la tensión superficial pues la película tiene dos lados. En estas condiciones, el análisis dimensional de  $\gamma$  es fuerza x distancia/área y sus unidades en el sistema c.g.s. son dina  $\text{cm/cm}^2$ , es decir dina/cm, cantidades comunes con que se expresa la tensión superficial y que son iguales a  $\text{erg/cm}^2$ . En el sistema m.k.s. las unidades de  $\gamma$  son Newton  $\text{m/m}^2$  ó  $\text{N/m}$ , mismas que recomienda el sistema internacional (SI) e idénticas a  $\text{Joule/m}^2$  (9).



FIGURA 2. LA TENSION SUPERFICIAL ES LA MITAD DE LA FUERZA NECESARIA QUE, APLICADA UNA UNIDAD DE DISTANCIA SOBRE UNA PELICULA JABONOSA, PRODUCE UNA UNIDAD DE AREA SUPERFICIAL (10).

Microscópicamente, los fenómenos de tensión superficial e interfacial se explican en términos de las fuerzas de atracción entre moléculas. Las moléculas localizadas en el bulto de un líquido están, en promedio, sujetas a fuerzas de atracción iguales en todas direcciones, mientras que aquellas localizadas en una interfase aire-líquido (fig 3a) o líquido-líquido (fig 3b) experimentan fuerzas de atracción desbalanceadas resultando en un tirón neto hacia el bulto. Las moléculas tenderán a ir de la superficie hacia el interior del líquido. Por esta razón las gotas de líquido y las burbujas de gas tienden a adoptar una forma esférica, que es el estado de mínima energía.

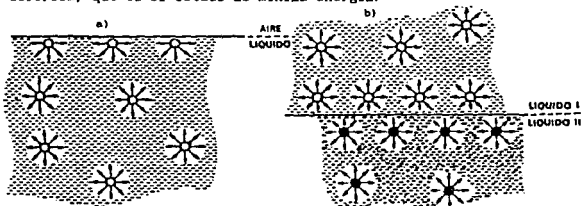


FIGURA 3. LAS FUERZAS ATRACTIVAS ENTRE MOLECULAS EN EL INTERIOR DE UN LIQUIDO Y LA SUPERFICIE (a), Y EN LA INTERFASE DE UN PAR DE LIQUIDOS (b) (11).

### 1.3 VALORES DE TENSION SUPERFICIAL.

La magnitud de la tensión superficial de un líquido depende principalmente <sup>(12)</sup>, de la diferencia entre la temperatura a la que se encuentra y su temperatura crítica, puesto que en ésta las fases líquida y gaseosa son idénticas y así la tensión superficial desaparece. Este comportamiento se observa en la Tabla I.

TABLA I  
 TENSION SUPERFICIAL A 20°C <sup>(13)</sup>, VARIACION DE  $\gamma$  CON TEMPERATURA  
 (14, 9\*) Y TEMPERATURA CRITICA DE LIQUIDOS PUROS (12, 15\*)

	$\gamma$ (mN/m)	$\delta\gamma/\delta T$ (mN/m K)	T <sub>c</sub> (°C)
Agua	72.58	- 0.152 <sup>+</sup>	372.4
Glicerol	63.3	-----	---
Formamida	58.35	- 0.0845	472 <sup>*</sup>
1,1,2,2-Tetrabromoetano	49.44	-----	---
Etilénglicol	46.49	- 0.0889	517
Bromobenceno	36.34	- 0.1158	397
1,1,2,2-Tetracloroetano	36.04	-----	388 <sup>*</sup>
Dioxano	34.45	- 0.1331	314
Biciclohexil	32.68 (20.5°C)	-----	---
2,5,8-Trioxanonano	29.5 (25°C)	- 0.1037	---
Acetonitrilo	29.1	- 0.1252	---
Benceno	28.88	- 0.1290	288.94
Tolueno	28.53	- 0.1181	318.57
Cloruro de metileno	28.12	- 0.1309	237
Cloroformo	27.16	- 0.135 <sup>+</sup>	263.4
Tetracloruro de carbono	26.75	- 0.1276	283.15
Ciclohexano	24.98	- 0.1195	280
n-Dodecano	24.91 (25°C)	- 0.0894	385.1
1-Propanol	23.70	-----	263.56
n-Decano	23.37	- 0.0918	344.4
Metanol	22.55	- 0.0786	239.43
Ciclopentano	22.42	-----	238.6
Etanol	22.32	- 0.0823	243.1
2-Propanol	21.79 (15°C)	-----	235.17
n-Octano	21.14	- 0.096 <sup>+</sup>	295.54
2,2,4-Trimetilpentano	18.77	-----	270.60
n-Hexano	17.91 (25°C)	- 0.105 <sup>+</sup>	234.15
Eter etílico	17.06	- 0.116 <sup>+</sup>	193.55
n-Pentano	15.48 (25°C)	-----	196.34

En la familia de los alcanos lineales, el comportamiento de  $\gamma$  con su punto crítico es muy claro: conforme aumenta el número de carbonos de la cadena, aumenta la temperatura crítica y por tanto aumentan los valores de  $\gamma$ . Comparando hidrocarburos cíclicos, por ejemplo ciclohexano y ciclopentano la tendencia continúa, así como entre bromobenceno y benceno y entre 1-propanol, etanol y 2-propanol. De especial interés son los compuestos de la tabla I que tienen un alto valor de  $\gamma$ , como el agua y los polialcoholes los cuales forman puentes de hidrógeno. Sin embargo no existe una tendencia definitiva que relacione la tensión superficial con la presencia de puentes de hidrógeno <sup>(16)</sup>.

La tensión superficial de la mayoría de los líquidos puros disminuye con el incremento de la temperatura en una relación casi lineal de pendiente  $\delta\gamma/\delta T$  pequeña (ver Tabla I). Esta pendiente  $\delta\gamma/\delta T$  disminuye al aproximarse a la  $T_c$  hasta que en sus cercanías se torna exponencial como lo muestra la figura 4 <sup>(17)</sup>.

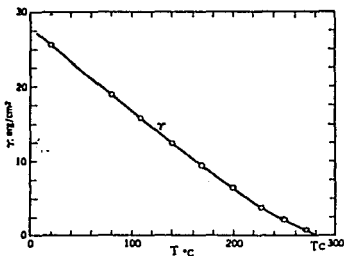


FIGURA 4. VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL CON LA TEMPERATURA PARA EL TETRACLORURO DE CARBONO (17).

#### 1.4 VALORES DE TENSION INTERFACIAL EN SISTEMAS BINARIOS.

Los valores de tensión interfacial en sistemas binarios de líquidos parcialmente solubles a P constante, dependen de la distancia de la solución a su temperatura crítica de solubilidad (TCS) o, en otras palabras, de la miscibilidad de los líquidos. Esto supone la existencia de un estado de equilibrio donde los líquidos están mutuamente saturados. Así, la tensión interfacial de dos líquidos puros parcialmente solubles, puestos en contacto, varía rápidamente con el tiempo del proceso de mutua saturación. Para obtener valores de tensión interfacial estables, se debe alcanzar antes la saturación, es decir el equilibrio<sup>(12)</sup>. En la tabla II se reportan los valores de las tensiones superficiales de las fases mutuamente saturadas así como la tensión interfacial en sistemas agua - compuestos orgánicos<sup>(18)</sup>. Se observa que las tensiones superficiales de las fases saturadas son diferentes con respecto a las de los componentes puros (Tabla I).

Liq. Orgánico y Fase Acuosa	γ Fase Acuosa	γ Fase Orgánica	γ Interfacial	T(°C)
CCl <sub>4</sub>	70.2	26.7	43.8	17
Benceno	63.2	28.8	34.4	19
Cloroformo	59.8	26.4	33.4	18
Nitrobenceno	67.9	43.2	24.7	18
Eter etílico	28.1	17.5	10.6	18
1-Pentanol	26.3	21.5	4.8	18

Así, la magnitud de la tensión interfacial de un sistema binario con solubilidad parcial es, en principio, una función de su miscibilidad relativa como se corrobora en la tabla III.

TABLA III

TENSIONES INTERFACIALES AGUA - LIQUIDO ORGANICO A 20°C (19 y 20+)

% PESO a 20 y 25 C° (13)

LIQUIDO A	$\gamma$ (mN/m)	$\delta\gamma/\delta T$ (mN/m K)	% A en agua	% agua en A
n-Hexadecano	52.6		-----	-----
n-Tetradecano	52.2		-----	-----
n-Dodecano	51.8 <sup>+</sup>	- 0.0858	-----	65 ppm
n-Decano	51.2	- 0.0868	-----	72 ppm
n-Octano	50.8	- 0.0889	$66 \times 10^{-6}$	0.0095
n-Heptano	50.2		0.00029	0.0091
n-Hexano	49.7 <sup>+</sup>	- 0.0916	0.00095	0.0111
Ciclohexano	50.2	- 0.0925	0.0055	0.010
CCl <sub>4</sub>	45.0		0.077	0.010
Bromobenceno	36.5		0.0446	0.0424
Tolueno	36.1		0.0515	0.0334
Benceno	35.0	- 0.0590	0.1780	0.063
Cloroformo	31.6		0.815	0.072 <sup>2,3</sup>
Cloruro de metileno	28.3		1.30	0.198
Nitrobenceno	25.7		0.19	0.24
Eter etilico	10.7		6.04	1.468
n-Octanol	8.5		0.0538	-----
n-Hexanol	6.8		7.42	0.706
Anilina	5.8		3.38	4.76
n-Pentanol	4.4		2.19	7.46
Ciclohexanol	3.9		3.75 <sup>24,6</sup>	11.78
Isobutanol	2.0		10.0	16.9
n-Butanol	1.8		7.45	20.5



El efecto de la temperatura sobre la tensión interfacial es determinado principalmente por el signo y magnitud del coeficiente de temperatura de miscibilidad de los líquidos en contacto, <sup>(12)</sup>. Así, en sistemas donde la solubilidad aumenta ligeramente con la temperatura  $\delta\gamma/\delta T$  es positiva y relativamente grande, como en los sistemas alcano - agua (ver Tabla III). Cuando el incremento de la solubilidad con la temperatura es mayor, como en el caso del sistema benceno - agua, el coeficiente es positivo y menor que en el caso anterior. La magnitud y signo de  $\delta\gamma/\delta T$  de sistemas en la cercanía de su TCS se ilustra con los sistemas agua - ácido isobutírico (I), que exhibe una TCS superior de 26.73 °C, <sup>(22)</sup> y agua - éter dietílico del dietilenglicol (II), que presenta una TCS inferior de 26.37 °C, <sup>(23)</sup>. Dos grados distante de la TCS,  $\delta\gamma/\delta T = - 0.0133$  para (I) <sup>(21)</sup> y  $+ 0.025$  para (II) <sup>(23)</sup>.

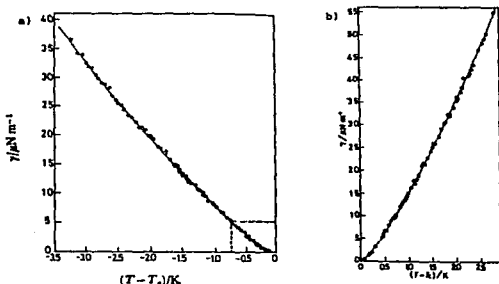


FIGURA 5. TENSION INTERFACIAL EN FUNCION DE LA CERCANIA A LA TEMPERATURA CRITICA  $T_c$  PARA LOS SISTEMAS AGUA - ACIDO ISOBUTIRICO (a) <sup>(22)</sup> Y AGUA - ETER DIETILICO DEL DIETILEN GLICOL (b) <sup>(23)</sup>.

### 1.5 VALORES DE TENSION INTERFACIAL EN SISTEMAS TERNARIOS.

Los sistemas ternarios a T y P constantes más interesantes para observar el comportamiento de la tensión interfacial son los del tipo I y III (figura 6) <sup>(24)</sup>. En los del tipo I, dos líquidos de miscibilidad parcial son solubilizados por un tercer componente y las fases en coexistencia se relacionan por medio de líneas de unión. La última de éstas se conoce como punto de pliegue.

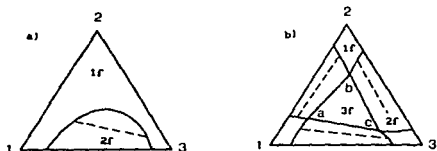


FIGURA 6. DIAGRAMAS TERNARIOS DE COMPONENTES LIQUIDOS TIPO I (a) Y TIPO III (b) DONDE SE MUESTRAN LAS ZONAS DE UNA FASE (1f), DOS FASES (2f) Y TRES FASES (3f) (24).

En los diagramas del tipo III, los tres líquidos son parcialmente solubles entre sí de manera que la unión de las tres zonas de dos fases generan un triángulo donde coexisten tres fases líquidas de composición fija.

Los valores de tensión interfacial en sistemas ternarios del tipo I dependen de la distancia del sistema a su punto de pliegue (donde la interfase desaparece y las dos fases en coexistencia se hacen idénticas). Esto se ejemplifica <sup>(25)</sup> con el sistema n-hexano - agua - etanol a 20 °C (figura 7) donde, la tensión interfacial

entre agua - n-hexano varía desde 49.75 mN/m en la base del triángulo hasta 0.096 mN/m en las cercanías del punto de pliegue.

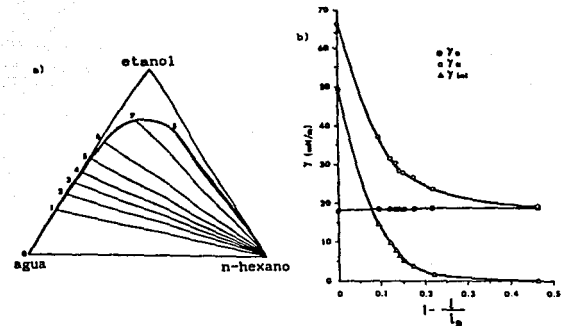


FIGURA 7. DIAGRAMA TERNARIO DEL SISTEMA n-HEXANO - AGUA - ETANOL A 20° C (a) Y TENSIONES INTERFACIAL Y SUPERFICIALES DE LAS FASES EN COEXISTENCIA AL ACERCARSE AL PUNTO DE PLIEGUE (b) (25).

En sistemas ternarios del tipo III, las tensiones interfaciales en la zona de tres fases son independientes de la composición de cada componente ya que en esta zona, todo sistema segrega en tres fases de composiciones constantes dadas por los vértices del triángulo. Este comportamiento se ilustra <sup>(26)</sup> con el sistema n-hexadecano - agua - n-butanol que, aunque no es del tipo III, exhibe una amplia zona de tres fases líquidas a 23°C (figura 8). En este sistema, las tensiones interfaciales de las fases superior (rica en n-hexadecano) - inferior (rica en agua), media (rica en n-butanol) - inferior y superior - media a 23°C son

independientes de la cantidad de n-butanol añadida y tienen valores correspondientes de 2.39, 2.12 y 0.287 mN/m <sup>(26)</sup>.

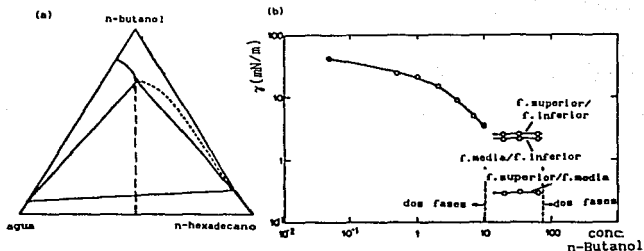


FIGURA 8. DIAGRAMA TERNARIO DEL SISTEMA n-HEXADECANO - AGUA - n-BUTANOL A 23° C QUE MUESTRA UNA ANPLIA ZONA DE TRES FASES (a) Y TENSIONES INTERFACIALES EN LA TRAYECTORIA SEÑALADA EN (a) (b) (26).

#### 1.6 VALORES DE $\gamma$ EN SOLUCIONES CON TENSOACTIVOS.

Un tensoactivo es una sustancia que, cuando se encuentra presente a baja concentración en un sistema, tiene la propiedad de adsorberse sobre las superficies o interfases y alterar en forma marcada la energía libre de tales regiones <sup>(27)</sup>. Esto se debe a su estructura anfifílica, es decir, tienen un grupo con muy poca afinidad por el solvente (grupo hidrófóbico) y un grupo con una fuerte atracción por él (grupo hidrófilico).

En soluciones acuosas de tensoactivos, la estructura anfifílica de éstos provoca no solo que el tensoactivo se acumule en la superficie y reduzca la tensión superficial en función de la concentración (fig. 9a) sino que también se oriente con su porción

hidrofílica hacia la fase acuosa y la parte hidrofóbica fuera de ella. En el caso de dos líquidos parcialmente solubles como agua y un alcano, al añadir un tensoactivo éste se distribuye en las dos fases y en la interfase según las características de cada una, reduciendo la tensión interfacial (fig 9b).

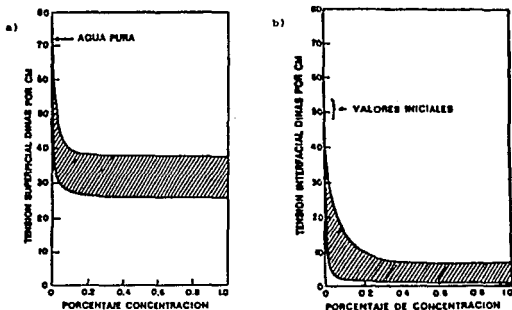


FIGURA 9. INTERVALO DE TENSIONES SUPERFICIALES EN SOLUCIONES ACUOSAS (a) E INTERVALO DE TENSIONES INTERFACIALES EN MEZCLAS AGUA - ALCANO (b) ENCONTRADO PARA LA MAYOR PARTE DE TENSOACTIVOS (11).

## CAPITULO II

### METODOS PARA DETERMINAR TENSION INTERFACIAL.

En este capítulo se presenta la ecuación de Young-Laplace y se describen los métodos más utilizados para determinar la tensión interfacial. Estos métodos, también utilizados para medir la tensión superficial, se clasifican en estáticos, semiestáticos y dinámicos <sup>(1)</sup>.

#### II.1 ECUACION DE YOUNG-LAPLACE <sup>(20)</sup>.

El conocimiento de la forma de las interfases es útil en un gran número de problemas en la fisicoquímica de superficies, en particular en la medición de tensión superficial e interfacial. La ecuación básica que permite calcular la forma al equilibrio de cualquier interfase entre dos fluidos en cualquier campo fué desarrollada por Young y Laplace en 1805 <sup>(17)</sup>; ésta, es una ecuación diferencial de segundo orden que se ha resuelto analíticamente en muy pocos casos. Una versión simplificada que se aplica en ausencia de campos es:

$$\Delta P = \gamma ( 1/r_1 + 1/r_2 ) \quad (3)$$

en la cual, la diferencia de presiones  $\Delta P$  a través de una superficie o interfase curva es función de los radios de curvatura  $r_1$  y  $r_2$  de la misma y de su tensión superficial o interfacial  $\gamma$ .

Esta ecuación es el punto de partida para la elaboración de numerosos métodos para medir  $\gamma$ .

## II.2 METODOS ESTATICOS.

### METODO DEL ASCENSO CAPILAR <sup>(1,12,17)</sup>.

Este método es de los más precisos y utilizados. Cuando un tubo capilar está inmerso parcialmente dentro de un líquido que lo moja, el líquido asciende a una altura inversamente proporcional al radio  $r$  del capilar. El peso de la columna de líquido elevado sobre la superficie plana ( presión hidrostática =  $\Delta \rho g h$  donde  $\Delta \rho$  es la diferencia de densidades entre las dos fases en contacto,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $h$  es la altura ) se equilibra con la diferencia de presión  $\Delta P$  en el menisco cóncavo. Si el menisco es semiesférico y si se considera el ángulo de contacto  $\theta$  entre el menisco y el capilar, la ecuación 3 queda :

$$\gamma = \Delta \rho g h r / 2 \cos \theta \quad (4)$$

En la figura 10a se muestra el esquema ilustrativo del método utilizando un capilar inmerso entre dos fases líquidas ( $L_1$  y  $L_2$ ). Es mejor utilizar dos o tres capilares de diferente diámetro <sup>(29)</sup> como se muestra en la figura 10b y aplicar la ecuación:

$$\gamma = ( h_2 - h_1 ) \Delta \rho g r_1 r_2 / ( 2 \cos \theta ( r_2 - r_1 ) ) \quad (5)$$

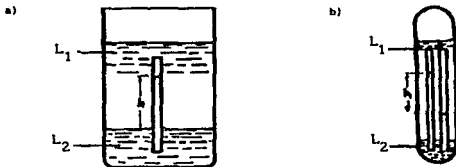


FIGURA 10. DETERMINACION DE LA TENSION INTERFACIAL UTILIZANDO UNO (a) Y DOS CAPILARES (b) (1).

## MÉTODOS BASADOS EN LA FORMA DE UNA GOTA <sup>(1.17)</sup>

La forma esférica de pequeñas gotas proviene de fuerzas interfaciales dependientes del área. La distorsión de esta forma esférica se debe principalmente a efectos gravitacionales. Así, se pueden determinar la tensión interfacial con medidas de la forma de una gota cuando los efectos interfaciales y gravitacionales son comparables.

El procedimiento general consiste en formar una gota de la fase más densa (L2) dentro de la fase líquida menos densa (L1) y posteriormente tomar medidas de sus dimensiones. La figura 11 muestra esquemas de los métodos de gota pendiente (fig. 11a) y gota en reposo (fig 11b).

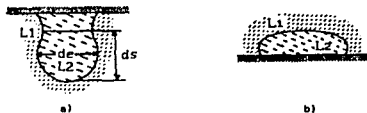


FIGURA 11. MÉTODOS BASADOS EN LA FORMA DE UNA GOTA: GOTA PENDIENTE (a) Y GOTA EN REPOSO (b) (17).

El método de gota pendiente es muy práctico, preciso y utilizado: una gota colgada de un tubo se deforma conforme crece dentro de la fase menos densa (fig 11a). Esta gota se fotografía y de su impresión se obtienen medidas relativas a su forma. Para determinar  $\gamma$  se mide el diámetro máximo  $d$  y el diámetro secundario  $d_s$  (medido a una distancia  $d$  del ápice). Con estos



parámetros se calcula <sup>(17)</sup> el parámetro de forma H el cual se emplea en la siguiente fórmula para calcular  $\gamma$  :

$$\gamma = \Delta\rho g d c^2 / H \quad (6)$$

En el método de gota en reposo, cuando las gotas son muy largas, la tensión interfacial se calcula con :

$$\gamma = \Delta\rho g h^2 / 2 \quad (7)$$

donde h es la distancia del ápice al plano ecuatorial (fig. 11b).

#### METODO DE DISPERSION LUMINOSA <sup>(30,31)</sup>.

Este método se basa en las propiedades de refracción y reflexión de un haz luminoso sobre una interfase líquida. Toda superficie presenta una rugosidad función de las propiedades de bulto y superficie del sistema, entre éstas, la tensión y la viscosidad interfaciales. Con éste método, se pueden medir tensiones interfaciales muy bajas (menores a  $10^{-3}$  dinas/cm <sup>(31)</sup>), ya que la utilización de un haz luminoso coherente (Laser) permite estudiar la relajación de la onda superficial al medir el espectro de potencia de la onda dispersada como lo indica la figura 12.



FIGURA 12. ESQUEMA DEL METODO DE DISPERSION LUMINOSA PARA MEDIR TENSIONES INTERFACIALES MUY BAJAS (31).

### II.3 METODOS SEMIESTATICOS.

#### METODO DEL PESO O VOLUMEN DE UNA GOTTA <sup>(29)</sup>.

Uno de los métodos mas sencillos para determinar la tensión interfacial es mediante la medición del peso o volumen de una gota, de la fase líquida de mayor densidad (L2), que cae lentamente de la punta de un tubo capilar vertical inmerso en el líquido de menor densidad (L1) como lo indica la figura 13.

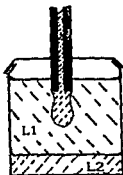


FIGURA 13. METODO DE PESO O VOLUMEN DE UNA GOTTA PARA DETERMINAR TENSIONES INTERFAZIALES (17).

El peso de una gota necesario para desprenderse del tubo capilar ( $mg$ ), es igual al producto del perímetro del capilar ( $2\pi r$ ), la tensión interfacial ( $\gamma$ ) y un factor de corrección ( $f$ ), función del radio del capilar ( $r$ ), el peso ( $mg$ ) y el volumen ( $V$ ) de la gota al considerar que sólo cae una porción de ésta.

Al substituir la masa de la gota  $m = V \rho(\text{efectiva}) = V \Delta \rho$  :

$$\gamma = mg / (2\pi r f) = V \Delta \rho g / (2\pi r f) \quad (8)$$

Aunque este método se ha utilizado ampliamente, su uso correcto requiere de su estandarización con sistemas cuya tensión ha sido determinada por métodos mas precisos.

#### MÉTODOS BASADOS EN LA RUPTURA DE LA INTERFACE <sup>(17)</sup>.

La tensión interfacial puede determinarse al medir la fuerza necesaria para desprender objetos con diversas formas de una interfase líquida. Conforme el objeto se desprende, normalmente lleva consigo un pequeño volumen de la fase inferior que depende de la forma del objeto, de la tensión interfacial y de la diferencia de densidades de las fases. Dentro de estos métodos el más utilizado es el método del anillo que consiste en medir la fuerza necesaria para desprender un anillo circular de alambre de la interfase de dos líquidos (figura 14). La fuerza de desprendimiento (P) es igual al producto de la tensión interfacial ( $\gamma$ ) y dos veces el perímetro medio del anillo ( $4\pi R$ ) dado que el menisco de la interfase se rompe en ambos lados del anillo, entonces  $\gamma$  se calcula de :

$$\gamma = P / (4\pi r f) \quad (9)$$

donde  $f$  es un factor de corrección que toma en cuenta la cantidad de fase inferior  $L_2$  que se queda adherida al anillo y es función del volumen de  $L_2$  levantado, del radio medio del anillo ( $R$ ) y del radio del alambre ( $r$ ) <sup>(17)</sup>.

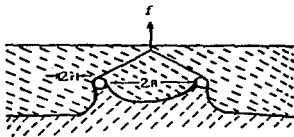


FIGURA 14. MÉTODO DEL ANILLO PARA LA DETERMINACION DE LA TENSIÓN INTERFACIAL <sup>(17)</sup>.

METODO DE PRESION MAXIMA EN UNA GOTA <sup>(1,17)</sup>.

De la ecuación de Young y Laplace (ec. 3), la tensión interfacial  $\gamma$  puede determinarse midiendo la presión necesaria  $\Delta P$  para introducir por un capilar una gota de una fase líquida en otra. La presión es máxima ( $\Delta P_{max}$ ) cuando la gota es hemisférica. En esta situación el radio de la gota es el del capilar ( $r$ ) y la ec. 3 queda  $\Delta P_{max} = 2\gamma/r$ . Dado que el capilar está inmerso en las dos fases líquidas, la presión ejercida debe vencer una presión hidrostática también, entonces  $\gamma$  se calcula de :

$$\Delta P_{max} = 2\gamma/r + P_{hidrostatica} \quad (10)$$

Este método consiste en determinar la presión máxima necesaria para empujar una gota de una fase líquida ligera ( $L_1$ ) a través de un tubo capilar calibrado y sumergido en la fase líquida pesada ( $L_2$ ) (figura 15a) o para empujar la fase  $L_2$  dentro de la fase  $L_1$  a través de un tubo vertical (figura 15b).

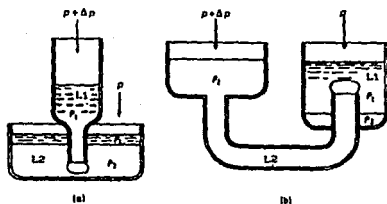


FIGURA 15. METODO DE PRESION MAXIMA EN UNA GOTA PARA MEDIR  $\gamma$  CUANDO SE INTRODUCE LA FASE LIGERA  $L_1$  EN LA FASE PESADA  $L_2$  (a) Y CUANDO SE INTRODUCE  $L_2$  EN  $L_1$  (b) (1).

#### II.4 METODOS DINAMICOS.

Los métodos dinámicos estudian los efectos de envejecimiento y relajación en superficies a tiempos muy cortos. Desafortunadamente se aplican raramente para la medición de la tensión interfacial. Entre éstos se encuentran <sup>(1)</sup> el método de las ondas capilares, el método del chorro oscilante y el método de las gotas oscilantes. Cuando el tiempo requerido para alcanzar la tensión interfacial de equilibrio (y estática) es relativamente largo, la tensión en función del tiempo (tensión dinámica), puede medirse con el método de gota pendiente.

#### II.5 CONFIABILIDAD DE LOS METODOS PARA MEDIR $\gamma$ .

El método del ascenso capilar es el más preciso y confiable para determinar tensión superficial. En el caso de la tensión interfacial presenta dificultades experimentales, sin embargo se ha utilizado con éxito en la medición de valores muy pequeños, entre 1 y 0.01 dinas/cm <sup>(32)</sup>.

El método de gota pendiente es, tal vez, el método más preciso y confiable para el caso de tensiones interfaciales. Se ha utilizado para determinar valores en el intervalo 55 - 0.001 dinas/cm <sup>(21,23,33)</sup>.

El método de dispersión luminosa se utiliza principalmente para medir tensiones interfaciales ultrabajas, entre 0.1 y 0.0001 dinas/cm, como las presentes en las microemulsiones <sup>(34)</sup>.

El método del peso de una gota no es considerado lo suficientemente confiable para la medición de ambas  $\gamma$  <sup>(1)</sup>.

El método del anillo para determinar tensiones interfaciales no es perfecto pues requiere de conocer el ángulo de contacto <sup>(1)</sup>, sin embargo, es el método experimental mas sencillo, puede utilizarse en el intervalo 55 - 1 dinas/cm y cuenta con una precisión de 0.1 dina/cm.

El método de presión máxima de una gota es uno de los mejores y mas precisos para la determinación de ambas  $\gamma$  <sup>(1)</sup>.

### CAPITULO III

#### EL TENSIOMETRO DE GOTA ROTATORIA.

En el presente capítulo se presenta el método de la gota rotatoria para la determinación de tensión interfacial. En él se incluye una explicación del fundamento del método y una revisión de los artículos que se han publicado referentes al mismo en donde se analiza el equipo utilizado, la técnica experimental, los sistemas estudiados y los resultados obtenidos así como la confiabilidad y reproducibilidad de este método.

##### III.1 FUNDAMENTO DEL METODO <sup>(17,35)</sup>.

En 1942, Bernard Vonnegut reporta un nuevo método para la medición de tensiones superficiales e interfaciales <sup>(35)</sup>. El consideró el caso de una burbuja de gas inerte o de una gota de fase líquida A suspendida en una fase líquida B. Si la densidad de A es menor que la densidad de B, al rotar ambos alrededor del eje horizontal (figura 16a), la fase A se desplaza hacia el centro del sistema, debido a la fuerza centrífuga, formando una gota o burbuja que adopta una posición de equilibrio en el eje de rotación. Conforme aumenta la velocidad de rotación ( $\omega$ ), la gota o burbuja se elonga a lo largo del eje de revolución ya que la fuerza centrífuga que va en aumento se opone al efecto minimizador del área de la tensión interfacial. La gota o burbuja se deforma entonces de una esfera a un elipsoide prolato de radio  $r_0$ . A velocidades de rotación suficientemente altas, la gota o burbuja

adopta la forma de un cilindro circular angosto con terminaciones redondeadas (figura 16b).

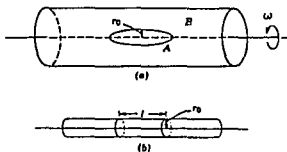


FIGURA 16. FLUIDO A DE MENOR DENSIDAD SUSPENDIDO EN FASE LIQUIDA B ROTANDO AMBOS A UNA VELOCIDAD  $\omega$  (a). CUANDO  $\omega$  ES SUFICIENTEMENTE ALTA A ADOPTA LA FORMA DE UN CILINDRO CIRCULAR (b) (17).

Si no existiera tensión superficial y se utilizara un contenedor largo, la gota o burbuja rotante continuaría elongándose indefinidamente hasta ser infinitesimalmente angosta. Como existe tensión interfacial, la elongación de la gota o burbuja bajo la influencia de la fuerza centrífuga continúa hasta que ambas fuerzas, centrífuga e interfacial, se balancean.

Una solución matemática general para la forma de una gota o burbuja es compleja, pero, si los efectos de la fuerza de gravedad son despreciados y la longitud de la gota o burbuja es mucho mayor comparado con el radio, el tratamiento se simplifica. En este caso, la forma de una gota o burbuja puede aproximarse a un cilindro con terminaciones semiesféricas (figura 17). La expresión que relaciona la tensión interfacial ( $\gamma$ ), la velocidad angular ( $\omega$ ), la forma de la gota o burbuja y la diferencia de densidades



de las dos fases ( $\Delta\rho$ ) puede ser derivada de varias formas. Probablemente el método más simple sea el obtener una expresión para la energía total de la gota o burbuja y resolverla para la forma de equilibrio en la cual la energía total es mínima.

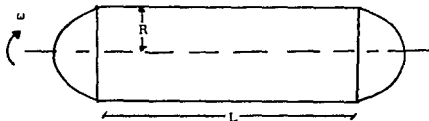


FIGURA 17. GOTA O BURBUJA CILINDRICA CONSIDERADA EN EL TRATAMIENTO MATEMATICO (35).

Considerando que la gota o burbuja es un cilindro de radio  $R$ , longitud  $L$ , con terminaciones semiesféricas y volumen constante  $V$ , la energía superficial  $E_s = \gamma$  (Area) =  $\gamma (2\pi RL + 4\pi R^2)$ . La energía de rotación  $E_r$  se obtiene al integrar el producto de cada elemento de volumen y la diferencia de presión  $\Delta P$  en la interfase. La  $\Delta P$  causada por rotación es  $\Delta P = \omega^2 y^2 \Delta\rho / 2$ , donde  $y$  es la variable de integración cuyo cero es el eje de rotación. Así :

$$E_r = \int p \delta V = \Delta\rho\omega^2/2 \int_0^R y^2 (2\pi Ly + 4\pi y (R^2 - y^2)^{1/2}) \delta y \quad (11)$$

Resolviendo la integral, se obtiene :

$$E_r = \Delta\rho\omega^2 LR^4 \pi/4 + \Delta\rho\omega^2 R^5 4\pi/15 \quad (12)$$

La energía total de la gota o burbuja es entonces :

$$E = E_r + E_s = \Delta\rho\omega^2 LR^4 \pi/4 + \Delta\rho\omega^2 R^5 4\pi/15 + \gamma(2\pi RL + 4\pi R^2) \quad (13)$$

Expresando la longitud en términos del radio y volumen, diferenciando con respecto a R a volumen constante, e igualando a cero para la condición en que la energía es mínima, se obtiene :

$$\delta E / \delta R = 8/3 (\pi R \gamma) - 2 V \gamma / R^2 - \pi/3 (\Delta \rho \omega^2 R^4) + \Delta \rho \omega^2 V R \quad (14)$$

Substituyendo por V y resolviendo para  $\gamma$  :

$$\gamma = \Delta \rho \omega^2 R^3 / 4 ( 1 + 2R / 3L ) \quad (15)$$

De esta ecuación es evidente a medida que la longitud de la gota o burbuja L se hace mayor en relación a su radio R, la tensión interfacial está dada por :

$$\gamma = \Delta \rho \omega^2 R^3 / 4 \quad (16)$$

Esta igualdad se conoce como la ecuación de Vonnegut e implica que la tensión interfacial puede determinarse si se conoce la diferencia de densidades de las fases en contacto, la velocidad de rotación del sistema y el radio de la gota o burbuja de la fase ligera cuando ésta tiene una forma cilíndrica circular.

### III.2 REVISION HISTORICA DEL METODO.

El método para obtener tensiones interfaciales y superficiales via la medición de la forma de una gota de líquido o burbuja de gas en un líquido más pesado contenido en un tubo horizontal rotando a velocidad constante, fué sugerido inicialmente por los experimentos de Plateau. Beer en 1855, y Lord Rayleigh en 1914, consideraron el problema de la forma de la gota con algún detalle <sup>(36)</sup>.

No fué sino hasta 1942 cuando Vonnegut aplicó en forma experimental los resultados del tratamiento matemático de este método. El trabajó con velocidades de rotación máximas de 3000 rpm y observó que para cada velocidad de rotación, la burbuja adopta una forma de equilibrio que es estable y característica de cada velocidad como lo indica la figura 18, donde se muestran burbujas de aire en una solución viscosa de glucosa rotando a velocidades sucesivamente mayores. En esta figura se pueden observar dos burbujas grandes que, conforme se incrementa la velocidad, se elongan y llegan a ser del mismo diámetro.

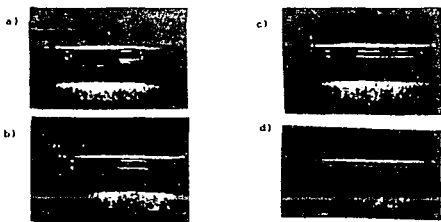


FIGURA 18. BURBUJAS DE AIRE EN UNA SOLUCION DE GLUCOSA ROTANDO A 365 (a), 550 (b), 820 (c) Y 1250 rpm (d) (35).

Vonnegut también encontró <sup>(35)</sup> : I) que la presencia de la fuerza de gravedad evita que la burbuja se centre en el eje de rotación y que este efecto se reduce si la viscosidad del líquido es grande o si se trabaja a velocidades de rotación mayores y II)

que el grado en que la fuerza de gravedad influye en la forma de la burbuja depende de la viscosidad, densidad, velocidad angular y la forma del contenedor. Por ejemplo, en el caso de líquidos de baja viscosidad como agua y alcohol, las burbujas de aire presentan una superficie ondulada como se muestra en la figura 19, donde no es posible medir la tensión superficial.



FIGURA 19. BURBUJAS DE AIRE EN AGUA ROTANDO A 3000 rpm QUE PRESENTAN UNA SUPERFICIE ONDULADA (35).

En 1967 H. M. Princen y colaboradores <sup>(37)</sup> extienden el tratamiento de Vonnegut que se aplica sólo a gotas de forma cilíndrica obtenidas a altas velocidades de rotación y donde se requiere además, conocer un factor óptico de corrección para conocer el diámetro verdadero de la gota. Para evitar estos problemas, los autores presentan soluciones numéricas basadas en ecuaciones exactas de las cuales es posible calcular la tensión interfacial a partir de la longitud de la gota ( $L$ ) a lo largo del eje de rotación (evitando así la corrección óptica), si se conoce

el volumen de la gota (V), la velocidad de rotación y la diferencia de densidades entre las dos fases. Para determinar la tensión interfacial, obtienen  $X_0/r$ , donde  $X_0$  es la mitad de la longitud de la gota y  $r$  es el radio de una esfera del mismo volumen que la gota. De una tabla de parámetros de la forma de una gota, generada de su análisis, interpolan el valor de  $cr^3$ . Conociendo el parámetro  $c = \Delta\rho\omega^2/4\gamma$  despejan  $\gamma$ .

En la parte experimental, utilizan un motor de 1/3 hp. con dos engranes conectados en serie para que la velocidad de rotación del aparato sea constante y que varíe continuamente hasta 10000 rpm. El tubo de vidrio utilizado es de  $1 \pm 0.001$  cm de diámetro interno y aproximadamente 22 cm de longitud. Después de llenar el tubo con la fase pesada, se introduce lentamente un cierto volumen de fase ligera (medido hasta  $10^{-4}$  cm<sup>3</sup>) con ayuda de una aguja hipodérmica ajustada a una microbureta. La fase ligera coalesce formando una sola gota. La longitud de la gota es medida usando un catetómetro horizontal en un intervalo de velocidades de rotación.

Con esta técnica determinan tensiones superficiales e interfaciales, principalmente con glicerol ( $\eta = 8$  poises). En todos los sistemas estudiados, excepto aire y líquidos de baja viscosidad como el agua, las gotas fueron muy fluidas y elongadas a lo largo del eje horizontal de rotación con incremento de la velocidad de rotación (figura 20). El método dió valores constantes de  $\gamma$  en un amplio intervalo de  $\omega$ ; por ejemplo, para la interfase hexadecano-glicerol,  $\gamma$  tiene un valor medio de 28.0 mN/m con desviación de 0.6 % entre 850 y 4500 rpm.

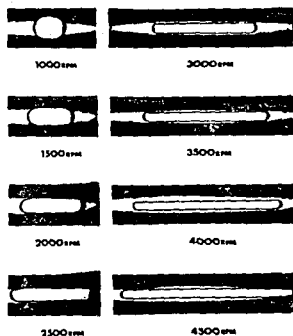


FIGURA 20. FOTOGRAFÍAS DE UNA GOTA DE HEPTANO EN GLICEROL A VARIAS VELOCIDADES DE ROTACION (37).

La tabla IV muestra una comparación de valores de  $\gamma$  obtenidos con diferentes métodos.

TABLA IV.			
VALORES DE $\gamma$ OBTENIDOS CON DIFERENTES MÉTODOS (37).			
Sistema	Gota rotatoria	Gota pendiente	Método del anillo
aire-glicerol	66.1	64.6	63.4
nC7-glicerol	28.4	27.8	27.7
nC16-glicerol	28.0	27.2	27.3

En esta tabla se observa que las  $\gamma$  obtenidas por este método tienen un error dentro del 3 % respecto al de gota pendiente, por lo tanto, concluyen que este método es útil para sistemas viscosos, donde las técnicas mas convencionales no son aplicables.

En 1971 Patterson, Hu y Grindstaff <sup>(38)</sup> usaron los métodos de Vonnegut y Princen para la medición de  $\gamma$  en polímeros e indicaron que la medición del diámetro de la gota es mejor que la de su longitud ya que no es necesario determinar el volumen de la gota. Los autores indican como fuentes de error más importantes la medición de diámetros pequeños y los efectos de corrección óptica.

En 1971 también, Ryden & Albertsson <sup>(39)</sup> utilizaron el método de Princen para calcular  $\gamma$  de hasta  $5 \times 10^{-4}$  mN/m en el sistema dextrano-polietilenglicol-agua (que separa en dos fases) cerca de su límite de solubilidad a 20°C.

Utilizaron un capilar de 7 mm d.i. con un espesor de 1 mm. La longitud de la gota se midió con un comparador con precisión  $\pm 1 \times 10^{-3}$ . La velocidad de rotación se obtuvo con un tacómetro digital al medir la frecuencia de rotación ( $\pm 1$  rpm) de un punto negro pintado sobre el capilar o de una pequeña placa negra de aluminio introducida en la gota. Se introdujo un volumen en el intervalo 0.014 - 0.12 ml mediante una microbureta de precisión  $\pm 0.01$   $\mu$ l. Debido a la pequeña diferencia de densidades (de 0.065 a 0.0212 g/cm<sup>3</sup>) y a la baja magnitud de  $\gamma$  en este sistema, se tuvo cuidado especial en la inyección de la gota para evitar su rompimiento. Como este sistema presenta altas viscosidades se pudo trabajar con velocidades de rotación entre 200 y 450 rpm.

La figura 21 muestra el diagrama de fases del sistema medido y  $\gamma$  en función de la longitud de la línea de unión. El intervalo de  $\gamma$  obtenido es de  $(6.55 \pm 0.15) \times 10^{-2}$  a  $(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-4}$  mN/m.

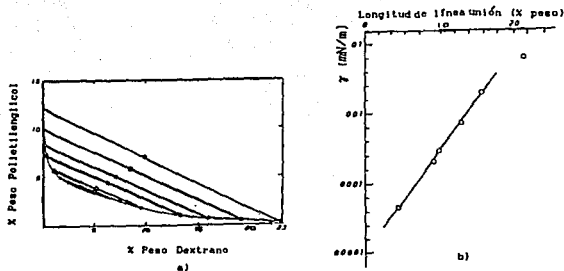


FIGURA 21. DIAGRAMA DE FASE DEL SISTEMA DEXTRANO-POLIETILENGLICOL-AGUA A 20° C (a) Y VALORES DE  $\gamma$  EN FUNCION DE LA LONGITUD DE LA LINEA DE UNION (b) (39).

En 1975 J. L. Cayias et al<sup>(36)</sup> resuelven analíticamente la ecuación integral para calcular  $\gamma$  a partir de la longitud y el diámetro de la gota o burbuja. Además, optimizaron el tensiómetro para poder alcanzar velocidades de rotación de hasta 24000 rpm.

Utilizaron un motor sincrónico, cuya velocidad fué controlada al variar la frecuencia de un generador. La estabilidad de este instrumento fué de 1 parte en  $10^5$ . El intervalo de velocidades de rotación utilizado fué 1200 - 24000 rpm. Emplearon un microscopio deslizante Gaertner para medir las dimensiones de la gota y para obtener el factor de amplificación sobre el diámetro medido en la gota (función de la curvatura del capilar utilizado). Utilizaron un tubo de vidrio de 0.245 in (0.622 cm) d. i. cerrado y redondeado en un extremo y abierto y con un tapón en el otro. El equipo se mantenía dentro de una celda de vidrio termoregulada a  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . La preparación de la muestra fué similar a la de Princen.



Los autores miden la tensión interfacial del sistema benceno - agua para corroborar los valores obtenidos con este equipo. Obtienen para este sistema  $\gamma = 34.50 \text{ mN/m}$  a  $27^\circ\text{C}$  con su forma de cálculo, con el procedimiento de Princen calculan  $\gamma = 34.65 \text{ mN/m}$  mientras que el valor reportado en la literatura es de  $35.0 \text{ mN/m}$  a  $20^\circ\text{C}$  (Tabla III). Ellos atribuyen esta discrepancia a impurezas presentes en el sistema, a la diferencia de temperaturas o a ambas. También midieron el sistema n-butanol - agua a  $27^\circ\text{C}$  obteniendo  $\gamma = 1.80 \pm 0.03 \text{ mN/m}$  ( $\gamma_{lit} = 1.8 \text{ mN/m}$  a  $20^\circ\text{C}$  Tabla III).

Para verificar la aplicabilidad del sistema en la obtención de valores pequeños de  $\gamma$  trabajaron con mezclas alcano - agua con 0.2 % peso del tensoactivo Petronate TRS 10-80 y 1.0 % peso de NaCl a  $27^\circ\text{C}$  (figura 22). La reproducibilidad de los valores obtenidos fué de 2 % con un límite de confianza de 10 %.

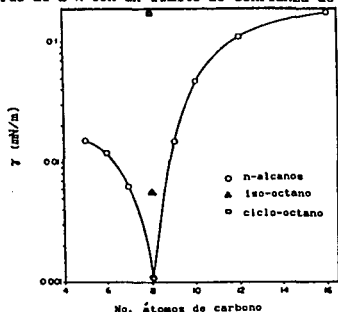


FIGURA 22. TENSION INTERFACIAL ALCANO - AGUA CON TENSOACTIVO PETRONATE AL 0.2 X PESO Y SAL AL 1 X PESO EN FUNCION DEL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO (36).

En 1975 también, S. Torza <sup>(40)</sup> mejoró el tensiómetro de gota rotatoria mediante soportes de aire con los cuales se reducen las vibraciones y el sobrecalentamiento.

Torza utilizó un tubo capilar de 18 cm. de longitud y 0.16 cm. de diámetro interno. La boquilla del capilar puede sellarse con la muestra cuando las fases son líquidas, pero tiene que estar abierta cuando la fase suspendida es un gas, para prevenir su cambio de volumen debido a la compresión durante el sellado. La velocidad de rotación máxima confiable para este equipo fué de 7000 rpm. La técnica utilizada y el cálculo de  $\gamma$  fueron idénticos a los de Princen y colaboradores <sup>(37)</sup>. La velocidad  $\omega$  se midió dentro de  $\pm 1\%$  con ayuda de una luz estroboscópica.

Cuando la velocidad angular es alta ( $\omega > 5000$  rpm) se tiene:

$$\gamma = 1/4\pi^{-3/2} \Delta\rho \omega^2 V^{3/2} L^{-3/2} \quad (17)$$

ecuación que se utilizó para calcular la incertidumbre de  $\gamma$  a partir de las incertidumbres de  $\Delta\rho$ ,  $\omega$ ,  $V$  y  $L$ . Tomando como medida de incertidumbre  $C(c)$  el cociente de la desviación estándar  $\sigma(c)$  a la media  $c$ , se obtiene:

$$C(\gamma) = ( C^2(\Delta\rho) + 4C^2(\omega) + 9/4(C^2(V) + C^2(L)) )^{1/2} \quad (18)$$

Con instrumentos adecuados es muy fácil lograr  $C(V) = C(L) = C(\Delta\rho) = 0.1\%$ . En este trabajo  $C(\omega) = 1\%$  y por tanto  $C(\gamma) = 1.4\%$ , sin embargo, al conectar un osciloscopio al estroboscopio se alcanza  $C(\omega) = 0.1\%$  y por tanto  $C(\gamma) = 0.25\%$ .

Torza estudió ocho diferentes sistemas de fases fluidas mutuamente saturadas. Utilizó líquidos comerciales sin purificación adicional, inyectó volúmenes de gotas o burbujas en

el intervalo de 0.1 - 0.2 cm<sup>3</sup> y trabajó con velocidades de rotación  $\omega$  entre 3000 - 6500 rpm.

Los resultados de nueve medidas hechas con tres diferentes volúmenes y tres diferentes  $\omega$  se muestran en la tabla V, donde se observa que los valores de  $\gamma$  concuerdan con los reportados en la literatura y que las desviaciones estándar de las medidas de tensión superficial son mayores que las de tensión interfacial debido al error en reproducir un volumen de gas conocido con respecto al volumen de una gota.

Sistema	$\gamma$ (dinas/cm)	desv.est. $\gamma$	$\gamma$ referencia
Glicerol - aire	64.6	1.0	66.1
Glicerol - n-hexano	27.0	0.4	
Glicerol - n-heptano	27.6	0.4	28.4
Glicerol - MBBA	13.7	0.3	
Fluorosilicón - aire	28.6	0.8	28.7
Fluorosilicón - MBBA	6.7	0.3	
MBBA - aire	35.0	1.0	36-40
n-hexano - aire	17.6	1.0	18.4

Para minimizar el efecto de la fuerza de gravedad de desplazar el eje de rotación de la burbuja y adquirir una velocidad angular menor que la del contenedor, se recomienda el uso de burbujas de gran tamaño sujetas a altas velocidades angulares.

A partir de 1976 Cayias, Schechter, Wade y colaboradores, publican una serie de artículos <sup>(41)</sup> donde utilizan el tensiómetro de gota rotatoria para determinar tensiones interfaciales en el intervalo de 1 a  $10^{-4}$  mN/m en sistemas agua - tensoactivo del tipo sulfonato - hidrocarburo derivado del petroleo - cloruro de sodio.

En 1977 Manning & Scriven <sup>(42)</sup> indican que, dependiendo de la velocidad de rotación, en el tensiómetro de gota rotatoria no siempre se alcanza un equilibrio girostático apropiado para una medición confiable de la tensión superficial. Estas observaciones fueron hechas luego de realizar experimentos de visualización de flujo que muestran que la rotación da lugar a ondas de flujo secundarias de diversas fuentes alrededor de la gota (figura 23), que provocan un descenso en la velocidad de rotación.



FIGURA 23. ONDAS DE FLUJO QUE PROVOCAN UNA DISMINUCION EN LA VELOCIDAD DE ROTACION EN GOTAS AXIALMENTE ESTACIONARIAS (42).

Los cambios en la velocidad de operación causan un flujo periódico transitorio, por tanto, es necesario esperar cierto tiempo para que la gota de la fase ligera y la fase pesada puedan adquirir la misma velocidad de rotación y para que la gota alcance su equilibrio girostático. El incrementar la viscosidad ayuda a amortiguar las oscilaciones.

Los autores trabajan con un tensiómetro similar al de Cayias *et al*, empleando un capilar de 0.191 cm d. i., 7.50 cm de largo y sellado en un extremo. El intervalo de velocidades de rotación fué de 100 - 5000 rpm (estable  $\pm 1\%$ ) y utilizaron volúmenes de gotas de 1 a 4  $\mu$ l. Calculan  $\gamma$  midiendo el diámetro de la gota. Este lo corrigen utilizando pequeños tubos de plástico de baja densidad que se centran libremente en el líquido de mayor densidad. Para visualizar los flujos utilizan esporas de carbón y licopodio y emplean luz estroboscópica.

Para el sistema butanol-agua a 27°C ( $\gamma$  obtenida = 1.77 mN/m) se alcanzan formas de equilibrio en unos pocos minutos por lo que una tolerancia de 5-10 min. es suficiente. Esta recomendación la generalizan para sistemas similares. En cambio, los sistemas que contienen un tensoactivo pueden requerir 4 horas o más. Los experimentos de visualización de flujo en estos sistemas o los del tipo alcano-agua-anfífilo les permiten recomendar medir su tensión interfacial a velocidades mayores de 5000 rpm para obtener valores confiables. Por esto, es necesario encontrar un sistema estándar que alcance rápidamente su equilibrio difusional y que cubra un intervalo amplio de densidades y tensiones.

En 1978 J.C. Slattery y J.D. Chen <sup>(43)</sup> publican una solución alternativa para medir  $\gamma$  con el tensiómetro de gota rotatoria a partir del diámetro máximo y la longitud de la gota. Con estos datos corregidos y con la resolución analítica de la teoría se calcula el valor de la tensión interfacial para una  $\Delta\rho$  y  $\omega$  dadas.

En 1978 M. Burkowsky & Marx <sup>(44)</sup> revisan los diferentes tensiómetros de gota rotatoria y los clasifican en tres tipos :

i) Tensiómetro interfacial de gota rotatoria sin control de temperatura (SIT en inglés), el cual tiene normalmente el capilar sellado en un extremo y se utiliza para determinar  $\gamma$  a temperatura ambiente. Su intervalo de medición está limitado por la precisión del microscopio usado (en bajos valores de  $\gamma$ ) y por la máxima velocidad de rotación del aparato y el diámetro interno del capilar (para altos valores de  $\gamma$ ). Para un capilar de 2mm y una velocidad de rotación de 9000 rpm el intervalo de medición es de aprox.  $10^{-5}$  a  $10^1$  mN/m. Entre los inconvenientes del SIT están su incapacidad para controlar la temperatura y la necesidad de utilizar un nuevo capilar para cada medición.

ii) Tensiómetro interfacial de gota rotatoria con control de temperatura (SITE), el cual permite controlar el flujo a través del capilar y la temperatura del sistema por medio de un baño de aceite. El capilar rota en este medio y debido a la buena transferencia por convección, resultado de la rotación, se logra un rápido equilibrio entre el baño de aceite y el capilar. Se pueden hacer mediciones a temperaturas muy precisas.

iii) Tensiómetro interfacial de gota rotatoria con control de temperatura y presión (SITE-P), el cual permite trabajar arriba de 400 bar de presión y 150°C. Consta de depósitos de aceite y agua inyectados bajo presión en el aparato por medio de bombas expuestas. La bomba del aceite se emplea para incrementar y disminuir la presión absoluta en el instrumento. Cambios de presión provocan cambios de temperatura que el aparato puede compensar por medio de una válvula de escape o la bomba del aceite.

También, en 1978 T. R. Fink y D. P. Hearn <sup>(45)</sup> diseñaron un tensiómetro de gota rotatoria multicelda con control de temperatura, capaz de medir y para seis pares de líquidos en forma simultánea. Este instrumento controla la temperatura en  $\pm 1^\circ\text{C}$  utilizando un flujo de aire, minimiza la vibración y cuenta con celdas diseñadas para ser coaxiales con el eje de rotación del instrumento y asegurar el equilibrio girostático.

La parte central del instrumento es un tubo de acero inoxidable con seis dobles ventanas en cuyo interior se encuentran seis capilares de vidrio de 0.274 cm d. i. y 6.985 cm de longitud, sellados en ambos extremos con tapones de teflón. La máxima velocidad de rotación de trabajo en el equipo fué de 9200 rpm. El equilibrio térmico se aseguró con dos horas de espera. El equipo cuenta con un microscopio micrométrico que mide en forma horizontal y vertical. El enfoque del contorno de las gotas fué mejorado con ayuda de una luz estroboscópica.

La precisión de  $\omega$  entre 3000 - 9200 rpm fué de 2%, y de 1% abajo de 3000 rpm. La temperatura de trabajo fué de  $43.3 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Para cada gota se mide su diámetro  $d$  y la corrección óptica se obtiene mediante la inserción de un alambre (valor real = 0.0381 cm y valor medido = 0.05211 cm) en los capilares. La tensión Interfacial se calcula con  $\gamma = \Delta\rho \omega^2 d^3 x^3 k$ , donde  $x$  es el factor de amplificación y  $k$  un factor de conversión de unidades. A partir de esta ecuación calculan el error relativo en el valor de  $\gamma$ :

$$\delta\gamma/\gamma = \delta(\Delta\rho)/\Delta\rho + 2\delta\omega/\omega + 3\delta d/d + 3\delta x/x \quad (19)$$

Cuando  $\delta(\Delta\rho)$ ,  $\delta\omega$ ,  $\delta d$  y  $\delta x$  son respectivamente 0.001, 60, 0.0025 y 0.0106, el error relativo de  $\gamma$  es  $\delta\gamma/\gamma = 0.26$ . Para calibrar el instrumento utilizaron muestras proporcionadas por la Universidad de Texas, con valores de  $\gamma$  entre 0.0058 y 0.0056  $\text{mN/m}$  después de dos horas para alcanzar el equilibrio girostático a 6000 rpm. Este instrumento generó un valor promedio de  $\gamma$  de 0.0065  $\pm 0.0011$   $\text{mN/m}$ .

En 1979 J. Puig et al <sup>(46)</sup> midieron la  $\gamma$  de sistemas agua - decano - tensoactivo alquilarilsulfonato a  $25^\circ\text{C}$  con un SIT. La temperatura ambiental varió en  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ , las fases se pusieron en contacto dentro del capilar, las mediciones de equilibrio se lograron después de días en operación y los resultados de algunas  $\gamma$  se corroboraron con un aparato de microgota sésil. Los valores obtenidos tienen errores de hasta 50% o mas cuando  $\gamma$  se encuentra alrededor de 0.01  $\text{mN/m}$ . Alrededor de 0.0001  $\text{mN/m}$  ocurren discrepancias de hasta una cifra significativa.



En 1981 A. Capelle <sup>(47)</sup> utilizó un equipo SIT para estudiar el problema de la recuperación de petróleo utilizando tensoactivos. Según sus observaciones,  $\gamma$  depende de las características del petróleo y tensoactivo, de la temperatura de trabajo, del tiempo de equilibrio girostático y de la velocidad de rotación.

Capelle utilizó un capilar de 2 mm d. i. y un intervalo de velocidades entre 4000 y 9600 rpm. a 35°C. Trabajó con fases preequilibradas y observó una dependencia de  $\gamma$  con el tiempo de equilibrio girostático (figura 24) en donde el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio es mayor a medida que la composición total del tensoactivo es más diluida. Esto se explica por la difusión que tiene que hacer el tensoactivo hacia la interfase.

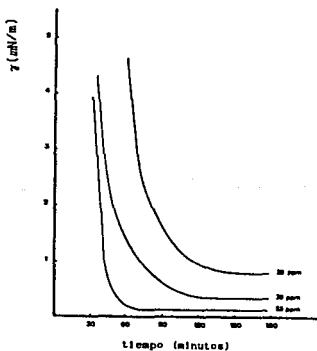


FIGURA 24. TENSION INTERFACIAL COMO UNA FUNCION DEL TIEMPO (47).

En 1982 Y. Seeto y L. E. Scriven <sup>(48)</sup> diseñan un SIT de alta precisión al reducir al máximo las vibraciones y el calentamiento del instrumento y al utilizar un capilar de vidrio pyrex de doble precisión (que asegura una concentricidad dentro de  $\pm 0.0005$  cm). Estas características hacen que se minimice la distorsión óptica y no se requiera iluminación estroboscópica. El capilar (dimensiones de 0.19 cm d. i., 0.65 cm d. e. y 5 cm de longitud) se pega al eje de rotación (figura 25).

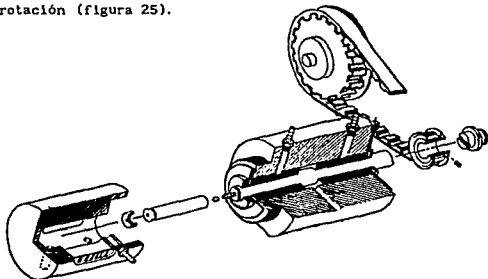


FIGURA 25. TENSIONETRO INTERFACIAL DE ALTA PRECISION (48).

El instrumento trabaja hasta 15000 rpm con una estabilidad en la velocidad mejor al 0.3%. Una vez colocada la muestra en el capilar, se introduce al equipo. Normalmente, la gota tarda de cuatro a seis horas para emigrar al campo visual. El diámetro de la gota se mide con una precisión de  $\pm 0.0001$  cm con un microscópio micrométrico y es corregido utilizando el índice de refracción  $\eta$  de la fase pesada <sup>(49)</sup> y así  $\gamma = \Delta\rho \omega^2 D^3 / 32 \eta^3$ .

En la tabla VI se muestran valores de  $\gamma$  obtenidos con este equipo que se comparan favorablemente con los obtenidos con el SIT de la Universidad de Texas y los reportados en la literatura.

Sistema	SIT preciso	SIT Texas	Literatura
nC10 - agua	45.70 $\pm$ 0.30	45.80 $\pm$ 0.33	46.2
n-butanol - agua	1.620 $\pm$ 0.004	1.637 $\pm$ 0.004	1.88
nCs - sol. tensoac.	0.0023 $\pm$ 0.0002	0.0018 $\pm$ 0.0002	0.001

En 1982 R. Mezzomo y P. W. Teixeira <sup>(50)</sup> calculan  $\gamma$  a partir de las tablas de Princen y la medición del diámetro de la gota dentro del capilar a determinada velocidad de rotación y en reposo. De esta forma se evitan la medición del volumen de la gota y las distorsiones ópticas presentes en la medición del radio.

Estos autores utilizaron un SIT con precisión de  $\pm 1$  rpm y un microscopio Zeiss de 40 X de aumento con una precisión de  $\pm 0.00245$  cm. Trabajan con velocidades de rotación entre 3850 - 4700 rpm e inyectan gotas de 5  $\mu\text{l}$ .

En la tabla VII se comparan los resultados de estos autores con los obtenidos con el mismo equipo, aunque utilizando un método diferente, por Princen <sup>(37)</sup> y Torza <sup>(40)</sup> (que miden el volumen y longitud de la gota o burbuja) y Rochelau <sup>(51)</sup> (que mide el radio de la gota y considera el factor de corrección).

TABLA VII  
VALORES DE  $\gamma$  OBTENIDOS CON UN SIT Y DIFERENTES METODOS <sup>(50)</sup>

Sistema	Mezzomo <sup>(50)</sup>	Princen <sup>(37)</sup>	Rochelau <sup>(51)</sup>	Torza <sup>(40)</sup>
Agua-aire	73.8		69.4	
Glicerina-aire	68.0	66.1		64.6
Benceno-agua	35.8		33.9	
nC7-glicerina	25.6	28.4		27.6

Al comparar los resultados de Mezzomo y Teixeira con los valores mostrados en las tablas I, III y IV se observa que son muy parecidos y tienen errores menores al 8 % (para el sistema agua-aire este valor es 2 %). Sin embargo, este error es menor al 5 % con los demás autores (aunque para agua-aire es 5 %). Estos resultados indican que el método propuesto es adecuado y, en general, el equipo SIT genera resultados satisfactorios de  $\gamma$ .

En 1982 P.K. Currie y J.V. Nieuwkoop <sup>(52)</sup> estudiaron el sistema n-butanol - agua a 25°C en un equipo SIT convencional y observaron que a velocidades de rotación superiores a 5000 rpm  $\gamma$  es constante e independiente de la frecuencia de rotación o del volumen de la gota. En frecuencias menores, la gota se desplaza alejándose del eje de rotación del sistema por una combinación de fuerzas de Coriolis y de flotación.

Los autores utilizan dos oculares micrométricos montados en un microscopio para medir diámetro y longitud de la gota. El factor de magnificación en aire fué determinado bajo rotación con la medición de varillas de acero (diámetros 1.0, 1.5 y 2.0 mm). El tubo capilar utilizado fué de 4.0 mm d. i.

La figura 26 muestra los resultados experimentales de  $\gamma$  para diferentes frecuencias y diferentes volúmenes de gotas. Todos los valores de  $\gamma$  se calcularon con el método de Slattery & Chen <sup>(43)</sup>.

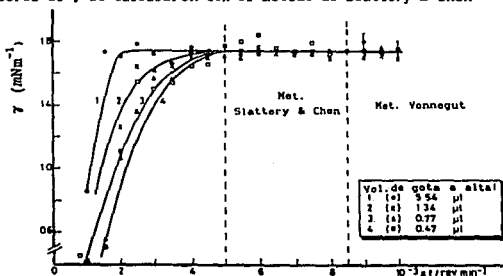


FIGURA 26. TENSION INTERFACIAL DEL SISTEMA n-BUTANOL - AGUA A 25° C EN FUNCION DE LA VELOCIDAD DE ROTACION PARA DIFERENTES VOLUMENES (52).

Se observa que para velocidades de rotación  $\omega$  mayores de 5000 rpm, los valores de  $\gamma$  son constantes, independientemente del volumen y  $\omega$ . En  $\omega > 8500$  rpm la longitud máxima de la gota es 4 veces mayor que el diámetro máximo de la gota por lo que en estas condiciones se puede utilizar la ecuación de Vonnegut con buena exactitud. Abajo de ésta el método de Slattery & Chen debe ser

utilizado. Estas conclusiones solo son estrictamente válidas para el sistema n-butanol - agua. En otros sistemas serán necesarias mediciones a diferentes velocidades para confirmar que se obtienen valores reproducibles de  $\gamma$ .

Las barras en la figura 26, en la zona de  $\omega > 8000$  rpm, indican la precisión estimada de  $\gamma$  a partir de las incertidumbres en la lectura del diámetro (0.02 mm), en la lectura de la longitud (0.04 mm), en el índice de refracción en la fase continua (0.001), en  $\Delta\rho$  (0.0005 g/cm<sup>3</sup>) y en la frecuencia de rotación (4 rpm).

En 1982 D. MacKay & K. Hossain<sup>(53)</sup> utilizaron un SITE para establecer la relación entre la disminución de la tensión interfacial y la concentración de dispersante en mezclas de petróleo crudo, agua (o salmuera) y agentes dispersantes.

Los autores utilizan muestras previamente agitadas y puestas en reposo por seis horas. La fase pesada se transfiere al capilar de 11 mm de diámetro y se inyectan 9  $\mu$ l de la fase ligera. La longitud de la gota se mide con fotografías de ella y de escalas metálicas calibradas localizadas arriba y abajo del capilar. Para el cálculo de  $\gamma$  utilizan el método de Princen.

En 1983, Y. Seeto *et al*<sup>(26)</sup> estudian las tensiones interfaciales del sistema n-butanol - n-hexadecano - agua que presenta tres fases líquidas a 23°C utilizando un SITE y establecen que este sistema puede ser empleado como un estándar adecuado en el método de gota rotatoria.

Las mezclas permanecen en equilibrio térmico por una semana. Para la corrección del diámetro miden el índice de refracción de la fase pesada. Los valores de  $\gamma$  se verifican satisfactoriamente con los obtenidos con el método de la gota sésil. La figura 8 muestra los valores de  $\gamma$  para este sistema.

En 1983 L. M. Coucoulas, R. A. Dawe y E. G. Mahers (54) estudiaron el efecto de la luz difusa y la luz paralela en el factor de corrección utilizado cuando se determina el radio de la gota. El tamaño real de la gota ( $R_r$ ) es amplificado ( $R_a$ ) al pasar por el capilar, la fase que rodea a la gota y, en el caso del SITE, por el fluido termostático, como se muestra en al figura 27. En el caso de un SIT y luz difusa, el factor de corrección es el cociente del índice de refracción de la fase que rodea a la gota entre el índice de refracción del medio que rodea al capilar.

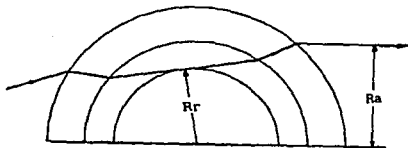


FIGURA 27. TRAYECTORIA DE LA ILUMINACION A TRAVES DEL CAPILAR Y DE LA FASE PESADA EN EL SIT (54).

En 1984 H. Lofgren et al <sup>(55)</sup> publican un artículo sobre la medición de  $\gamma$  por dispersión de luz proveniente de un laser. En él se refieren al método de la gota rotatoria como la técnica de mayor preferencia para la determinación de  $\gamma$  bajas y ultrabajas debido al desarrollo de instrumentos avanzados.

Para obtener valores confiables de  $\gamma$  del sistema n-decano - agua los autores ponen especial atención a la limpieza del capilar y sus tapones de teflón, los cuales fueron colocados en mezcla crómica por varios días ya que cuando no se realiza esto, el valor obtenido fué de 41 mN/m, contra 50.7 mN/m obtenido después de efectuar la limpieza y que es similar al de la literatura (51.2).

En la tabla VII se muestran los datos obtenidos por los autores a 20°C utilizando varias técnicas. Estos valores muestran buena concordancia entre sí y con el valor de la tabla III ( $\gamma = 51.2$  mN/m).

TABLA VIII	
$\gamma$ MEDIDO POR METODOS DIFERENTES PARA EL SISTEMA	
n-DECANO - AGUA A 20°C <sup>(55)</sup> .	
Técnica experimental	$\gamma$ (mN/m)
Dispersión luminosa	50.6 $\pm$ 0.6
Anillo de du Noüy	52.0 $\pm$ 0.8
Placa de Wilhelmy	51.3 $\pm$ 0.6
Gota rotatoria	50.7 $\pm$ 0.7



A partir de 1985 R. Aveyard, B. Binks y J. Mead <sup>(56)</sup>, estudiaron la tensión interfacial de sistemas alcano - salmuera - tensoactivo no-iónico y utilizan varios métodos para medir  $\gamma$ , entre ellos el SITE Krüss (Intervalo de trabajo  $20 - 10^{-4}$  mN/m). Los autores utilizan este equipo para  $\gamma$  por debajo de  $3\text{mN/m}$ .

Trabajan con concentraciones de tensoactivos mayores a la cmc. Las muestras se dejan en reposo por varios días a una temperatura controlada. Parte de la fase acuosa se introduce en el capilar y se inyecta una gota de alrededor de  $1\text{ mm}^3$  del alcano puro. El equilibrio girostático se alcanzó en pocos minutos.

La figura 28 muestra resultados de  $\gamma$  contra concentración de sal (fig. 28a) y temperatura (fig. 28b) para sistemas alrededor de su punto de inversión de fases.

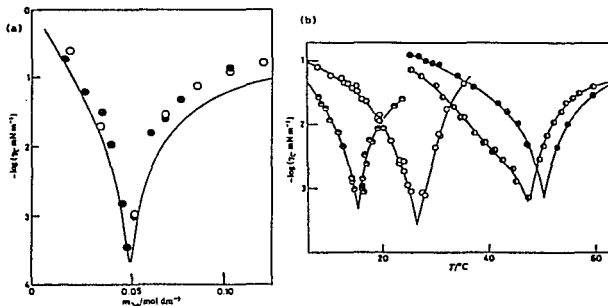


FIGURA 28. VARIACION DE LA TENSION INTERFACIAL EN SISTEMAS ALCANO - SALMUERA - TENSOACTIVO NO-IONICO EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE SAL (a) Y DE LA TEMPERATURA (b) (56).

En 1986 K. Shinoda & Y. Shibata <sup>(57)</sup> determinaron tensiones interfaciales en el intervalo  $1 - 10^{-3}$  mN/m en sistemas alcano - agua - tensoactivo utilizando un SITE modelo 500 de la Universidad de Texas. Al trabajar con un sistema de este tipo que genere tres fases líquidas, recomiendan que la  $\gamma$  de las fases ricas en alcano y en agua se determine en presencia de una pequeña cantidad de fase rica en tensoactivo para asegurar su difusión hacia la interfase y así alcanzar valores de  $\gamma$  confiables y reproducibles.

A partir de 1987 M. Kahlweit y colaboradores <sup>(58)</sup> han estado utilizando el SITE modelo 04 marca Krüss en la modalidad de pequeñas cantidades para determinar la tensión interfacial en sistemas alcano - agua - tensoactivo.

## CAPITULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

El objetivo de esta tesis es establecer una metodología para la determinación de tensiones superficiales e interfaciales a temperaturas alrededor de la ambiente utilizando el equipo SITE 04 marca Krüss, que incluya una descripción detallada de la preparación de las muestras, del manejo y operación del equipo, las precauciones y recomendaciones en la técnica de medición, el cálculo de  $\gamma$ , la precisión y la confiabilidad de los resultados experimentales. Además, se busca estudiar la aplicabilidad de este equipo en la determinación de tensiones superficiales en líquidos de baja viscosidad y proponer sistemas estándares prácticos con un amplio intervalo de tensiones interfaciales y de diferencia en densidad.

En este capítulo se incluyen los sistemas de trabajo, el origen y propiedades de los reactivos utilizados, el método de preparación de las muestras, las técnicas utilizadas para determinar las densidades de las fases estudiadas y, finalmente, la descripción detallada del SITE 04, del procedimiento de medición y del cálculo tanto de  $\gamma$  como de su incertidumbre.

#### IV.1 SELECCION DE SISTEMAS.

Para seleccionar los sistemas de trabajo se consideró la existencia y confiabilidad del valor de  $\gamma$  y el cubrir tanto la variedad de diagramas de fase como un amplio intervalo de  $\gamma$  y  $\Delta\rho$ .

Además, los reactivos debían ser poco viscosos, estar disponibles en un laboratorio común y no ser extremadamente tóxicos. Con estos requisitos se eligieron i) sistemas líquido - aire: agua, etilénglicol, propilénglicol, p-dioxano, acetonitrilo, n-decano, n-hexadecano y ciclohexano, ii) sistemas binarios con dos fases líquidas : n-decano - agua, n-hexano - agua, ciclohexano - agua, 1-pentanol - agua, 1-butanol - agua, isobutanol - agua, metanol - ciclohexano y acetonitrilo - ciclohexano, iii) el sistema ternario n-hexano - etanol - agua (tipo I) con una zona de dos fases líquidas y iv) el sistema ternario n-hexadecano - agua - 1-butanol (tipo III) que presenta una zona de tres fases líquidas.

#### IV.2 REACTIVOS UTILIZADOS.

El problema de proveer agua suficientemente pura para el estudio de tensiones superficiales e interfaciales merece una atención especial. En la tabla IX se comparan algunas propiedades de agua del grifo, agua monodestilada obtenida a partir de una solución diluida de permanganato de potasio y agua bidestilada obtenida al destilar la anterior. La conductividad y el pH se midieron a temperatura ambiente utilizando un conductímetro Phillips PW-9504 y un Analizador de Soluciones Cole Parmer 5800-05. La tensión superficial se determinó a 20°C con un tensiómetro Du Noy Cenco 70535 utilizando una celda con control de temperatura. Considerando que el agua pura debe tener un pH neutro, una conductividad lo más baja posible y una  $\gamma$  a 20°C de 72.58 mN/m, se eligió trabajar con el agua monodestilada.

TABLA IX				
COMPARACION DE DIFERENTES TIPOS DE AGUA				
Tipo de agua	pH	conduct. (1/ $\mu\Omega$ )	resistividad ( $\Omega$ )	$\gamma$ ( $mN/m$ )
Agua del grifo	6.53	1818	$0.55 \times 10^3$	66.4
Agua monodestilada	7.20	192	$0.52 \times 10^4$	73.0
Agua bidestilada	7.10	189	$0.53 \times 10^4$	76.0

Todos los reactivos orgánicos se utilizaron sin purificación adicional. La Tabla X muestra la marca y pureza de los líquidos utilizados. En ella se incluyen también el peso molecular M, densidad  $\rho$  y viscosidad  $\eta$  de los reactivos a 20 y 15°C<sup>+</sup> (13).

TABLA X					
CARACTERISTICAS DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS					
Substancia	Pureza (%)	Marca	M (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (cp)
Agua	-----	-----	18.015	0.9982	1.0
Propilén glicol	99	Aldrich	76.096	1.0362	56.0
Etilén glicol	99.29	Baker	62.069	1.1135	26.1 <sup>+</sup>
p-Dioxano	99.8	Baker	88.107	1.0336	1.44 <sup>+</sup>
1-Pentanol		Merck	88.151	0.8151	4.65 <sup>+</sup>
Ciclohexano	99.5	Merck	84.162	0.7785	0.98

TABLA X (cont.)  
 CARACTERISTICAS DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS

Substancia	Pureza (%)	Marca	M (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (cp)
1-Butanol		Merck	74.124	0.8097	3.38 <sup>+</sup>
n-Decano	99	Aldrich	142.287	0.7300	0.93
Isobutanol	99	Merck	74.124	0.8016	4.70 <sup>+</sup>
Metanol	99.9	Aldrich	32.042	0.7913	0.55
Etanol	99.8	Merck	46.070	0.7894	1.08 <sup>25</sup>
Acetonitrilo	99.7	Merck	41.053	0.7822	0.38 <sup>+</sup>
n-Hexadecano	99	Aldrich	226.430	0.7740	
n-Hexano	97	Merck	86.178	0.6594	0.3126

#### IV.3 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

En el caso de las mediciones de tensión superficial en líquidos puros, la formación de la interfase líquido-vapor se logra al llenar el equipo con el líquido (sin equilibrio térmico previo) seguido de la introducción de una burbuja de aire.

En los sistemas binarios bifásicos se determinaron las tensiones superficiales de las fases en coexistencia y la tensión interfacial entre ellas a la temperatura seleccionada, por lo cual se requiere de volúmenes parecidos de ambas fases. Para la preparación óptima de estos sistemas se necesita el diagrama de fases o las composiciones de las fases coexistentes para ubicarse en la mitad de la línea de unión y obtener iguales masas y casi

Iguals volúmenes, dependiendo de las densidades de los componentes y fases. El volumen de cada componente  $V_i$  se calcula con  $V_1 = V_T / (1 + X_2\rho_1M_2/X_1\rho_2M_1)$  y  $V_2 = V_T - V_1$ , donde  $V_T$  es el volumen total a preparar y  $X_2, X_1$  son las fracciones mol en el punto medio de la línea de unión. Cuando la cantidad de reactivo no es una limitante, se agregan los componentes y se agitan hasta que el volumen apreciado de ambas fases sea el mismo.

Para los sistemas ternarios que presentan una zona de dos fases se midieron las tensiones superficiales e interfacial de fases en coexistencia para varias líneas de unión en una trayectoria hacia el punto de pliegue. En este caso se requiere necesariamente conocer las líneas de unión del diagrama correspondiente a la temperatura de trabajo para preparar volúmenes iguales de cada fase. Los volúmenes de cada componente  $V_i$  se calculan con  $V_1 = V_T / (1 + X_2\rho_1M_2/X_1\rho_2M_1 + X_3\rho_1M_3/X_1\rho_3M_1)$ ,  $V_2 = V_T / (1 + X_1\rho_2M_1/X_2\rho_1M_2 + X_3\rho_2M_3/X_2\rho_3M_2)$  y  $V_3 = V_T - V_1 - V_2$ .

Finalmente, en los sistemas ternarios que separan en tres fases líquidas se midieron las tres tensiones superficiales y las tres tensiones interfaciales presentes. Para preparar volúmenes iguales de cada fase se necesita conocer el diagrama de fases para ubicarse en el centro de la zona de tres fases (ver fig. 6b) y utilizar las ecuaciones del caso anterior. Si no se cuenta con el diagrama de fases y se tiene suficiente cantidad de reactivos, la muestra se puede preparar al agregar uno por uno los componentes hasta obtener volúmenes similares de las tres fases.

#### IV.4 OBTENCION DE DENSIDADES.

Las densidades de los líquidos puros se obtuvieron de la literatura (Tabla X). Las densidades de las fases en coexistencia se determinaron con un picnómetro Silverbrand de 10 ml de capacidad y termómetro incluido o con un densímetro de celda vibratoria SODEV 03D (requiere 1 ml de muestra), según el volumen de fase disponible. La precisión en la densidad obtenida es de  $0.001 \text{ g/cm}^3$  con el picnómetro y de  $0.00001 \text{ g/cm}^3$  con el densímetro. El procedimiento de obtención de densidades se encuentra descrito en la literatura <sup>(59)</sup>.

#### IV.5 MEDICION DE TENSIONES SUPERFICIALES E INTERFACIALES CON EL TENSIONMETRO DE GOTA ROTATORIA KRÜSS SITE 04.

##### IV.5.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO.

El tensiómetro de gota rotatoria utilizado fué un SITE 04 de la marca Krüss diseñado para medir tensiones interfaciales de hasta  $10^{-6} \text{ mN/m}$ . Consiste de un módulo que controla la velocidad de rotación y la iluminación, y de otro que contiene el capilar rodeado de un espacio para controlar la temperatura, el microscopio de medición y el motor (figura 29).

El módulo de control permite i) regular la intensidad de la iluminación horizontal y vertical del capilar y ii) seleccionar la velocidad de rotación mediante un potenciómetro. Cada velocidad se mide digitalmente en rpm con una precisión de 0.01 %. Una pantalla muestra esta lectura y otra indica la temperatura medida alrededor del capilar con un termómetro de resistencia de platino.



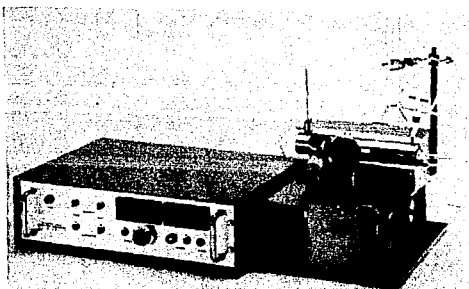


FIGURA 29. TENSÍMETRO DE GOTA ROTATORIA SITE 04.

El otro módulo consta de una plataforma inclinable donde se localiza al fondo una cámara que contiene un capilar de vidrio con diámetro máximo de 3.5 mm, abierto en ambos extremos y montado sobre soportes (fig. 30). La sección central del capilar se puede controlar de 0 a 100°C mediante la circulación de aceite proveniente de un baño a temperatura controlada y presenta dos ventanas para observación, una lateral y otra superior. Enfrente de esta cámara se localiza un microscopio de medición con dos objetivos y una escala de  $0 \text{ a } 8 \pm 0.01$  unidades (fig. 31).

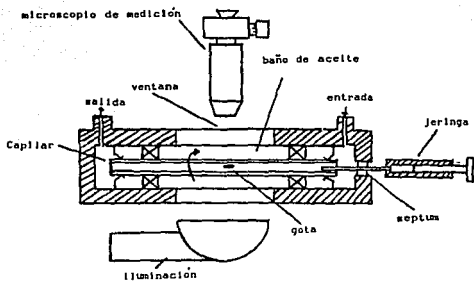


FIGURA 30. REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL MODULO DE MEDICION EN UN SITE 04.

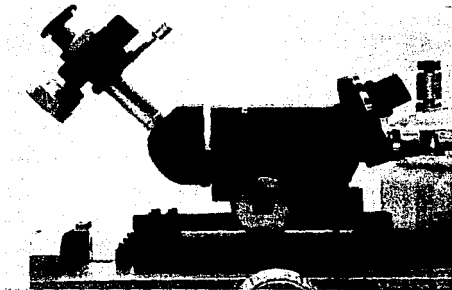
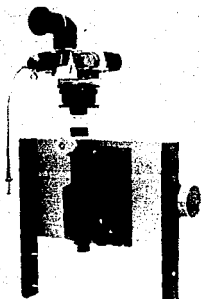


FIGURA 31. MICROSCOPIO DE MEDICION DESPLAZABLE EN UN SITE 04.

El SITE 04 cuenta además con diversos accesorios como son una cámara fotográfica (figura 32a) y un equipo de iluminación estroboscópica (figura 32b) que se colocan, uno o el otro, enfrente de la ventana superior del compartimiento del capilar.



(b)

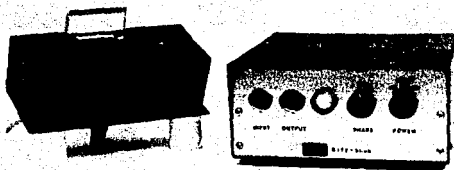


FIGURA 32. ACCESORIOS DEL SITE 04 : CÁMARA FOTOGRAFICA (a) Y FUENTE DE LUZ ESTROBOSCOPICA (b).

Un accesorio importante del SITE 04 permite utilizar pequeñas cantidades de muestra ya que consta de dos tapones para los extremos del capilar que reducen el volumen requerido a aproximadamente 1 ml (figura 33).

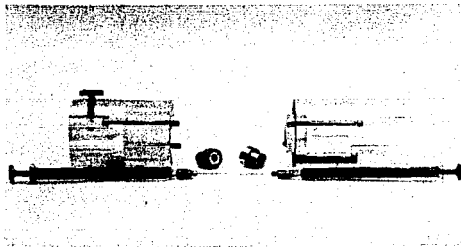


FIGURA 33. ACCESORIO DEL SITE 04 PARA UTILIZAR PEQUEÑAS CANTIDADES.

#### IV.5.2 PROCEDIMIENTO DE MEDICION.

El SITE 04 está diseñado para medir la tensión interfacial vía la ecuación de Vonnegut (ec. 16) mediante la determinación del diámetro de una gota de fase ligera suspendida en una fase pesada, la velocidad de rotación del sistema y la diferencia de densidades de las fases (ésta, obtenida según la sección IV.4). Además, se requiere conocer el factor de amplificación que corrige el diámetro medido. Para obtener estos parámetros se describe a continuación el procedimiento a seguir en el SITE 04 convencional (figura 29) considerando que se cuenta con un mínimo de 20 ml de fase pesada y las densidades de las fases en estudio.

El paso inicial consiste en establecer la temperatura de trabajo en el SITE 04 y mantenerla con una variación de, a lo más, 0.1°C. Esto se logró con un baño termostático Cole Parmer modelo 1268 - 14 utilizando aceite como fluido.

La celda que contiene el sistema en equilibrio térmico se conecta a la entrada de la fase pesada con una manguera de material inerte (ver fig. 29). La fase pesada se introduce al SITE 04 al abrir la válvula de control de flujo (figura 34) hasta llenar el capilar y las cámaras laterales.

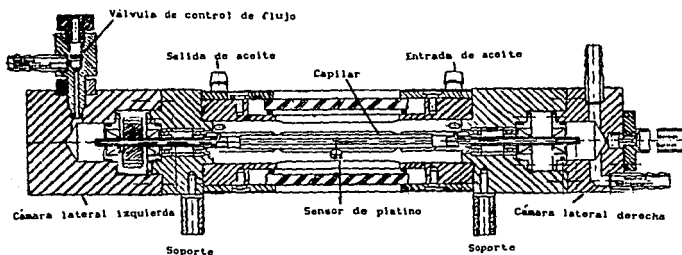


FIGURA 34. CORTE TRANSVERSAL DEL TENSIOMETRO SITE 04.

Existe una salida superior en la cámara de entrada que mantiene el sistema de medición a presión atmosférica y permite evacuar el aire presente. Un poco de fase pesada se deja fluir por el sistema para eliminar el aire remanente y para acondicionar el capilar. En estas condiciones el capilar es puesto a rotar a una

velocidad baja, 2000 rpm, por un tiempo corto, máximo 5 minutos. Entonces, se inyecta una gota de la fase ligera o una burbuja de aire (dependiendo si se quiere determinar la tensión interfacial o superficial) con un volumen entre 15 - 40  $\mu$ l utilizando una jeringa apropiada. Al inyectar este volumen dentro del capilar en rotación (a través de un septum, ver figura 34) se garantiza que la fase ligera de inmediato se localice en el centro del capilar y que no entre en contacto con él.

La gota o burbuja se ubica en el centro del campo visual al ser empujada por la fase pesada cuando se abre lentamente la válvula de flujo. En ese momento se incrementa la velocidad de rotación hasta, p. ej., 4000 rpm y se espera por 5 minutos para alcanzar el equilibrio girostático. Entonces, utilizando un microscopio graduado, se verifica que la longitud de la gota o burbuja ( $l$ ) sea, aproximadamente, mayor o igual a 4 veces su diámetro ( $d$ ). Cuando esta condición se cumple, se procede a medir el diámetro máximo de la gota o burbuja hasta centésimas de unidad del ocular (UO) y a registrar la velocidad de rotación ( $\omega$ ). En los casos contrarios se debe aumentar la velocidad de rotación hasta obtener la condición y entonces se mide el diámetro en UO. Arriba de la velocidad de rotación donde  $l \geq 4d$  se realizan mediciones del diámetro de la gota o burbuja para diferentes velocidades de rotación (p. ej. cada 1000 rpm) una vez alcanzado el equilibrio girostático. Finalmente la velocidad de rotación se disminuye hasta 2000 rpm y se abre la válvula de flujo para eliminar la gota o burbuja.

El procedimiento anterior (desde la introducción de la gota) se repite hasta que al menos el conjunto de mediciones en dos gotas o burbujas independientes presenten valores semejantes.

Dado que todos los diámetros medidos se encuentran en unidades del ocular UO (que corresponden a un valor amplificado con respecto a su valor real debido a i) el índice de refracción de la fase pesada, ii) la curvatura del capilar, iii) el índice de refracción del fluido termostático y iv) la curvatura de la cámara de control de temperatura (ver figura 34)), es necesario que, una vez obtenidos los datos diámetro en UO - velocidad de rotación en rpm para diferentes gotas o burbujas de un sistema, se proceda a determinar el factor de conversión (x) de unidades del ocular UO a milímetros. Esto se realiza con el tubo capilar en reposo y lleno de fase pesada mediante la inserción, a todo lo largo del capilar, de un alambre de acero inoxidable con diámetro de 0.98 mm y la determinación de su diámetro ( $d_{A1}$ ) en varias posiciones. Así, el factor de conversión x es 0.98 mm / promedio de  $d_{A1}$  en UO.

Es importante señalar que para trabajar con el SITE 04 se requieren grandes cantidades de fase pesada, entre 17 y 20 ml. Para el caso de líquidos puros se utilizó una celda sin control de temperatura (figura 35a) como se observa en la figura 29 mientras que para los sistemas bifásicos, la muestra se preparó en una bureta graduada de 50 ml con camisa de vidrio (figura 35b) para controlar su temperatura con un baño Cole Parmer modelo 1268 - 14. En este caso la temperatura se midió con un termómetro digital Cole Parmer modelo 8502 - 12 con sensores YSI serie 700.

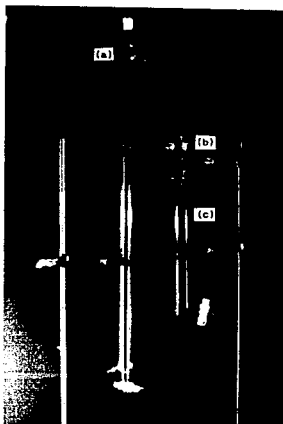


FIGURA 35. CELDAS PARA LOS SISTEMAS DE LIQUIDOS PUROS (a), SISTEMAS BIFASICOS Y CON GRAN CANTIDAD DE MUESTRA (b) Y SISTEMAS CON POCA CANTIDAD DISPONIBLE (c).

Cuando se dispone de pequeña cantidad de fase pesada, mínimo de 2 ml, el SITE 04 y la celda de equilibrio de la muestra se modifican. En nuestro caso se utilizó el SITE 04 en la modalidad de pequeñas cantidades (figura 36) y una celda de vidrio de 34 ml con tapones de hule superior e inferior para el muestreo y con camisa para el control de la temperatura (figura 35c).

El procedimiento de medición con esta modalidad es similar al descrito anteriormente, sólo se modifica en que se inyectan dentro del capilar en reposo 2 ml de fase pesada (uno para acondicionar y el otro para medir) y en que tanto el aire atrapado en el capilar



como la gota o burbuja inyectadas se desplazan, respectivamente, hacia el extremo izquierdo y hacia el centro del capilar (para su medición), al inclinar la plataforma y al aumentar  $\omega$  hasta que se observa su movimiento, aproximadamente a 6000 rpm.

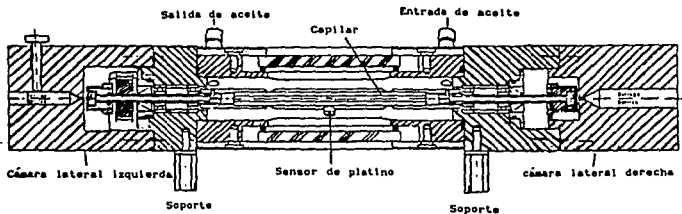


FIGURA 36. CORTE TRANSVERSAL DEL TENSÍOMETRO SITE 04 MODALIDAD DE PEQUEÑAS CANTIDADES.

#### IV.5.3 CALCULO DE $\gamma$ Y SU INCERTIDUMBRE.

Para calcular  $\gamma$  en N/m mediante la ecuación de Vonnegut  $\gamma = \Delta\rho \omega^2 R^3/4$  se requiere utilizar unidades del S.I., es decir,  $\Delta\rho$  en  $\text{Kg/m}^3$ ,  $\omega$  en rad/s y R en m. Empleando el SITE 04 se obtienen la frecuencia de rotación n (donde  $\omega = 2\pi n$ ) en rpm (1/min) y el diámetro de la gota o burbuja d en unidades del ocular UO, mientras que  $\Delta\rho$  se determina con los métodos más comunes en  $\text{g/cm}^3$ . Por lo tanto, para calcular  $\gamma$  en  $\text{mN/m}$  con el SITE se emplea :

$$\gamma = \Delta\rho n^2 (xd)^3 e \quad (19)$$

donde e es un factor de conversión igual a  $3.427 \times 10^{-7} \text{ mN cm}^3 \text{ min}^2/\text{m g mm}^3$  y  $x = 0.98 \text{ mm}$ / diámetro promedio del alambre en UO.

Tomando como ejemplo el cálculo de la tensión interfacial entre 1-pentanol y agua a 20°C obtenida en este trabajo :  $\rho_{\text{fase orgánica}} = 0.8324 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{fase acuosa}} = 0.9915 \text{ g/cm}^3$ , por lo tanto  $\Delta\rho = 0.1591 \text{ g/cm}^3$ ; número de revoluciones leídas en el SITE = 8000  $\text{min}^{-1}$ ; diámetro de la gota = 3.38 UO y diámetro del alambre en la fase acuosa = 3.09 UO. Entonces, el factor de corrección  $x = 0.98\text{mm} / 3.09 \text{ UO} = 0.31766\text{mm/UO}$ .

Sustituyendo estos datos en la ecuación (19) :

$$\gamma = (0.159) (8000)^2 (0.318 \times 3.38)^3 (3.427 \times 10^{-7})$$

$$\gamma = 4.33 \text{ mN/m}$$

Realizando un análisis de unidades :

$$\gamma = (\text{g/cm}^3) (\text{min}^{-1})^2 (\text{mm})^3 (\text{mN cm}^3 \text{ min}^2/\text{m g mm})^3 = \text{mN/m}$$

La reproducibilidad de este resultado se prueba con 14 valores obtenidos en forma independiente que producen  $\gamma = 4.320 \pm 0.016$ .

Los valores de  $\gamma$  obtenidos de esta forma tienen un error implícito menor al 0.05 % cuando la longitud de la gota o burbuja es mayor a cuatro veces su diámetro, tal y como lo establecen Cayias et al <sup>(36)</sup>. Esto se debe a que la ecuación de Vonnegut considera estrictamente una gota o burbuja con forma de tubo cilíndrico con terminaciones hemisféricas y esto prácticamente se alcanza, aunque no completamente, cuando  $l > 4d$ .

Para determinar la incertidumbre en el cálculo de  $\gamma$  debida a las fuentes de error de nuestro procedimiento experimental, se deben considerar las incertidumbres relativas a la diferencia de densidades, velocidad de rotación, lectura del diámetro de la gota

o burbuja y lectura del diámetro del alambre. Esto se realiza al derivar la ecuación (19) :

$$\delta\gamma/\gamma = \delta(\Delta\rho)/\Delta\rho + 2\delta n/n + 3\delta x/x + 3\delta d/d \quad (20)$$

En nuestro caso,  $\delta(\Delta\rho) = 0.00002$ ,  $\delta n = 10$  (este valor es estimado),  $\delta x = 0.004$  y  $\delta d = 0.01$ . Con estos valores se calcula  $\delta\gamma/\gamma$  para la tensión interfacial del sistema 1-pentanol - agua a  $20^\circ\text{C}$  conociendo que  $\Delta\rho = 0.1591$ ,  $n = 8000$ ,  $x = 0.318$  y  $d = 3.38$ . El valor obtenido es  $\delta\gamma/\gamma = 0.05$  que muestra una incertidumbre aceptable.

Si consideramos como valor real para este caso la magnitud de  $\gamma = 4.4 \text{ mN/m}$  (a  $20^\circ\text{C}$  según la tabla III), el error en  $\gamma$  es de 1.82 %. Así, para este sistema se tiene un valor promedio  $\gamma = 4.320$ , una desviación estándar de  $\pm 0.016$ , una precisión experimental  $\delta\gamma/\gamma = 0.05$  y un error del 1.82 %.

## CAPITULO V

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se reportan y discuten los resultados experimentales de tensión superficial e interfacial para los sistemas seleccionados en el capítulo IV.

Para la presentación de los resultados experimentales se utilizan tablas que contienen, en forma general, el valor de  $\gamma$  reportado en la literatura, el valor promedio experimental de  $\gamma$  en  $mN/m$  (de 10 mediciones del diámetro de la gota o burbuja a velocidades de rotación entre 4000 y 7000 rpm para tensiones interfaciales y entre 5000 y 8000 rpm para tensiones superficiales), la desviación estándar de  $\gamma$  ( $\sigma$ ), el porcentaje de error relativo, el diámetro de la gota o burbuja a una velocidad dada ( $d_{vel}$ ) en  $\mu O$  y el factor de amplificación ( $x$ ) en  $mm/\mu O$ .

#### V.1 SISTEMAS LIQUIDO - AIRE.

Los sistemas estudiados tienen valores de  $\gamma$  entre 20 y 70  $mN/m$  y valores de  $\Delta\rho$  entre 1.04 y 0.66  $g/cm^3$ . Para los líquidos de baja viscosidad, en general, la burbuja adopta las características geométricas para determinar  $\gamma$  arriba de 6000 rpm (figura 37). Antes de ésta, la burbuja no se encuentra centrada dentro del capilar (figura 38a), sus dimensiones no son las adecuadas (figura 38b), presenta superficies deformadas y, a veces, muestra ondas en la superficie. Estos problemas desaparecen al aumentar la velocidad de rotación. Por otro lado, cuando los sistemas se

llevan a velocidades muy altas (en algunos casos arriba de 7500 rpm), la burbuja vibra demasiado y es imposible medir sus dimensiones (figura 39).

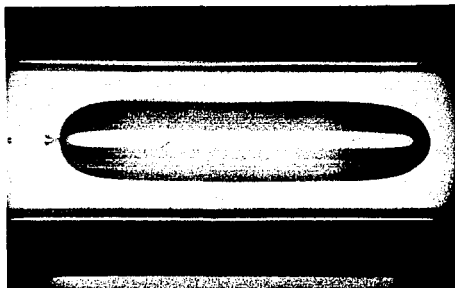


FIGURA 37. BURBUJA DE AIRE DE 10  $\mu$ L ROTANDO EN AGUA A 7000 RPM Y QUE PRESENTA  $L > 4D$ .

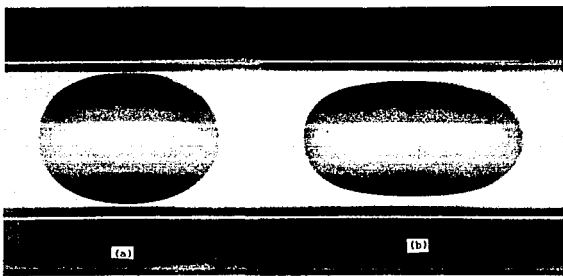


FIGURA 38. BURBUJA DE AIRE DE 10  $\mu$ L ROTANDO EN AGUA A 3000 RPM (a) Y 4000 RPM (b).

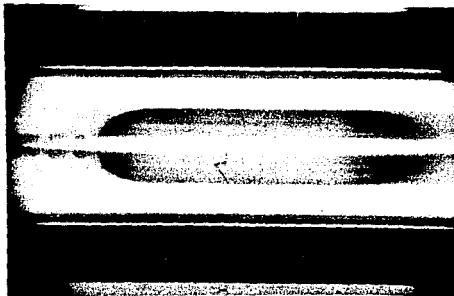


FIGURA 39. BURBUJA DE AIRE DE 10  $\mu$ L ROTANDO EN AGUA A 8000 RPM CON VIBRACION EN SU EJE LONGITUDINAL.

En el caso de líquidos con viscosidad intermedia (alcoholes) y alta (polioles), la burbuja es más estable y se puede medir con mayor facilidad ya que presenta menor deformación y vibración con respecto a los líquidos de baja viscosidad.

En la tabla XI se presentan los resultados de tensión superficial a 20°C en sistemas monocomponentes líquidos en orden descendente de  $\gamma$ . Al comparar las Tablas XI y I se observa que los valores de  $\gamma$  obtenidos son, en promedio, un 5% menores a los reportados en la literatura y que la reproducibilidad de los valores es baja. Considerando que los valores de tensión superficial de líquidos puros son los más confiables que existen, nuestros resultados indican que la medición de  $\gamma$  para estos sistemas utilizando el Krüss SITE-04 no es adecuada.

TABLA XI

 $\gamma_{sup}$  en sistemas monocomponentes líquidos a 20°C

Sistema	$\gamma_p$	$\sigma$	% error	d6000	x
Agua	50.87	0.586	-29.91	4.98	0.322
Etilénglicol	43.44	0.656	-6.56	4.81	0.305
Propilénglicol	35.50	0.463	-1.11	4.67	0.301
p-Dioxano	26.37	0.182	-23.45	4.15	0.307
Acetonitrilo	28.01	0.325	-4.37	4.43	0.322
n-Hexadecano	24.23	0.338	-11.79	4.46	0.302
Ciclohexano	24.25	0.113	-2.92	4.45	0.306
n-Decano	22.66	0.152	-4.91	4.43	0.307
n-Hexano	17.61	0.155	-4.29	4.12	0.314

El valor de  $\gamma$  obtenido para el agua está muy alejado del valor real de 72.58 mN/m lo cual puede atribuirse principalmente a la limpieza ineficiente del capilar. Como es bien sabido, pequeñas impurezas modifican drásticamente su valor. En nuestro caso, el diseño del equipo no permite utilizar mezcla de ácido crómico para limpiar exhaustivamente el capilar, como se recomienda en todo material de vidrio. En el caso del p-dioxano se utilizó un reactivo viejo por lo que el valor es poco confiable.

Es importante señalar que, a pesar de que el diámetro de la burbuja es muy semejante en los últimos cuatro sistemas, los valores de  $\gamma$  son diferentes debido a que la densidad de cada líquido es distinta (ver Tabla X). También, se corroboró que el

valor del factor de amplificación sugerido en el manual del SITE (x constante e igual a 0.31 mm/UO) es correcto.

## V.2 SISTEMAS BINARIOS CON DOS FASES LIQUIDAS.

Los sistemas estudiados tienen valores de tensión interfacial entre 50 y 1.8 mN/m y valores de  $\Delta\rho$  entre 0.13 y 0.34 g/cm<sup>3</sup>. En los sistemas n-alcano - agua, debido a su insolubilidad, la medición se efectuó sobre una gota de alcano puro introducida en agua pura y empleando el SITE normal. Los  $\rho$  se tomaron de la tabla X. Los demás sistemas se trabajaron con fases previamente saturadas en el SITE en la modalidad de pequeñas cantidades. En general, la gota tiene una forma adecuada arriba de 6000 rpm (sistemas con alcanos, figura 40) y de 5000 rpm (sistemas con alcoholes). Abajo y muy arriba de este valor se presentan problemas similares a los de sistemas líquido - aire (figura 41).

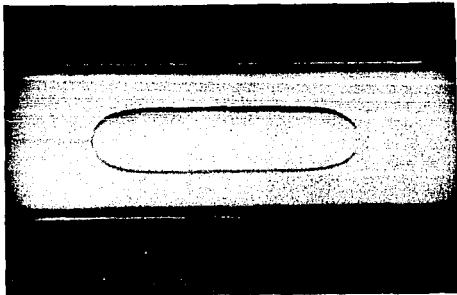


FIGURA 40. GOTA DE n-HEXANO DE 25  $\mu$ L ROTANDO EN AGUA A 6000 RPM EN DONDE L ES PRACTICAMENTE 4D.



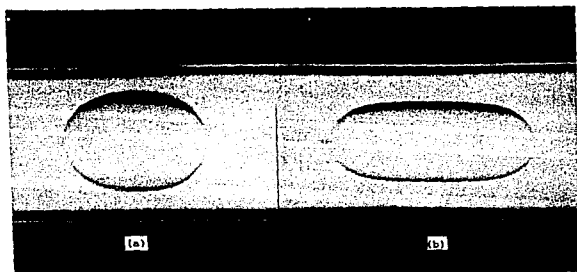


FIGURA 41. GOTA DE n-HEXANO DE 25  $\mu$ L ROTANDO EN AGUA A 2000 RPM (a) Y 4000 RPM (b).

En la tabla XII se muestran los resultados de  $\gamma$  interfacial a 20°C de sistemas alcano - agua y se observa que el valor promedio de  $\gamma$  obtenido es menor en 18% al reportado, lo que de nuevo hace dudar de la limpieza del capilar. Esto concuerda con lo reportado <sup>(55)</sup> para el sistema n-decano - agua donde  $\gamma = 41 \text{ mN/m}$  y  $50.7 \text{ mN/m}$  antes y después de limpiar el capilar con mezcla de ácido crómico.

$\gamma_{\text{int.}}$ en sistemas alcano - agua con dos fases líquidas					
Sistema	$\gamma_p$	$\sigma$	% error	d7000	x
n-Decano	38.58	0.315	-24.66	6.44	0.317
Ciclohexano	43.81	0.334	-12.73	6.98	0.326
n-Hexano	40.95	0.378	-17.18	6.09	0.317

En las tablas XIII y XIV se muestran los resultados de tensión superficial e interfacial obtenidos para el sistema 1-pentanol - agua a 18 y 20°C. Para este sistema, los valores de  $\gamma$  superficial obtenidos concuerdan dentro de un 6% con los reportados en 1926 a 18°C <sup>(18)</sup>, sin embargo, el error en  $\gamma$  interfacial es muy alto a 18°C pero disminuye a un valor muy aceptable a 20°C. Desafortunadamente, no existen mas referencias de estos valores que permitan hacer una comparación más confiable. En este sistema las desviaciones estándar son muy aceptables.

TABLA XIII						
Tensiones del sistema 1-Pentanol - agua a 18°C						
Fase	$\gamma_{lt}$	$\gamma_p$	$\sigma$	% error	$d_{6000}$	x
Acuosa	26.3	24.96	0.133	-5.09	4.00	0.31
Interfase	4.8	4.29	0.046	-10.63	4.10	0.31
Orgánica	21.5	22.78	0.078	+5.97	4.33	0.30

TABLA XIV						
Tensiones del sistema 1-Pentanol - agua a 20°C						
Fase	$\gamma_{lt}$	$\gamma_p$	$\sigma$	% error	$d_{6000}$	x
Acuosa	---	24.80	0.165	-----	3.98	0.318
Interfase	4.4	4.32	0.016	-1.82	4.09	0.318
Orgánica	---	22.51	0.164	----	4.33	0.300

Las densidades de este sistema fueron determinadas utilizando un picnómetro y los resultados a 18°C son  $\rho_{\text{fase acuosa}} = 0.9925$  y  $\rho_{\text{fase organica}} = 0.8342 \text{ g/cm}^3$  mientras que a 20°C se obtiene  $\rho_{\text{fase acuosa}} = 0.9915$  y  $\rho_{\text{fase organica}} = 0.8324 \text{ g/cm}^3$ . En todos estos casos se utilizó el SITE 04 de pequeñas cantidades.

En las tablas XV, XVI, XVII y XVIII se muestran las tensiones superficiales e interfaciales de los sistemas n-butanol - agua e isobutanol - agua a 20 y 25°C. Los resultados de  $\gamma$  interfacial muestran un % de error muy alto a pesar de que sus desviaciones estándar son muy pequeñas. En ambos sistemas, los valores de  $\gamma$  interfacial reportados a 20°C son muy confiables ya que fuentes diversas los han reproducido, aunque en ninguna se utilizó un SITE. Esto indica que, nuevamente, el SITE Krüss utilizado no reproduce adecuadamente los valores de  $\gamma$  interfacial, aunque cabe la posibilidad de que la limpieza ineficiente del capilar genere estos valores por debajo de lo esperado. El valor de  $\gamma_{\text{int}}$  del sistema n-butanol - agua a 25°C de la tabla XVI fué obtenido con un SITE <sup>(52)</sup>. Para este mismo sistema existen los valores de  $\gamma_{\text{int}}$  obtenidos con otros equipos SITE de 1.77 y 1.80 mN/m a 27°C <sup>(42)</sup> lo que muestra la reproducibilidad de este equipo.

Dadas las viscosidades intermedias de las fases ricas en alcohol es posible medir con facilidad  $\gamma_{\text{int}}$  y  $\gamma_{\text{fase organica}}$ .

Las densidades para el sistema n-butanol - agua a 20°C son :  $\rho_{\text{fase acuosa}} = 0.9842$  y  $\rho_{\text{fase organica}} = 0.8418 \text{ g/cm}^3$  mientras que a 25°C son :  $\rho_{\text{fase acuosa}} = 0.9814$  y  $\rho_{\text{fase organica}} = 0.8421 \text{ g/cm}^3$  utilizando un picnómetro.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

TABLA XV

Tensiones del sistema n-Butanol - agua a 20°C

Fase	$\gamma_{11t}$	$\gamma_p$	$\sigma$	% error	$d_{6000}$	x
Acuosa	---	23.38	0.110	-----	3.90	0.319
Interfase	1.8	1.62	0.018	-10.00	3.05	0.319
Orgánica	---	22.08	0.235	-----	4.23	0.304

TABLA XVI

Tensiones del sistema n-Butanol - agua a 25°C

Fase	$\gamma_{11t}$	$\gamma_p$	$\sigma$	% error	$d_{6000}$	x
Acuosa	---	23.31	0.041	-----	3.90	0.319
Interfase	1.74	1.55	0.020	-10.91	3.02	0.319
Orgánica	---	21.78	0.124	-----	4.21	0.304

TABLA XVII

Tensiones del sistema Isobutanol - Agua a 20°C

Fase	$\gamma_{11t}$	$\gamma_p$	$\sigma$	% error	$d_{6000}$	x
Acuosa	---	22.19	0.023	-----	3.88	0.315
Interfase	2.0	1.62	0.013	-19.0	3.16	0.315
Orgánica	---	23.02	0.088	-----	4.17	0.311

TABLA XVIII

Tensiones del sistema isobutanol - Agua a 25°C

Fase	$\gamma_{lit}$	$\gamma_p$	$\sigma$	% error	d6000	x
Acuosa	---	21.79	0.084	-----	3.88	0.314
Interfase	---	1.57	0.012	-----	3.11	0.314
Orgánica	---	22.58	0.092	-----	4.17	0.311

Para el sistema isobutanol - agua las densidades a 20°C son :  
 $\rho_{\text{fase acuosa}} = 0.9852$  y  $\rho_{\text{fase orgánica}} = 0.8527 \text{ g/cm}^3$  mientras que  
 a 25°C se obtiene :  $\rho_{\text{fase acuosa}} = 0.9761$  y  $\rho_{\text{fase orgánica}} =$   
 $0.8392 \text{ g/cm}^3$  utilizando también un picnómetro.

En el caso de sistemas binarios que segregan en dos fases líquidas a temperatura ambiente y que presentan fases saturadas con densidades muy cercanas entre sí ( $\Delta\rho < 0.002 \text{ g/cm}^3$ ), la medición de tensión interfacial con el SITE 04 en la modalidad de pequeñas cantidades es imposible debido a que la gota de fase inferior no se centra a lo largo del eje de rotación ni lo hace al aumentar la velocidad de rotación, de hecho, no modifica sus dimensiones a cualquier cambio de velocidad y así, no adopta nunca la condición de Vonnegut. Por ejemplo, los sistemas metanol - ciclohexano ( $\Delta\rho = 0.00140 \text{ g/cm}^3$  a 35°C <sup>(20)</sup>) y acetonitrilo - ciclohexano ( $\Delta\rho$  experimental de  $0.0005 \text{ g/cm}^3$  utilizando un densímetro a 25 °C) presentan gotas de pequeño volumen que nadan en el interior sin centrarse en el capilar y nunca se elongan.

### V.3 SISTEMA TERNARIO CON DOS FASES LIQUIDAS.

El sistema n-hexano - agua - etanol tiene valores de tensión interfacial entre 50 y 0.096 mN/m y valores de  $\Delta\rho$  entre 0.07 y 0.34 g/cm<sup>3</sup>. En este caso se utilizó el SITE normal. En la tabla XIX se muestran las composiciones y densidades de las fases conjugadas de este sistema a 20°C reportadas por S. Ross y R. Patterson <sup>(25)</sup> que se utilizaron para seleccionar la trayectoria de trabajo. En general, la gota tiene una forma adecuada arriba de 5000 rpm. Abajo y muy arriba de este valor se presentan problemas similares a los de sistemas liquido - aire.

TABLA XIX						
Lineas de unión del sistema n-hexano(1)-agua(2)-etanol(3) a 20°C						
Línea	fase acuosa			fase orgánica		
	comp. (1)	frac. peso (3)	$\rho$	comp. (1)	frac. peso (3)	$\rho$
0	0.000	0.000	0.9982	1.000	0.000	0.6595
1	0.000	0.232	0.9640	0.997	0.003	0.6595
2	0.001	0.325	0.9490	0.995	0.005	0.6595
3	0.002	0.383	0.9382	0.994	0.006	0.6599
4	0.003	0.440	0.9263	0.992	0.008	0.6601
5	0.006	0.518	0.9085	0.988	0.012	0.6600
6	0.20	0.612	0.8924	0.980	0.020	0.6610
7	0.082	0.730	0.8286	0.939	0.060	0.6635
8	0.300	0.640	0.7521	0.862	0.132	0.6787

En la figura 42 se muestra el diagrama de fases de este sistema a 20°C así como las composiciones preparadas en líneas de unión seleccionadas (•) y la trayectoria de trabajo (---).

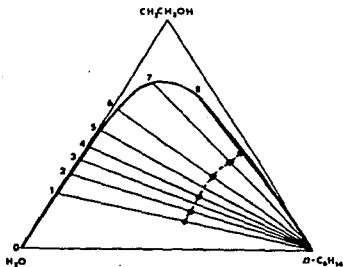


FIGURA 42. DIAGRAMA DE FASE DEL SISTEMA n-HEXANO - AGUA - ETANOL A 20° C Y TRAYECTORIA SEGUIDA EN ESTE TRABAJO.

En este diagrama se observa que las composiciones preparadas son muy cercanas a las líneas de unión seleccionadas por lo que se puede hacer la comparación de los resultados obtenidos con los reportados en la literatura.

En la tabla XX se muestran los resultados a 20°C de las tensiones superficiales e interfacial de las fases en coexistencia de las composiciones preparadas. Para este sistema se utilizó como celda la bureta graduada de 50 ml. En la tabla XX se observa de nuevo que los resultados de todas las tensiones tienen errores importantes con respecto a la referencia (25) donde se utilizó el método de gota pendiente.

TABLA XX

Tensiones del sistema n-hexano - etanol - agua a 20°C

Línea	fase	$\gamma_{lit}$	$\gamma_p$	$\sigma$	% error	$d_{7000}$	x
1	acuosa	37.11	29.38	0.301	-20.83	3.86	0.316
	interfase	14.70	11.95	0.076	-18.71	4.20	0.316
	orgánica	18.5	17.8	0.251	-3.78	3.65	0.321
2	acuosa	31.50	28.19	0.395	-11.56	3.80	0.317
	interfase	9.82	8.85	0.034	-9.88	3.85	0.317
	orgánica	18.5	16.65	0.162	-10.00	3.62	0.316
4	acuosa	28.14	23.65	0.272	-15.95	3.63	0.317
	interfase	6.67	6.16	0.021	-7.65	3.51	0.317
	orgánica	18.4	17.04	0.076	-7.39	3.67	0.315
6	acuosa	26.68	24.00	0.136	-10.04	3.63	0.322
	interfase	3.82	3.77	0.032	-1.31	3.08	0.322
	orgánica	18.7	17.57	0.072	-6.04	3.70	0.315
7	acuosa	23.74	20.12	0.156	-15.25	3.54	0.320
	interfase	1.50	1.34	0.010	-11.94	2.45	0.320
	orgánica	18.8	17.35	0.222	-7.71	3.66	0.317
8	acuosa	18.9	18.70	0.200	-1.06	3.53	0.324
	interfase	0.096	0.133	0.002	+38.54	1.47	0.324
	orgánica	18.7	18.50	0.116	-1.07	3.65	0.322

Las discrepancias entre ambos grupos de valores son independientes de su cercanía al punto de pliegue y en contraste las desviaciones estándar son muy aceptables.



En la figura 43 se muestran los resultados de  $\gamma$  obtenidos con el SITE 04 para este sistema junto con los reportados en la literatura<sup>(25)</sup>, en función de longitud de la línea de unión.

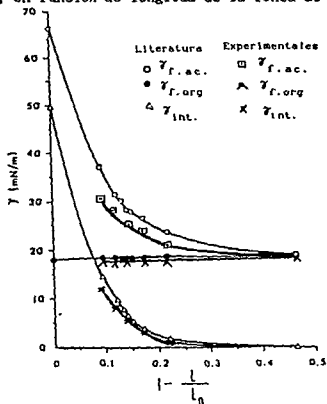


FIGURA 43. TENSIONES SUPERFICIALES E INTERFACIAL DE LAS FASES CONJUGADAS DEL SISTEMA n-HEXANO - AGUA - ETANOL A 20° C EN FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE LA LÍNEA DE UNIÓN CON LOS VALORES EXPERIMENTALES Y LOS REPORTADOS.

Esta figura muestra que los valores de  $\gamma$  obtenidos siguen la tendencia correcta en función de la cercanía al punto de pliegue; sin embargo, presentan desviaciones grandes (en promedio el % de error en  $\gamma_{int} = 11.0$ , en  $\gamma_{acuosa} = 9.33$  y en  $\gamma_{orgánica} = 4.5$ ) con respecto a los valores de la literatura. Esto puede deberse tanto al error usual que el equipo parece cometer (5%) como a la ineficiente limpieza del capilar.

#### V.4 SISTEMA TERNARIO CON TRES FASES LIQUIDAS.

El sistema n-hexadecano - agua - 1-butanol tiene una región de tres fases fluidas a 23°C que presenta tres tensiones interfaciales en el intervalo entre 0.28 y 2.4  $\text{mN/m}$  y con valores de  $\Delta\rho$  entre 0.05 y 0.21  $\text{g/cm}^3$ . En la tabla XXI se muestran las composiciones y densidades de las fases conjugadas del triángulo trifásico reportadas por Y. Sesto et al <sup>(26)</sup> (ver figura 8).

Composición y densidad de las fases conjugadas del triángulo trifásico sistema n-hexadecano(1), agua(2) y 1-butanol(3) a 23°C				
Fase	% volumen (1)	% volumen (2)	% volumen (3)	densidad
Superior	85.9	0.75	13.4	0.7766
Media	15.0	12.9	72.1	0.8239
Inferior	< 0.003	92.99	7.12	0.9868

Se preparó una muestra dentro de la zona de tres fases hasta obtener volúmenes iguales de las mismas para determinar las tensiones interfaciales entre las fases superior, inferior y media y las tensiones superficiales de las mismas. Para este sistema se utilizó el SITE 04 de pequeñas cantidades y la celda indicada en la figura 35c. Las densidades reportadas se utilizaron para calcular las  $\gamma$ . En este sistema tanto las gotas (para medir  $\gamma_{int}$ ) como las burbujas (para medir  $\gamma_{sup}$ ) tienen una forma adecuada para el cálculo de  $\gamma$  arriba de 6000 rpm.

En la tabla XXII se muestran los resultados experimentales de las tensiones determinadas en este sistema junto con las tensiones interfaciales reportadas en la literatura <sup>(26)</sup> utilizando un SITE.

Fase	$\gamma_{lit}$	$\gamma_p$	$\sigma$	% error	d7000	x
Inferior-aire	-----	22.78	0.166	----	3.52	0.316
Media-aire	-----	22.52	0.161	----	3.82	0.308
Superior-aire	-----	22.42	0.250	----	3.98	0.301
Inferior-media	2.120	1.820	0.012	-14.15	2.76	0.316
Inferior-superior	2.39	2.120	0.016	-11.29	2.67	0.316
Media-superior	0.287	0.294	0.002	+2.38	2.33	0.308

Se observa que las tres tensiones interfaciales obtenidas se encuentran en el orden de magnitud esperado aunque presentan un gran porcentaje de error a excepción del caso de la  $\gamma$  entre la fase media, rica en 1-butanol y la fase superior, rica en n-hexadecano (error = 2.38%). De nueva cuenta, la explicación mas razonable es la presencia de impurezas en el agua que modifican el valor de  $\gamma$  de las fases donde ella se encuentre en gran proporción. De nuevo el SITE no reproduce los valores reportados. En el caso de las tensiones superficiales no existen valores reportados para ellas que permitan emitir un juicio.

## V.5 DISCUSION FINAL.

El Tensiómetro Krüss SITE 04 está diseñado para determinar tensiones superficiales e interfaciales de una sola forma : midiendo el diámetro de burbujas o gotas de fase ligera inmersas en una fase pesada y rotando todo el sistema a velocidad constante con la condición de que la longitud de la burbuja o gota sea mayor a cuatro veces su diámetro. Con estos antecedentes se procedió a diseñar el procedimiento óptimo para preparar las muestras, para manejar y operar el equipo, y para realizar la medición.

Siguiendo el procedimiento experimental y la secuencia de cálculo, descritos en el capítulo IV, se obtiene : i) Los valores de tensión superficial de los sistemas líquido - aire ( $\Delta\gamma$  entre 20 y 70  $mN/m$  y  $\Delta\rho$  entre 1.04 y 0.66  $g/cm^3$ ) son un 5% menores a los reportados en la literatura y presentan poca reproducibilidad; ii) La  $\gamma$  interfacial de sistemas alcano - agua ( $\Delta\gamma$  alrededor de 50  $mN/m$  y  $\Delta\rho$  entre 0.34 y 0.22  $g/cm^3$ ) es un 18% menor a la reportada y su  $\sigma$  es de 0.34; iii) Las tensiones superficiales e interfacial de sistemas alcohol - agua ( $\Delta\gamma_{sup}$  alrededor de 23  $mN/m$  y  $\Delta\rho$  entre 1.00 y 0.83  $g/cm^3$ ,  $\Delta\gamma_{int}$  entre 4.8 y 1.8  $mN/m$  y  $\Delta\rho$  entre 0.16 y 0.13  $g/cm^3$ ) tienen un error del 5% y del 11%, respectivamente, con reproducibilidad muy aceptable ( $\sigma = 0.08$ ); iv) Las tensiones superficiales e interfaciales del sistema n-hexano - agua - etanol ( $\Delta\gamma_{sup}$  entre 72 y 18  $mN/m$  y  $\Delta\rho$  entre 1.00 y 0.66  $g/cm^3$ ,  $\Delta\gamma_{int}$  entre 50 y 0.096  $mN/m$  y  $\Delta\rho$  entre 0.07 y 0.34  $g/cm^3$ ) tienen errores del 7% y del 11%, respectivamente, con  $\sigma = 0.12$ ; y v) Las  $\gamma_{int}$  del sistema n-hexadecano - agua - 1-butanol ( $\Delta\gamma$  entre 0.28 y 2.4  $mN/m$

y  $\Delta\rho$  entre 0.05 y 0.21 g/cm<sup>3</sup>) tienen errores del 10% y desviación estándar igual a 0.01.

Es importante señalar que en este trabajo se obtuvieron valores de  $\gamma_{sup}$  en sistemas alcohol - agua que no se reportan en la literatura por lo que no se pueden comparar. Además, se intentó sin éxito determinar las  $\gamma_{int}$  de sistemas con  $\Delta\rho < 0.003$  g/cm<sup>3</sup>.

Al analizar los resultados obtenidos se observa que las tensiones superficiales e interfaciales tienen un error, en general, del 5% y del 10% respectivamente. Se observa también que la precisión de los valores experimentales de  $\gamma$  mejora cuando la magnitud de  $\gamma$  se reduce. Sabiendo que el error implícito en  $\gamma$  utilizando la ecuación de Vonnegut es de solo 0.05%, los errores obtenidos en este trabajo pueden explicarse tomando en cuenta los siguientes puntos :

1) No se pudo medir directamente la velocidad de rotación de la burbuja o gota y ésta se consideró igual a la leída en el SITE, lo que no necesariamente es cierto, principalmente, en líquidos poco viscosos. Aunque esta diferencia disminuye a velocidades de rotación altas, es una fuente de error adicional al cálculo de  $\gamma$ . Por ejemplo, si se considera que todo el error experimental en las determinaciones de  $\gamma$  proviene de esta diferencia, se obtiene que la velocidad de rotación en el caso de la  $\gamma_{sup}$  de líquidos orgánicos debe modificarse en, a lo más, un 4% y en el caso de la  $\gamma_{sup}$  de fases acuosas o cualquier  $\gamma_{int}$  en general, esto aumenta hasta un 10%. Estos cálculos corroboran la importancia de medir en forma directa la velocidad de rotación de la burbuja o gota.

2) Los errores más grandes se han encontrado en sistemas que contienen fases acuosas y, como sus  $\gamma$  son muy sensibles a la presencia de impurezas, esto hace dudar tanto de la pureza del agua utilizada como de la limpieza del capilar. Para disminuir estas fuentes de error se requiere disponer de agua de mejor calidad así como implementar un método adecuado que permita una limpieza profunda del capilar (tal vez con mezcla de ácido crómico) y que no dañe el equipo.

3) Existen pocos valores experimentales de  $\gamma$  reportados en la literatura, principalmente en el caso de tensiones interfaciales y de tensiones superficiales de fases saturadas. Además, de los pocos valores reportados no existe información suficiente que indique la confiabilidad de estos (exactitud y precisión) ni la pureza de los reactivos utilizados. Esto no permite tener un marco de referencia adecuado para verificar la confiabilidad del SITE 04. Por lo tanto, los resultados experimentales de esta tesis son un estudio real de la aplicabilidad de este equipo, especialmente, en tensiones superficiales e interfaciales de sistemas formados por líquidos de baja viscosidad.

Finalmente, los errores encontrados no pueden asociarse a variaciones en temperatura ya que ésta se controló eficazmente en  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Con respecto a la pureza de los reactivos utilizados, con excepción del agua, los resultados de  $\gamma$  no son tan alejados al valor esperado, a pesar de que los reactivos utilizados no fueron de alta pureza.

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

La metodología general propuesta para la medición de tensiones superficiales utilizando el Krüss SITE 04 es llenar el capilar con la fase líquida y ponerlos en rotación (2000 rpm) durante 5 minutos; a continuación, se introduce, con ayuda de una jeringa adecuada, una burbuja de aire; se nivela la plataforma y se aumenta  $\omega$  hasta 5000 rpm; se espera 10 minutos para alcanzar el equilibrio girostático y, si la longitud de la burbuja es mayor a cuatro veces su diámetro, se procede a la medición del diámetro máximo de la burbuja. Este procedimiento se realiza unas diez veces utilizando varias gotas a diferentes velocidades de rotación hasta obtener una  $\gamma$  promedio confiable. En este caso la densidad utilizada en el cálculo de  $\gamma$  es la de la fase líquida.

En el caso de las tensiones interfaciales, las fases deben preequilibrarse aproximadamente por 12 horas, después de lo cual se llena el capilar con la fase pesada y se inyecta a una velocidad de rotación aproximada de 2000 rpm una gota de fase ligera (para evitar que la gota se pegue a la pared del capilar y se produzca una contaminación). En estos casos el tiempo de espera para obtener condiciones de equilibrio es de unos 15 minutos, se verifica la condición de Vonnegut al igual que en el caso anterior, se mide el diámetro máximo de la gota y se obtienen aproximadamente diez valores de  $\gamma$ . Las densidades de las fases en coexistencia deben determinarse con un método adecuado.

El valor del factor de amplificación sugerido en el manual del equipo ( $x = 0.31\text{mm/UO}$ ) es adecuado como se observa en los resultados; sin embargo para mediciones mas precisas, se requiere determinar  $x$  midiendo el diámetro del alambre inmerso en cada nueva fase pesada.

Los resultados obtenidos muestran que el SITE 04 reproduce con buena precisión los valores de tensión superficial de fases líquidas no acuosas y poco viscosas con un error del 5% en los intervalos de  $\Delta\gamma$  de 20 a 30  $\text{mN/m}$  y  $\Delta\rho$  de 0.66 a 1.00  $\text{g/cm}^3$ .

Los valores experimentales de las tensiones interfaciales en el intervalo  $\Delta\gamma$  entre 0.3 y 10  $\text{mN/m}$  y  $\Delta\rho$  entre 0.04 y 0.30  $\text{g/cm}^3$ , medidas con el SITE 04, se obtienen con una alta precisión pero muestran errores del 10% con respecto a valores de la literatura.

El equipo SITE 04 no puede determinar la  $\gamma$  en sistemas con una diferencia en densidad menor a 0.003  $\text{g/cm}^3$ .

Se propone como sistema estándar para la reproducción de valores de tensión interfacial a la zona trifásica del sistema n-hexadecano - agua - 1-butanol debido a : i) sus tensiones son solo función de la temperatura; ii) sus magnitudes se encuentran en el intervalo  $\Delta\gamma$  de 0.28 a 2.4  $\text{mN/m}$  y tienen  $\Delta\rho$  entre 0.05 y 0.21  $\text{g/cm}^3$ ; iii) aunque el error promedio en este sistema es del 10%, al asociar el error totalmente a la velocidad de rotación se encuentra que este sería de a lo más un 6%; iv) la desviación estándar promedio de los resultados fué de 0.01 y v) desde el punto de vista experimental, es un sistema fácil de preparar y poco sensible a la presencia de impurezas en los reactivos.



Cuando se necesite un sistema estándar que tenga valores de  $\gamma$  en función de la temperatura se propone que se utilice la zona bifásica de los sistemas alcohol - agua debido a son muy sensibles a los cambios de temperatura y poco sensibles a la presencia de impurezas (ésto por estar lejos de su punto crítico de solubilidad).

Entre los proyectos futuros que surgen como resultado de este trabajo se recomiendan : 1) Utilizar agua de la mejor calidad posible e implementar una técnica que permita la limpieza adecuada del capilar sin dañarlo, con lo que se pretende evitar contaminaciones a los líquidos en estudio y así obtener valores mas exactos de  $\gamma$ ; 2) Emplear métodos alternativos de medición de  $\gamma$ , diferentes a la utilización de la ecuación de Vonnegut (como lo hace el SITE) para que pueda corroborarse el valor obtenido; por ejemplo , se propone emplear el método de Slattery & Chen que determina  $\gamma$  a partir de la resolución de la ecuación diferencial de la forma de la burbuja o gota y de la medición del diámetro y longitud de la gota o burbuja; 3) Medir directamente la velocidad de rotación de la burbuja o gota con un método conveniente y 4) Determinar  $\gamma$  en diferentes sistemas con el SITE y otras técnicas de confiabilidad probada para establecer en forma más precisa el intervalo de aplicabilidad del tensiómetro de gota rotatoria respecto a la magnitud de  $\gamma$  y la diferencia en densidad del sistema.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Pugacevich P. P. "Interphase Surface Tension" cap. 20 en Experimental Thermodynamics vol. 2 Butterworths, Londres (1975).
- (2) Partington J. R. An Advanced Treatise on Physical Chemistry vol. 2 pags. 134 - 207 Longmans, Green & Co. (1955).
- (3) Padday J. F. "The Theory of Surface Tension" en Surface and Colloid Science vol. 1 pags. 40 - 95 Matijevic, E. (ed) Wiley-Interscience New York, U.S.A. (1969).
- (4) Rowlinson J. S. & B. Widom. Molecular Theory of Capillarity cap. 1 Clarendon Press, Oxford (1982).
- (5) Segner J. "De Figuris Superficierum Fluidarum" Comment. Soc. Reg. Götting 1, 301 (1751).
- (6) Aveyard R. & D. A. Haydon. An Introduction to the Principles of Surface Chemistry pags. 9 - 12 Cambridge Univ. Press. (1973).
- (7) Davies J. T. & E. K. Rideal. Interfacial Phenomena 2a. ed. New York (1963).
- (8) Prigogine I. & R. Defay. Surface Tension & Adsorption Wiley, New York (1966).
- (9) Hiemenz P. C. Principles of Colloid And Surface Chemistry pags. 209 - 246 Marcel Dekker Inc., New York (1977).
- (10) Castellan G. W. Fisicoquímica 2a. ed. pag. 432 Addison Wesley Iberoamericana, México (1987).
- (11) Becher P. Las Emulsiones 1a. ed. pags. 6,9,22,23. Ed. Blume, Madrid, España (1972).
- (12) Bikerman J. J. Surface Chemistry 2a. ed. Academic Press, New York (1958).
- (13) Riddick J. A. & W. G. Bunger. Organic Solvents : Physical Properties & Methods of Purification Wiley Interscience, 3rd. ed., New York (1970).
- (14) Kovosi G. & E. sz. Kovats "Density and Surface Tension of 83 Organic Liquids" J. Chem. Eng. Data 26 323 - 333 (1981).

- (15) Simmrock K. H., R. Janowsky & A. Ohnsorge. Critical Data of Pure Substances vol. 2 Chemistry Data Series Dechema, Frankfurt, Alemania (1986).
- (16) Pimentel G. C. & A. L. McClellan. The Hydrogen Bond pags 63 - 65 W.H. Freeman and Co., San Francisco (1959).
- (17) Adamson A. W. Physical Chemistry of Surfaces John Wiley & Sons, New York, 5th ed. (1990).
- (18) Rideal E. K. Surface Chemistry pags. 2 - 3 Cambridge University Press (1926).
- (19) Girifalco L. A. & R. J. Good "A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension" *J. Phys. Chem.* 61 904 - 909 (1957).
- (20) Kahlweit, M.; G. Busse, D. Haase & J. Jan. "Wetting-nonwetting Transition at the Liquid-Air Interface of Methanol-Cyclohexane-Water Mixtures" *Phys.Rev.A* 38 1355 - 1401 (1988).
- (21) Aratono M. Comunicación personal.
- (22) Aratono M. & K. Motomura "Ultralow Interfacial Tension in the Vicinity of the Upper Critical Solution Temperature of the Mixture of Water and Isobutyric Acid" *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 58 3205 - 3209 (1985).
- (23) Aratono M. & K. Motomura "Ultralow Interfacial Tension in the Vicinity of the Lower Critical Solution Temperature of the Mixture of Water and Diethylene Glycol Diethyl Ether" *J. Colloid Interface Sci.* 117 159 - 164 (1987).
- (24) Sorensen J. M. & W. Arlt. Liquid - liquid equilibrium Data Collection Ternary Systems vol. V parte 2 pag. 10 Chemistry Data Series, Dechema, Frankfurt, Alemania (1980).
- (25) Ross S. & R. E. Patterson. "Surface and Interfacial Tensions of Conjugate Solutions in Ternary Systems" *J. Chem. Eng. Data* 24 111 - 115 (1979).
- (26) Seeto Y., J. E. Puig, L. E. Scriven & H. T. Davis. "Interfacial Tensions in Systems of Three Liquid Phases" *J. Colloid Interface Sci.* 96 360 - 372 (1983).

- (27) Rosen M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena pags. 2 - 3 John Wiley & Sons, U.S.A. (1978).
- (28) Princen H. M. "The Equilibrium Shape of Interface, Drops, and Bubbles. Rigid and Deformable Particles at Interfaces" en Surface and Colloid Science vol II pags. 2 -3 Matijevic, E. (ed) Wiley-Interscience, New York, U.S.A. (1969).
- (29) Adam N. K. Physics and Chemistry of Surfaces cap. IX Dover Publication Inc., New York, U.S.A. (1968).
- (30) Vrij A. & H. M. Fijnaut "Laser Beat Spectroscopy of Thin, Free, Liquid Films" Nature 246 118 - 119 (1973).
- (31) Pouchelon A., J. Meunier, D. Langevin & A. Cazabat. "Light Scattering from Oil-Water Interfaces: Measurements of Low Interfacial Tensions" J. Physique Lett. 41 239 - 242 (1980).
- (32) Wims A. M., J. V. Sengers, D. McIntyre & J. Shereshefsky "Interfacial tension of 3-Methylpentane-Nitroethane near the critical point" J.Chem.Phys. 52 3042 - 3049 (1970).
- (33) Matubayasi N., M. Dohzono, M. Aratono, K. Motomura & R. Motuura "Thermodynamic study on the adsorption of dioctadecyl ether at hexane/water interface" Bull.Chem.Soc.Jpn. 52 1597 - 1600 (1979).
- (34) Langevin D. "Microemulsions" Accounts of Chemical Research 21 255 - 260 (1988).
- (35) Vonnegut B. "Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions" Rev. Sci. Inst. 13 6 - 9 (1942).
- (36) Caylas J. L., R. S. Schechter & W. H. Wade "The Measurement of Low Interfacial Tension via the Spinning Drop Technique" en Adsorption at Interfaces K. L. Mittal (ed) ACS Symposium Series 8. Washington, D.C. (1975).
- (37) Princen H. M., Y. Z. Zia & S. G. Mason. "Measurement of Interfacial Tension from the Shape of a Rotating Drop" J. Colloid Interface Sci. 23 99 - 107 (1967).
- (38) Patterson H. T., K. H. Hu & T. H. Grindstaff J. Polymer Sci. 34 31 (1971).

(39) Ryden J. & Albertsson "Interfacial Tension of Dextran - Polyethylene Glycol - Water Two - Phase System" *J. Colloid Interface Sci.* 37 219 (1971).

(40) Torza S. "The Rotating-bubble apparatus" *Rev. Sci. Instrum.* 46 778 - 783 (1975).

(41) a) Cayias J. L., R. S. Schechter & W. H. Wade "Modeling crude oils for low interfacial tension" *Soc. Pet. Eng. J.* 351 - 357 (Dicembre 1976).

b) Cayias J. L., R. S. Schechter & W. H. Wade "The utilization of petroleum sulfonates for producing low interfacial tensions between hydrocarbons and water" *J. Colloid Interface Sci.* 59 31 - 38 (1977).

c) Cash L., J. L. Cayias, G. Fournier, D. Macallister, T. Schares, R. S. Schechter & W. H. Wade "The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures" *J. Colloid Interface Sci.* 59 39 - 44 (1977).

d) Wade W. H., R. S. Schechter & J. C. Morgan "Interfacial tension and phase behavior of surfactants systems" *Soc. Pet. Eng. J.* 242 - 252 (Agosto 1978).

(42) Manning C. D., L. E. Scriven "On Interfacial Tension Measurement with a Spinning Drop in Gyrostatic Equilibrium" *Rev. Sci. Instrum.* 48 1699 - 1705 (1977).

(43) Slattery J. C., J. D. Chen "Alternative Solution for Spinning Drop Interfacial Tensiometer" *J. Colloid Interface Sci.* 64 371 - 373 (1978).

(44) Burkowsky M., C. Marx "Applications for the Spinning-Drop Technique for Determining Low Interfacial Tension" *Tenside Detergents* 15 247 - 251 (1978).

(45) Fink T. R. & D. P. Hearn "Multicell spinning drop interfacial tensiometer" *Rev. Sci. Instrum.* 49 188 - 193 (1978).

(46) Puig J. E., E. I. Frances, H. T. Davis, W. G. Miller & L. E. Scriven "On interfacial tensions measured with alkyl aryl sulfonate surfactants" *Soc. Pet. Eng. J.* 71 - 82 (Abril 1979).

(47) Capelle A. "Measurement of low interfacial tension between crude oil and formation water with dissolved surfactants by the spinning drop technique: fact or fiction?" en Surface Phenomena Enhanced Oil Recovery (Proc. Symp) 229 - 236 (pub 1981).

(48) Seeto Y. & L. E. Scriven "Precision spinning drop interfacial tensiometer" *Rev. Sci. Instrum.* 53 1757 - 1761 (1982).

(49) Silberberg A. Tesis de Doctorado, Universidad de Basel, Suiza, 1952.

(50) Mezzomo R. F. & P. W. Teixeira "Método modificado do volume da gota para tensiometria da gota girante" *B. téc. PETROBRAS* 25 199 - 205 Rio de Janeiro, Brasil (1982).

(51) Rochelau M. J. "Design, construction and testing of a spinning drop tensiometer" Tesis de Maestria, Universidad North-western, Chicago (1967).

(52) Currie P. K., J. Van Nieuwkoop "Bouyancy Effects in the Spinning-Drop Interfacial Tensiometer" *J. Colloid Interface Sci.* 87 301 - 316 (1982).

(53) Mackay D. & K. Hossain "Interfacial tensions of oil, water, chemical dispersants systems" *Can. J. Chem. Eng.* 60 546 - 550 (1982).

(54) Coucoulas L. M., R. A. Dawe & E. G. Mahers "The refraction correction for the spinning drop interfacial tensiometer" *J. Colloid Interface Sci.* 93 281 - 284 (1983).

(55) Lofgen H., R. D. Neuman, L. E. Scriven & H. T. Davis "Laser light-scattering measurements of interfacial tension using optical heterodyne mixing spectroscopy" *J. Colloid Interface Sci.* 98 175 - 183 (1984).

(56) Aveyard R., B. P. Binks et al "Interfacial Tension Minima in Oil-Water-Surfactant Systems" *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 a)* 81 2155 - 2168 (1985), b) 82 125 - 142 (1986) & c) 82 1755 - 1770 (1986).

(57) Shinoda K., Y. Shibata "Principles for the Attainment of Minimum Oil-Water Interfacial Tension by Surfactants: The Characteristics of Organized Surfactant Phase" *Colloid & Surfaces* 12 185 - 196 (1986).

(58) Haase, D. T. Tesis de Doctorado, Universidad de Göttingen, Alemania (1987).

(59) León Muñoz, Juan Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México (1991).