

Tensión Superficial, Importancia de las Mediciones en la Metrología de Densidad con un Valor de Incertidumbre Aceptable

Julio C. Díaz. J., Luis O. Becerra. S.

Centro Nacional de Metrología
km 4,5 Carretera a Los Cués, 76246, Querétaro, México.
jdiaz@cenam.mx

RESUMEN

La exigencia en la industria es cada día mayor en lo que a gestión de calidad se refiere, lo que requiere mayor calidad en la calibración, verificación y ajuste de los equipos, dicha calidad depende de las diferentes magnitudes y por ende de las propiedades físicas. En diferentes sectores industriales y en centros de investigación, es indispensable el conocimiento del valor de las propiedades físicas de los líquidos, entre ellas, la tensión superficial. El presente trabajo aborda la importancia del conocimiento del valor de la tensión superficial en mediciones de densidad con un valor de incertidumbre aceptable, para la correcta obtención de datos en calibraciones de instrumentos de medición de densidad.

1. INTRODUCCIÓN

La determinación de las propiedades físicas de los líquidos (Densidad, viscosidad, compresibilidad, tensión superficial) juega un papel importante en diferentes aplicaciones, como lo son, industriales y metrológicas.

Para alguna mediciones es importante el conocimiento de éstas propiedades, ya que al momento de determinar la incertidumbre de alguna medición, el valor de incertidumbre combinada trae consigo los aportes de las incertidumbres generadas por cada una de las variables que intervienen en el modelo de medición.

Hasta la fecha el estudio que se ha realizado a las diferentes propiedades físicas de los líquidos no ha sido equitativo, de ellas las que menor enfoque de estudio han presentado son la tensión superficial (TS) y la compresibilidad.

En el presente trabajo se aborda la importancia de la medición de la TS y los aportes que ha realizado el Centro Nacional de Metrología (CENAM) al tema.

La TS es un fenómeno de superficie y es la tendencia de un líquido a disminuir su superficie hasta que su energía de superficie potencial es mínima, por lo tanto, es una fuerza tangencial neta en el límite del líquido, dirigida hacia su interior, que se opone a que las moléculas de líquido se escapen de su interior [1], lo que genera la formación del menisco en tubos estrechos.

La TS depende de diferentes variables, la naturaleza del líquido (composición, estructura molecular), temperatura, fuerzas intermoleculares (adherencia, cohesión, fuerzas de Vander Walls, etc.), la fuerza de gravedad, entre otras.



Fig. 1 Formación del menisco.

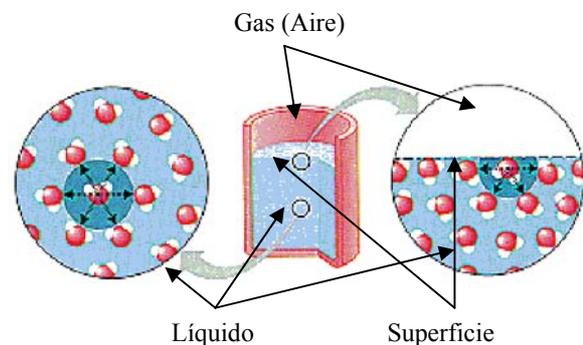


Fig. 2 Interacción molecular en líquido y gas.

Como se mencionó la TS es un fenómeno de superficie, y ésta se presenta cuando tenemos un

sistema compuesto por un líquido y un gas (Aire) [2]. Se sabe que en el líquido las moléculas se encuentran más unidas que en el gas, por lo que la TS del medio es la generada por el líquido, esto debido a que en el gas las moléculas se encuentran bastante separadas entre sí, por lo tanto la fuerza de cohesión entre ellas es despreciable. Ver Fig. 2.

En la parte izquierda de la Fig. 2 se observa que las moléculas que se encuentran en el interior del líquido son influenciadas por fuerzas de atracción y de repulsión (fuerzas intermoleculares), dichas fuerzas son equilibradas ($\Sigma F=0$), a menos que influya una fuerza externa la fuerza resultante es 0. Sin embargo esto no sucede en la superficie del sistema, como se ve en el lado derecho de la Fig. 2 las moléculas que se encuentran en la parte del líquido ejercen fuerzas que resultan ser mayores a las ejercidas en la parte del gas (aire), dicha fuerza está determinada por:

$$E = S + \gamma \tag{1}$$

Donde E es la energía superficial, S es la superficie libre del líquido, y γ es la tensión superficial.

2. IMPORTANCIA Y RELEVANCIA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL

Para entender algunos conceptos se presenta a continuación la siguiente terminología:

- Interface: Término general cuando se habla de la interacción entre fases (líquido/gas, líquido/líquido, líquido /sólido, etc.) pero especialmente usada para la capa líquido/líquido.
- Superficie: Término normalmente usado para la capa líquido/gas.
- Tensión Interfacial: En términos sencillos, la tensión que se presenta para la interacción entre capas líquido/líquido.
- Tensión Superficial: La tensión que se presenta en la interacción entre capas líquido/gas.
- Energía libre Interfacial: Exceso de energía libre en la interface líquido/sólido.
- Energía libre Superficial: Exceso de energía libre en la interface gas/sólido.
- La Tensión puede representarse mediante dos símbolos griegos γ o σ .

La TS resulta ser una magnitud fundamental para entender fenómenos como la capilaridad, solubilización de fluidos inmiscibles, así como para caracterizar los efectos de compuestos surfactantes.

De igual forma, influye en diversas aplicaciones (medicina, procesos biológicos, soldadura aeroespacial, automotriz, etc.), por lo que conocer el valor de dicha propiedad para algunas aplicaciones.

En metrología la TS se encuentra involucrada en diversos fenómenos, pero principalmente en aquellos relacionados con metrología de densidad, principalmente en el método de pesada hidrostática, ya que el patrón de densidad se encuentra suspendido de una balanza mediante un alambre, el cual entra en contacto con el líquido en el que se encuentra inmerso el sólido, esto provoca la formación de un menisco, y el tamaño de dicho menisco depende del valor de la TS del líquido.

Otro proceso importante es el de la influencia del valor de la TS de los líquidos que son empleados para la calibración de hidrómetros y en donde se utiliza el mismo, ya que en la espiga se presenta la formación del menisco debido a la TS del líquido. A continuación se presenta un caso en el que se puede ver la influencia de la TS en una calibración de hidrómetros.

En la calibración de hidrómetros se usa la siguiente ecuación utilizando el método de Cuckow [5]:

$$\rho_x = (\rho_L - \rho_{a1}) \left(\frac{m_a + \frac{\pi D \gamma_x}{g}}{m_a - m_L + \frac{\pi D \gamma_L}{g}} \right) + \rho_{a1} \tag{2}$$

donde ρ_x es la densidad del hidrómetro en punto x ; ρ_L es la densidad del líquido; ρ_{a1} es la densidad del aire; m_a es la masa del hidrómetro en el aire; m_L es la masa del hidrómetro en el líquido en punto x ; π es el valor de pi; D es el diámetro de la espiga en punto x ; g es el valor de la aceleración de la gravedad; γ_x es la tensión superficial del líquido en el que se va a usar el hidrómetro; y γ_L es la tensión superficial del líquido en el que se va a calibrar el hidrómetro.

Como se observa en la Ec. (2), existen dos valores de TS, en los que además se involucra el diámetro de la espiga. Un Δ en el valor de TS de 0,01 N/m producirá un Δ en el valor de densidad de 0,1 kg/m³, valor no despreciable para las calibraciones de algunos densímetros de inmersión considerando que pueden tener resoluciones desde 0,01 kg/m³.

3. MÉTODOS PARA LA MEDICIÓN DE LA TS, AVANCES Y APORTES A SU ESTUDIO

Los métodos para la medición se pueden dividir dependiendo de la naturaleza de la medición (dinámica o estática). En el presente trabajo se analizan algunos métodos en ambiente estático, es decir sin movimiento del fluido.

El método del ascenso del capilar (líquido-gas), en el que un líquido asciende por un tubo capilar y moja las paredes del tubo, debido a ello, forma un menisco en la superficie por la diferencia de presión entre el líquido contenido en el recipiente y la presión del líquido en el interior del capilar. Esta diferencia de presión provoca un ascenso del líquido en el interior del capilar que se detiene en el momento en que las presiones se equilibran, es decir, la presión hidrostática de la columna de líquido en el capilar y la presión fuera del mismo [6].

Método de la gota colgante. Consiste en analizar la forma de una gota suspendida de un tubo capilar considerando que la gota es simétrica respecto a un eje central vertical (esto es que la gota se puede ver de cualquier ángulo), y la gota se analiza cuando se encuentra estática. El análisis puede efectuarse con una cámara o digitalizando la imagen de la gota, entonces la forma de la gota será proporcional a la TS del líquido que se calcula mediante la fórmula de Yung-Laplace [7].

Y en los métodos dinámicos:

El del anillo de Du Nuoy (líquido-líquido y líquido-gas). En este método se determina la fuerza necesaria para separar un anillo de la superficie, bien suspendido el anillo del brazo de una balanza, o utilizando un sistema de hilo de torsión. La fuerza para despegarlo está relacionada con la TS [8].

Método de Wilhelmy-Plate ((líquido-líquido y líquido-gas). En éste método se suspende una placa sobre una balanza, dicha placa se sumerge de manera que las superficie del líquido rodee la placa, se deja en dicha posición y por la fuerza que balancea el peso de la placa y la fuerza ejercida por el menisco se puede determinar la TS [9].

Método del peso de la gota o volumen de la gota (líquido-líquido y líquido-gas). Consiste en determinar el peso o el volumen de las gotas de un líquido que se desprenden lentamente de la punta de un tubo estrecho o capilar montado de forma vertical. El peso de la gota (o el volumen) se

relaciona con la fuerza debida a la TS. El momento de desprendimiento de las gotas ocurre cuando su peso ya no está equilibrado por la TS que se ejerce a lo largo de la periferia exterior del extremo de la pipeta [10].

Método de la presión máxima de la burbuja. En el que una pequeña burbuja se forma en la extremidad de un tubo pequeño inmerso en el líquido, cuando se le aplica una presión, esto hace que el radio de la burbuja aumente. Cuando la burbuja llega a ser un hemisferio de radio igual al radio del tubo, todo aumento ulterior de la presión provoca la desaparición de la burbuja ya que se dilata y luego se desprende, la presión aplicada, es igual a la diferencia de presión entre los dos lados de la superficie curva, a la cual se agrega la presión hidrostática, función de la profundidad h del orificio del tubo, al conocer dicha presión se puede conocer el valor de la TS [11].

Los métodos que a continuación se describen son explicados con mayor atención ya que son los que actualmente se están usando en el CENAM mediante el desarrollo de proyectos.

Método de pesada hidrostática [1]. Éste método se basa en el principio de Arquímedes, determinando el empuje del líquido sobre una espiga suspendida de una balanza, en la cual se toman las indicaciones y a partir de ellas se determina la TS mediante la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{(W_1 + W_2) \cdot \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_G}\right) + (\rho_F + \rho_L) \cdot V_T - 2m}{2} \cdot \frac{g}{\pi \cdot d} \quad (3)$$

donde γ es la tensión superficial; W_1 es la indicación en la balanza de la pesada 1; W_2 es la indicación en la balanza de la pesada 2; ρ_G es la densidad del patrón utilizado en la medición correspondiente; ρ_L es la densidad del líquido; ρ_F es la densidad del aire; V_T es el volumen total de la espiga; m es la masa de la espiga; g es la fuerza de gravedad; π es el valor de pi; y d es el valor del diámetro de la espiga.

La espiga tiene que ser cerrada en sus dos extremos, se toma una referencia de la espiga aproximadamente a la mitad, se realiza la pesada de la espiga en dicha posición comparándola con

patrones de masa de igual peso (esta será la indicación 1), posteriormente se voltea la espiga para realizar las mediciones correspondientes (indicación 2), tomando especial cuidado en dejar la espiga exactamente en la marca que se tomó como referencia para ello se realiza la medición del menisco y se sitúa dicha marca en el eje horizontal del menisco, para ello se puede utilizar una cámara para la digitalización de la imagen ya que de ésta ubicación de la espiga depende el resultado de la medición.

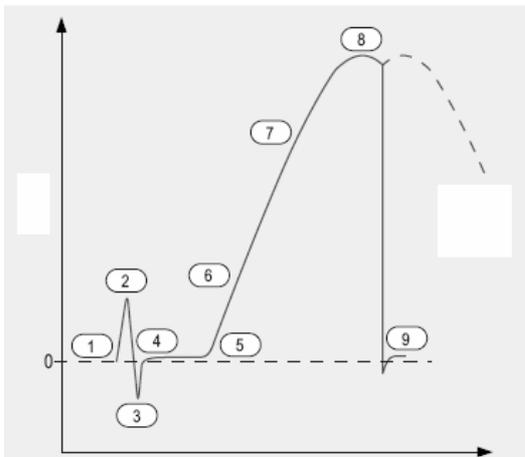


Fig. 3 Fases de la medición mediante método de ruptura (1).

Método de ruptura. Éste método se basa en determinar la fuerza necesaria para realizar un rompimiento de la película de un líquido mediante un anillo borde afilado, éste se suspende de una balanza y se sumerge completamente, de forma que el borde inferior quede completamente cubierto por el líquido. La modificación (aumento o disminución) del nivel del líquido se realiza mediante un cuerpo que se encuentra parcialmente sumergido en el líquido y suspendido de una polea controlada por un motor a pasos, manipulado de forma manual. Posteriormente se disminuye el nivel del líquido para que el anillo quede fuera del líquido y así obtener una película de líquido entre el anillo y la superficie de dicho líquido. La película de líquido se romperá si la fuerza de tensión se sobrepasa, entonces existe un momento de equilibrio, el cual se podrá observar mediante una gráfica que generará un programa de la computadora conectada a la balanza, la cual registrará las mediciones de forma periódica.

La ecuación para la TS es la siguiente:

$$\gamma = \frac{F_{max}}{4\pi R} \quad (4)$$

donde γ = es la tensión superficial, F_{max} = es la fuerza necesaria para romper la película y R = radio del anillo.

El procedimiento de medición se ejemplifica en las Figs. 3 y 4.

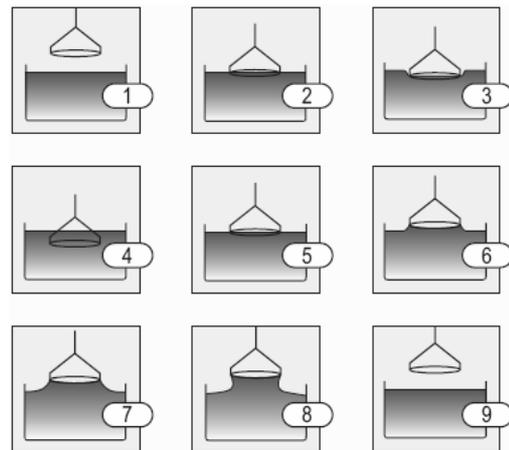


Fig. 4 Fases de la medición mediante método de ruptura (2).

Se puede observar que en el paso 8 es en donde existe una F_{max} la cual es la necesaria para romper la película y en donde se determina la TS.

Así como hay diversos métodos para la determinación de la TS, también hay diferentes correlaciones que pretenden predecir de manera teórica dicho valor. Entre los autores que han desarrollado diferentes correlaciones se tiene la de Macleod-Sugden [12], la cual correlaciona el valor de la TS con el valor de la densidad y con la molécula del compuesto analizado, a continuación se presenta dicha correlación y solo se presentará ésta por la estrecha relación con los valores de densidad:

$$\gamma^{\frac{1}{4}} = [P](\rho_L - \rho_V) \quad (5)$$

donde γ es la tensión superficial, P es el parámetro de parachor, ρ_L es la densidad del líquido, ρ_V es la densidad del vapor del líquido.

Como se puede observar en la correlación anterior, se habla de un parámetro de parachor. Éste valor es

único para cada compuesto, puesto que es función de los enlaces moleculares que lo componen. Otros ejemplos que se pueden encontrar son: la correlación de los estados correspondientes, correlaciones termodinámicas, correlación de Jesper [13], entre otras. Actualmente se han hecho algunos aportes de investigadores al estudio de la TS, sin embargo la mayoría de ellos han sido variaciones de los métodos conocidos, por ejemplo; Princen [14] ha realizado los experimentos mediante el método de la placa de Wihelmy, pero en lugar de colocar solamente la placa utilizó una placa ranurada, en la que también da expresiones cuantitativas para el factor de corrección usado. Sus conclusiones también pueden aplicarse a placas con superficie áspera.

En Alemania, en el Physikalish-Technische Bundesanstalt (PTB), igualmente se está trabajando en el desarrollo de nuevos métodos para la medición de la TS [15].

4. PRESENTE Y FUTURO DE LAS MEDICIONES DE TS EN EL CENAM

Actualmente sólo se cuenta con valores aproximados de tablas para el valor de la TS, por esto es importante el conocimiento de dicho valor de los líquidos que el CENAM usa como patrón y para ofrecer el servicio de la determinación de la TS a la industria.

En el CENAM se implementó un procedimiento para la determinación de la TS de líquidos mediante el método de pesada hidrostática [1]. En dicho trabajo se midió la TS de un alcohol porque se tenían resultados de un experimento similar realizado en el PTB y dichos resultados podrían ser comparados. Finalmente se obtuvo un valor de $(21,01 \pm 0,42)$ mN/m la incertidumbre expresada con un factor de cobertura de $k=2$. El presupuesto de incertidumbres indicó que la variable que mayor aporte tiene es la representada por la repetibilidad, por lo que se está trabajando en mejorar el sistema para disminuir dicho aporte.

Actualmente se está desarrollando un sistema para realizar la medición de forma semi automática, con esto se pretende disminuir la contribución de incertidumbre debido a la repetibilidad, así como disminuir el tiempo de las mediciones.

Con el mismo sistema semi automatizado se va a implementar otro procedimiento para la

determinación de la TS mediante el método de ruptura.

Para la realización de los proyectos se utiliza una balanza Mettler Toledo AX-504 la cual ofrece 0,01 mg de resolución con un alcance de 500 g, juego de pesas patrón de 1 mg a 1 kg clase E₁, un baño para controlar la temperatura, una cámara conectada a la computadora con tarjeta para adquisición de imágenes (medición del menisco), un motor para controlar el nivel del líquido mediante la elevación de un sólido, el motor está controlado por computadora, al igual que la balanza para la adquisición y graficado de datos.

Para próximos proyectos se tiene contemplada la generación de datos para mejorar la repetibilidad, así como la comparación de los datos obtenidos mediante diferentes métodos, para poder establecer cuál de los métodos es el que ofrece mejor valor de TS con el menor valor de incertidumbre y validar el grado de equivalencia entre ellos.

Así mismo se determinará la TS de los líquidos usados como patrones para las calibraciones en densidad mediante el método de Cuckow y pesada hidrostática.

Otro objetivo es la realización de una base de datos con valores de TS de diferentes líquidos a diferentes temperaturas.

5. CONCLUSIONES

La influencia de la tensión superficial en diversos fenómenos es una variable que no puede dejar de considerarse, en algunas mediciones puede ser la magnitud de mayor influencia y su aporte al valor de incertidumbre puede ser considerable, por tal motivo se debe dar mayor énfasis al desarrollo de métodos para su medición.

En el Centro Nacional de Metrología se desarrollan varios métodos para la determinación de la tensión superficial como lo son: el método de medición de la TS mediante pesada hidrostática y la automatización de métodos de ruptura del menisco. Con lo anterior se pretende contar con valores de TS confiables para los líquidos usados como líquidos patrón de densidad, además la posibilidad de ofrecer dicho servicio a la industria.

Cabe mencionar que la importancia de contar una base de datos con valores de TS a diferentes temperaturas es tal que puede ser de ayuda para

eventos como comparaciones internacionales de las que centros como el CENAM requieren para dar confiabilidad a sus servicios.

REFERENCIAS

- [1] Díaz Julio C., Luis O. Becerra. Determinación de la Tensión Superficial mediante el método de pesada hidrostática, Simposio de Metrología 2006, Memorias, 2006.
- [2] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular theory of Capillarity* (Clarendon Press, Oxford, 1982).
- [3] Página consultada en internet el 5 de mayo de 2008, www.fcv.unlp.edu.ar/sitios-catedras/66/material/PresentacionliquidosII.pdf
- [4] Página consultada en internet el 10 de mayo de 2008 www.noria.com/sp/recursos/lubetips/v11/lt42.asp.
- [5] F. W. Cuckow, *Calibration of reference standard hydrometers*, J.S.C.I., 68, February, 1949, pg 44.
- [6] Pagina consultada en internet el 09 de Julio de 2008 [Http://www.lawebdefisica.com/apuntsfis](http://www.lawebdefisica.com/apuntsfis)
- [7] Carole Moules, *The Role of Interfacial Tension Measurement in the Oil Industry*, Camtel Ltd.
- [8] ASTM Designation: D971-99a Standard Test Method for Interfacial Tension of Oil Against Water by the ring method.
- [9] Wilhelmy, L.; Ann. Phys., 119 -177 (1863).
- [10] ASTM Designation: D2285-99 Standard Test Method for Interfacial Tension of Electrical Insulating Oils of Petroleum Origin against Water by the Drop Weight Method.
- [11] Simon, M. Ann. Chim. Phys., **32** (5), (1851).
- [12] *The properties of gases and liquids*, Robert C. Reid, et al, McGraw-Hill, 4th ed, pg 632.
- [13] Manual del Ingeniero Químico, Robert H. Perry, et al, 6th ed, McGraw-Hill, pg 3-336, 1992.
- [14] Princen, H. M., *Aust. J. Chem.*, 1970, **23**, 1789.
- [15] Horst Bettin, Frank Spieweck, Hans Toth, *Bestimmung der Oberflächenspannung mit Hilfe eines Glasstngels*, PTB-Mitteilungen 103, 2/93, 147-148.(1993).