

OBTENCIÓN DE LA TENSION SUPERFICIAL MEDIANTE EL MÉTODO DE DU NOUY Y EL MÉTODO DE LA GOTA PENDIENTE

M. C. Carrera*, A. I. Romero, M. Villegas, M. L. Parentis y E. E. Gonzo.
Instituto de Investigaciones para la Industria Química - INIQUI – CONICET
Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta - CIUNSa,
Facultad de Ingeniería – UNSa. Av. Bolivia 5150. Salta – Argentina
celestecarrea@gmail.com

Resumen. Las moléculas que se encuentran en la superficie de un líquido son atraídas hacia el seno del mismo por las moléculas que se encuentran en su interior. Por otra parte, la fuerza resultante que actúa en un plano tangente a la superficie, por unidad de longitud, se denomina tensión superficial. Existen compuestos tensioactivos o surfactantes los cuales son sustancias capaces de modificar las propiedades físicas del líquido al cual se adicionan, reduciendo la tensión superficial. El estudio del tema fenómenos superficiales forma parte de los contenidos de la asignatura Fisicoquímica de la Carrera de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta. En el presente trabajo se propone la implementación de un nuevo práctico de laboratorio para la asignatura que consiste en determinar la tensión superficial de agua destilada y de soluciones de agua con diferentes concentraciones de un tensioactivo (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) a partir de un método directo como el de Du Noüy y la determinación del ángulo de contacto utilizando un Goniómetro. Ambas técnicas permiten determinar y verificar la concentración micelar crítica (CMC) del tensioactivo en la solución. Esta práctica le permitirá al alumno adquirir un mayor conocimiento en cuanto a los fenómenos superficiales

que tienen tanta importancia en aplicaciones de la industria de los catalizadores, detergentes, intercambio de materia etc.

Palabras clave: Tensión superficial, tensioactivos, ángulo de contacto.

1. Introducción

Las moléculas que se encuentran en la superficie de un líquido son atraídas hacia el seno del mismo por las moléculas existentes en su interior. Así, la fuerza resultante que actúa en un plano tangente a la superficie, por unidad de longitud, se denomina tensión superficial (Adamson (1967)). Este fenómeno tiene importantes aplicaciones prácticas, tales como en el estudio de la química macromolecular, en la concentración de metales por flotación, en bacteriología, etc.

Cuando la estructura de una molécula contiene partes solubles en agua y otras insolubles, el comportamiento del compuesto frente al disolvente cambia, ya que no se distribuyen uniformemente en el disolvente, siendo la concentración en la superficie mayor que en el seno del líquido. Una clase de moléculas que presentan este comportamiento son los tensioactivos debido a que en sus estructuras poseen dominios polares y no polares. Estas sustancias disminuyen la tensión superficial del agua en concentraciones por debajo de la necesaria para saturar la totalidad de la interfase del solvente. Por encima de esta concentración, las moléculas del tensioactivo que ya no pueden acceder a la interfase se dirigen hacia al interior del líquido formando agregados de moléculas sencillas que resultan en estructuras bien definidas de alto peso molecular que se denominan micelas. A la concentración a la cual se da la aparición de estas estructuras se la denomina “Concentración micelar crítica (CMC)”.

La micelación produce un cambio cualitativo del sistema: la transición del sistema homogéneo a un sistema disperso coloidal microheterogéneo. Cuando la concentración de tensioactivo supera la CMC, en la solución coexisten moléculas individuales de tensioactivo y partículas coloidales formadas por la asociación de estas moléculas. La solución tendrá, entonces, propiedades fisicoquímicas diferentes antes y después de la micelación. Ejemplos son la conductividad, la presión osmótica, la turbidez y la tensión superficial, entre otras.

Estos contenidos se incluyen dentro del Eje Temático “Fenómenos Superficiales”, el cual corresponde al último tema del programa de la materia Fisicoquímica de la carrera de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta (UNSa). Esta materia es de dictado cuatrimestral; corresponde a las materias “básicas específicas” y se dicta en el primer cuatrimestre de tercer año de la carrera.

En el dictado de la asignatura se contemplan clases teóricas, clases de resolución de ejercicios, y prácticas de laboratorio. El objetivo fundamental de los trabajos prácticos de laboratorio reside en la importancia del rol que juega la observación directa de los fenómenos en la asimilación de los mismos. Consiste también en fomentar una enseñanza más activa y participativa, donde se impulse el método científico y el espíritu crítico. De este modo se favorece que el alumno desarrolle habilidades, aprenda técnicas elementales y se familiarice con el manejo de instrumentos y aparatos. Esto permite aumentar la motivación y la comprensión respecto de los conceptos y procedimientos científicos desarrollados en forma teórica durante la clase.

Actualmente se realizan seis trabajos prácticos de laboratorio, abordando los distintos temas de la asignatura. En esta ocasión se propone incorporar una nueva práctica de laboratorio para determinar la tensión superficial.

Para ello se puede recurrir a diversos métodos, tales como a) Ascenso capilar, b) Tamaño de las gotas, c) Presión de burbuja, d) Desprendimiento del anillo de Du Noüy, e) Método de la gota para determinar ángulo de contacto empleando un goniómetro (Bikerman J. J. (1970)). En el presente trabajo práctico de laboratorio se emplearán las dos últimas técnicas mencionadas. Si bien la determinación por medio del anillo de Du Noüy es un método muy difundido, será utilizado como una herramienta de comparación con los valores obtenidos utilizando el goniómetro. Esto permitirá que los estudiantes se familiaricen con ambas técnicas, logrando a través de su práctica identificar ventajas y desventajas de cada método.

2. Materiales y métodos

Se utilizará agua destilada como solvente, preparando distintas soluciones variando la concentración del tensioactivo: bromuro de hexadeciltrimetilamonio (Figura 1),

marca Aldrich (Alemania). Este compuesto, también conocido como Bromuro de cetiltrimetilamonio, es una sal de amonio cuaternario, con uno de sus grupos alquilo de gran longitud presentando actividad detergente. Se le conoce también por las siglas CTAB, del inglés Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide. Es un surfactante catiónico, se lo utiliza como solución tamponante para la extracción de ADN y también como agente antiséptico efectivo contra bacterias y hongos.

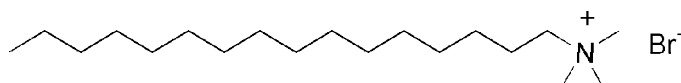


Fig.1. Estructura del tensioactivo bromuro de hexadeciltrimetilamonio

Se preparará una solución madre disolviendo 500 µl de una solución de CTAB 31% (p/p) en 100 ml de agua destilada. De la solución madre se tomarán los siguientes volúmenes (ml): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 17 y 25 llevando luego a un volumen final de 25 ml con agua destilada.

A cada una de estas soluciones se les medirá la tensión superficial con el tensiómetro de Du Noüy, y luego se medirá el ángulo de contacto de dichas soluciones sobre una placa de silicio monocristalino pulido a espejo, empleando el goniómetro.

Para determinar la CMC se debe graficar la tensión superficial frente al logaritmo natural de la concentración expresada en Molaridad. Se observará un quiebre muy notorio en la pendiente de las curvas el cual indica la CMC. Es conveniente tomar para el cálculo los puntos de la curva alejados de la zona de cambio de pendiente y extrapolarla hasta lograr la intersección de ambas rectas.

En el caso de las medidas de ángulo de contacto, se procede de manera similar, graficando el ángulo de contacto en función del logaritmo de la concentración y obteniendo la CMC del mismo modo que en el caso anterior.

2.1. Tensiómetro de Du Noüy

El método del anillo de Du Noüy permite determinar la tensión superficial de un líquido a través de la fuerza requerida para retirar un anillo de platino – iridio de la superficie del líquido (Fig. 2). Históricamente fue el primero desarrollado, es por eso

que la mayoría de los valores reportados en la literatura fueron obtenidos por este método.

El anillo se sumerge en el líquido y luego se lo hace ascender lentamente. A medida que el mismo sube, se forma un menisco de líquido y la fuerza ejercida pasa por un máximo y luego disminuye, desprendiéndose el líquido del anillo y volviendo a su posición original. El cálculo de la tensión superficial se basa en medir esa fuerza máxima, en la cual el ángulo de contacto es cero.

El tensiómetro de Du Noüy consta de un fino alambre de torsión de acero asegurado en una grampa fuerte para resistir la tensión del acero en un extremo y una cabeza de torsión en el otro, que permite un ajuste fino. La cabeza de torsión tiene una escala y un vernier que permite la lectura a 0.1 dina/cm y una estimación de 0.05 dinas/cm. La escala está graduada de cero a noventa. La posición cero de la balanza se alcanza cuando el brazo que lleva el anillo coincide con la línea horizontal grabada sobre un pequeño círculo de fondo blanco.

La plataforma que soporta el recipiente de líquido, se puede elevar o bajar utilizando una grampa sobre un eje vertical. El ajuste fino de la plataforma se logra a través de un tornillo micrométrico.

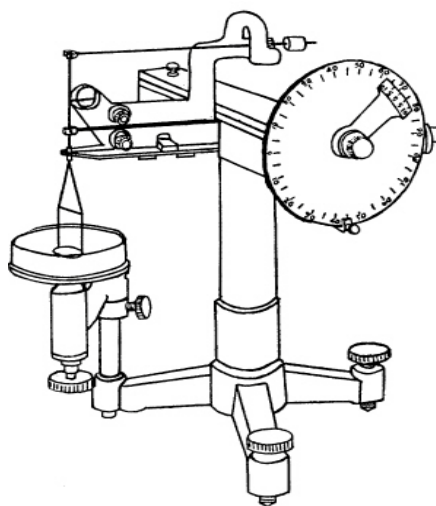


Fig. 2. Tensiómetro de Du Noüy.

Para efectuar la determinación de tensión superficial con el tensiómetro de Du Noüy, el líquido a determinar se coloca en un recipiente limpio. El plato que sostiene al

recipiente con el líquido es elevado hasta que el anillo se sumerja en el líquido y luego se baja para que el anillo quede en la superficie y el índice esté en posición cero. Este es el punto de partida de la determinación. Los pasos se esquematizan en la Fig. 3.

Se aumenta la torsión sobre el alambre rotando la perilla para llevar el vernier a un punto cercano pero por debajo del valor de la tensión superficial del líquido. Mientras se gira lentamente la perilla, el plato conteniendo al líquido se baja, manteniendo siempre la posición neutra del brazo de la balanza (coincidiendo con la línea del círculo blanco). Este procedimiento de doble movimiento es seguido hasta la ruptura de la película (despegue del anillo de la superficie del líquido). En la etapa 7 de la Fig. 3, la fuerza es máxima y el ángulo de contacto es cero.

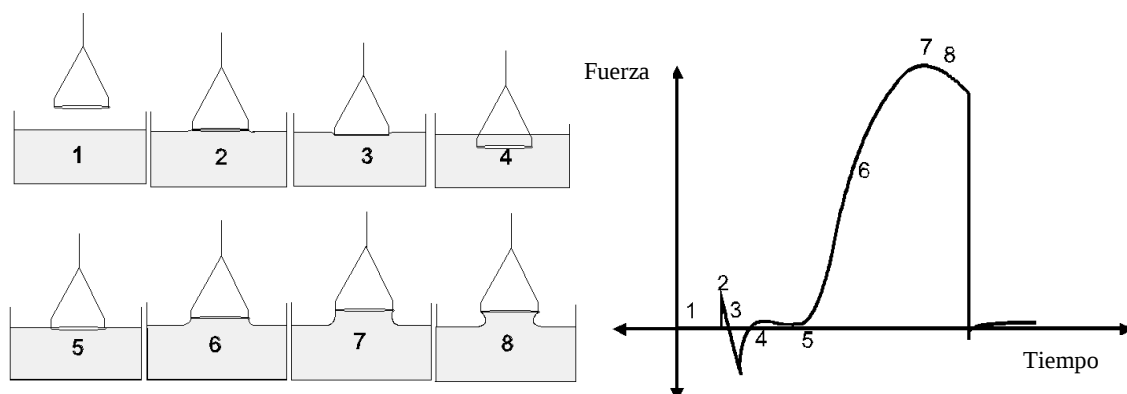


Fig. 3. Etapas en la determinación de la tensión superficial y diagrama de Fuerza vs Tiempo.

La lectura sobre la escala en el momento de la ruptura es el indicativo de la tensión superficial aparente del líquido (γ_L'). Para obtener el valor real (γ_L) debe multiplicarse por un factor de corrección “k”, que se obtiene a partir de un líquido de tensión superficial conocida.

$$\gamma_L = k \cdot \gamma_L' \quad (1)$$

siendo $k = \gamma_{H_2O} \text{ tabulado} / \gamma_{H_2O} \text{ experimental}$, donde “ $\gamma_{H_2O} \text{ tabulado}$ ” se obtiene de tablas (71,97 mN/m) y “ $\gamma_{H_2O} \text{ experimental}$ ” se determina con el tensiómetro. La tensión superficial aparente puede diferir de la real en hasta un 10%.

Al utilizar los anillos de platino – iridio se deben tomar precauciones importantes a efectos de asegurar valores constantes:

- El alambre del anillo debe estar perfectamente horizontal, libre de dobleces.
- El anillo debe estar suspendido de tal forma que el plano del mismo este paralelo a la superficie del líquido.
- Tanto el anillo como el recipiente que contiene el líquido deben estar perfectamente limpios. La limpieza del anillo se realiza con algún solvente, luego con agua destilada y finalmente se calienta a la llama de un mechero común. La vasija de vidrio debe limpiarse con solución sulfocrómica, enjuagar con agua destilada y secar en estufa.
- Para cada solución estudiada se realizan tres medidas de tensión superficial, reportándose el promedio.

2.2. Goniómetro

La medición del ángulo de contacto es una de las técnicas más sencillas para evaluar la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica de las superficies. La misma se puede realizar por medio de un goniómetro, empleándose en el trabajo práctico un “Standard Goniometer with DROPimage standard, modelo 200-00, Ramé-Hart Instrument Co., EEUU” disponible en el laboratorio (Fig. 4).



Fig. 4. Goniómetro

El método empleado se denomina “Método de la gota” el cual consiste en dejar caer una gota de líquido (10µL) sobre una superficie sólida utilizando una microjeringa. La imagen es captada por una cámara de video y digitalizada, registrando la forma de la gota y calculando el ángulo de contacto formado entre el líquido y una línea de referencia ubicada en la interfase gota/superficie, a través de un sistema de análisis de imágenes incluido en el equipo.

Para cada gota depositada se realizan diez medidas con un intervalo de 0,1 segundos, para garantizar que la gota alcance el estado de equilibrio. A su vez, para cada muestra se miden como mínimo 5 gotas, calculando el promedio y la desviación estándar.

La energía libre superficial (γ_s) se obtiene utilizando la Ec. (2) que correlaciona este valor con el ángulo de contacto (θ) y la tensión superficial del líquido (γ_L), donde $\beta = 0.0001247 \text{ m}^2 \text{ mN}^{-2}$, es un parámetro determinado experimentalmente propuesto por Kwok y Neuman (1999, 2000). El programa utiliza un proceso iterativo para resolver la ecuación y obtener γ_s .

$$\cos \theta + 1 = 2 \sqrt{\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_L}\right) e^{-\beta(\gamma_L - \gamma_s)^2}} \quad (2)$$

En el caso de las placas de silicio, presentan gran uniformidad y no se debe realizar ninguna preparación adicional de estas muestras.

3. Resultados

3.1. Tensiómetro de Du Noüy

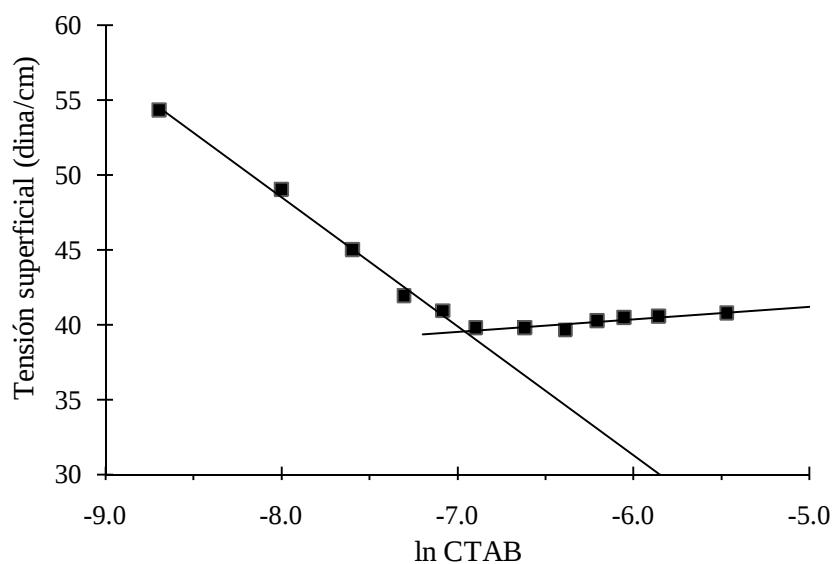
En la Tabla 1 se presentan los valores de las medidas de tensión superficial obtenidas con el tensiómetro de Du Noüy tanto para el agua destilada como para las diferentes soluciones de tensioactivo.

Tabla 1. Tensiones superficiales medidas con el tensiómetro de Du Noüy.

Volumen solución madre (ml)	CTAB (M)	ln CTAB	γ_L' (dina/cm)	γ_L (dina/cm)
0	0		73,3	
1	1,68E-04	-8,69	55,3	54,3
2	3,36E-04	-8,00	49,9	49,0
3	5,04E-04	-7,59	45,8	45,0
4	6,72E-04	-7,31	42,7	41,9
5	8,40E-04	-7,08	41,7	41,0
6	1,01E-03	-6,90	40,5	39,8
8	1,34E-03	-6,62	40,5	39,8
10	1,68E-03	-6,39	40,4	39,7
12	2,02E-03	-6,20	41,0	40,3
14	2,35E-03	-6,05	41,2	40,5
17	2,86E-03	-5,86	41,3	40,6
25	4,20E-03	-5,47	41,5	40,8

* Factor de corrección $k=0,982$

Para obtener la concentración micelar crítica se debe realizar un gráfico de tensión superficial versus el logaritmo de la concentración de las diferentes soluciones (Fig. 5).

**Fig. 5.** Tensión superficial versus el logaritmo de la concentración de las soluciones de CTAB.

A partir de la intersección de las dos rectas de la Fig. 5 se puede determinar la CMC, la cual tiene un valor de $9,59 \times 10^{-4}$ M.

3.2. Goniómetro

En la Fig. 6 se muestran los valores de ángulo de contacto en función de la concentración de tensioactivo. Se observa que hay un cambio de pendiente a partir de una concentración de $1,06 \times 10^{-3}$ M. Esto indicaría la concentración micelar crítica (CMC) que también fue obtenida con la curva de tensión superficial versus concentración, medida a partir del tensiómetro de Du Noüy.

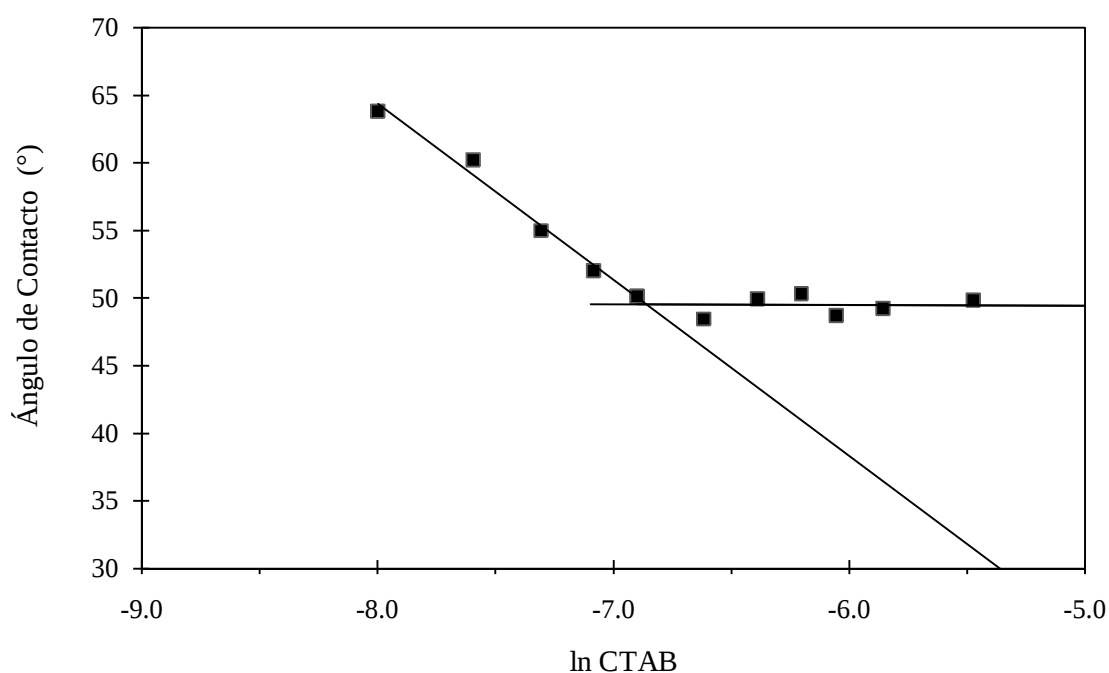


Fig. 6. Ángulo de contacto versus ln CTAB.

El valor teórico de la concentración micelar crítica para el CTAB es de $9,2 \times 10^{-4}$ M, con lo cual los errores porcentuales de las determinaciones realizadas son del 4,2 % y 15,2% con el anillo de Du Noüy y Goniómetro respectivamente.

Conclusiones

La realización del presente trabajo práctico de laboratorio permitirá a los alumnos de la materia Fisicoquímica de la carrera de Ingeniería Química familiarizarse con la utilización del tensiómetro Du Noüy y del goniómetro. Se profundizarán conceptos dados en la clase teórica en relación a los fenómenos superficiales como lo son la tensión superficial, el efecto en la misma del agregado de un tensioactivo, la energía superficial, entre otros.

Analizando los resultados se puede obtener la concentración micelar crítica, corroborando el valor por ambas técnicas.

Se pretende que los alumnos puedan realizar un análisis crítico de los resultados y del trabajo práctico en general, fomentando su interés por la experimentación e investigación, complementando su formación de grado.

Reconocimientos

Agradecemos a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Salta por el apoyo brindado a los docentes de la cátedra.

Referencias

Adamson AW (1967) *Physical Chemistry of Surfaces*, 2 edn. Interscience.

Bikerman J. J. (1970) *Physical Surfaces*. 2 edn. Academic Press.

Kwok DY, Neumann AW (1999) Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science* 81:167-249

Kwok DY, Neumann AW (2000) Contact angle interpretation in terms of solid surface tension. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 161:31-48