

INFLUENCIA DE LA TENSION SUPERFICIAL
EN EL PROCESO DE EVAPORACION.
APLICACION A LA DESTILACION DE AGUAS SALOBRES

R. Román R. Corvalán D. Ponce

Departamento de Ingeniería Mecánica
Universidad de Chile
Casilla 2777 Santiago de Chile

J. Doria

Grupo de Energía Solar
Facultad de Físicas
Universidad Complutense de Madrid
Madrid, España

RESUMEN

En este trabajo se realiza un estudio teórico de los fenómenos interfaciales, para su aplicación en la evaporación. Se demuestra que con pequeñas cantidades de surfactantes se puede disminuir el calor de cambio de fase.

También se realizan medidas experimentales en un prototipo de destilador multiefecto de gran superficie evaporativa, pasando el *GOR* (Gained Output Ratio) de un valor 4,6 sin detergente a 10,02 con detergente, con un aumento del 30 % de destilado, para el mismo consumo energético.

INTRODUCCION

La conducta de la superficie de las fases difiere siempre de la masa de ellas, a causa de los cambios rápidos que deben tener lugar en la zona límite y en las proximidades de la misma. Los agrupamientos de enlace en equilibrio se destruyen, lo que conduce a un exceso de energía asociada con la superficie, medida por unidad de área. Esta energía tiende a minimizar la superficie.

La física de superficies estudia los fenómenos que producen estas intercaras o interfases, en los sistemas caracterizados por tener una razón superficie/volumen, grande. En estos sistemas, llamados dispersos, los fenómenos interfaciales son tan manifiestos, que confieren a la superficie propiedades especiales, cuyas aplicaciones aumentan día a día, en diversos campos de la ciencia y la técnica.

Una propiedad común a todas las intercaras líquido/gas, es la tensión superficial, o fuerza perpendicular a la superficie del líquido y dirigida hacia el seno del mismo, siendo esta la causa de que el líquido tome el estado de mínima energía con superficie mínima.

Esta tendencia también es susceptible de disminuir por la segregación de los diversos componentes hacia o desde la superficie; a tal conducta se le denomina adsorción.

En los líquidos puros, para aumentar la superficie, han de moverse moléculas desde el seno del líquido hasta la superficie, contra las fuerzas de atracción intermolecular, razón por la cual es necesario suministrar energía.

Las mismas condiciones pueden aplicarse a las intercaras entre dos líquidos inmiscibles. También en este caso hay desequilibrio de fuerzas intermoleculares, aunque de menor magnitud, llamándose a este fenómeno, tensión interfacial.

En líquidos inmiscibles, el trabajo de adherencia W_{o/H_2O} entre un aceite o un hidrocarburo y el agua, vale:

$$W_{o/H_2O} = \sigma_{o/a} + \sigma_{H_2O/a} - \sigma_{o/H_2O} \quad (1)$$

donde:

o : líquido orgánico

a : aire

H_2O : agua

Para un solo líquido, el trabajo de cohesión es el doble de la tensión superficial [1]:

$$W_{cohesión} = 2 \times \sigma_{o/a} \quad (2)$$

Si las moléculas de un líquido atraen a las de otro líquido tanto o más de lo que se atraen mutuamente las moléculas de cada uno de los líquidos, éstos serán totalmente miscibles, pues la energía libre del sistema disminuirá al mezclarse ambos líquidos.

Esto puede verse bien en términos de cohesión y adherencia, pues si:

$$W_{o/H_2O} > W_{cohesión(o)} \quad \text{y} \quad W_{o/H_2O} > W_{cohesión(H_2O)} \quad (3)$$

entonces:

$$W_{o/H_2O} > \frac{W_{cohesión(o)}}{2} + \frac{W_{cohesión(H_2O)}}{2} \quad (4)$$

esto es:

$$W_{o/H_2O} > \sigma_{o/a} + \sigma_{H_2O/a} \quad (5)$$

y la consecuencia necesaria de completa miscibilidad será $\sigma_{o/H_2O} < 0$. En términos físicos, esto quiere decir que no hay intercara estable, pues los líquidos tienden a mezclarse lo más completamente posible.

Harkins [2], ideó un método para predecir la tendencia de los líquidos a extenderse sobre otro líquido, el cual se basa en los trabajos de adherencia y cohesión.

Por las fórmulas de Dupre (1) y (2), tendremos por diferencia:

$$W_{adherencia} - W_{cohesión} = \sigma_{H_2O/a} - (\sigma_{o/a} + \sigma_{o/H_2O}) = S \quad (6)$$

siendo S la extensión.

Esto significa que, si la atracción de la superficie del agua para el líquido orgánico es mayor que el poder del líquido orgánico para mantener sus moléculas unidas, el líquido orgánico se extenderá sobre el agua, es decir, $S > 0$, existirá extensión y si $S \leq 0$, no existirá extensión.

Por ejemplo, para una gota de octanol sobre agua a $20^\circ C$:

$$S = 72,8 - (27,5 + 8,5) = 36,8 \quad (\text{dinas } cm^{-1})$$

el líquido se extenderá, aunque el agua, por contaminación, tenga muy reducida su tensión superficial [1].

El coeficiente de extensión inicial corresponde a los valores de las tensiones superficiales interfaciales, antes de ocurrir la saturación mutua; ya que en el momento en que los dos líquidos se mezclan (p. ej. etanol y agua), $\sigma_{o/H_2O} = 0$ y desaparece la intercara.

Para líquidos como el C_6H_6 [1], tendremos que, si inicialmente se coloca una gota de agua:

$$S_{inicial} = 72,8 - (28,9 + 35,0) = 8,9 \quad (\text{dinas } cm^{-1})$$

pero cuando los dos líquidos se saturan mutuamente:

$$S_{final} = 62,4 - (28,9 + 35,0) = -1,4 \quad (\text{dinas } cm^{-1})$$

la película de benceno sobre agua ha hecho bajar $\sigma_{H_2O/o}$ en $10,4 \text{ dinas } cm^{-1}$. Por el valor negativo de S_{final} , el benceno deja de extenderse o, si se extendió mucho por la velocidad inicial, se retrae y forma una lente muy plana sobre la superficie del agua.

Los detergentes suelen ser coloides de asociación, formados por agregados (micelas) de moléculas que constan de una parte líofoga y una parte líofila.

Los surfactantes, o agentes de superficie activa, se clasifican en aniónicos, catiónicos y no ionicos, según la carga que posean en la parte que presenta actividad de superficie. La parte hidrofílica de los surfactantes solubles más efectivos (jabones, detergentes sintéticos, ect.), es de ordinario un grupo ionico. Los iones, con fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia los dipolos del agua, pueden arrastrar consigo a la solución cadenas de hidrocarburos.

Las soluciones surfactantes tienen propiedades físicas no usuales. En solución diluida, se comportan como electrolitos normales, pero a una concentración dada y bien definida, ocurren cambios bruscos en su presión osmótica, conductividad eléctrica y tensión superficial. McBain [3], explica este comportamiento anormal, por la formación de micelas agregadas a los iones surfactantes, con cadenas de hidrocarburos hacia adentro y los grupos

hidrofílicos hacia afuera, en contacto con el medio acuoso. La micelación es otro medio, distinto de la adsorción, para disminuir la tensión superficial.

En los sistemas de destilación para obtener agua potable, el añadir surfactantes puede ser muy útil por su acción antibacteriana.

Muchos surfactantes actúan en la superficie de las células bacterianas, con la consiguiente reducción de la tensión superficial, a causa de la adsorción y extensión en dicha superficie.

La actividad antibacteriana de los surfactantes, se debe no solo a fenómenos interfaciales, sino a otros factores, como la adsorción que produce la destrucción de la células por aumentar la permeabilidad de la membrana celular lipóidea y la muerte se produce por pérdida de sustancias esenciales para la vida de las células. Sin embargo, los surfactantes no iónicos, no solo no tienen actividad antibacteriana, sino que favorecen el crecimiento celular, por suministro de ácidos grasos de cadena larga en forma fácil de ser metabolizados por microorganismos.

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS

Un sistema de purificación de agua por destilación, se puede considerar, desde el punto de vista termodinámico, como sistema abierto con influencia de las fronteras de separación de las fases. En el caso de líquidos, estos fenómenos se manifiestan mediante la tensión superficial σ .

La función de Helmholtz total del sistema, tomará la forma:

$$dF = -Sdt - pdV + \sigma dA + \mu dn \quad (7)$$

donde S, T, p, V, A, μ y n , representan la entropía; temperatura; presión; volumen; superficie; potencial químico y número de moles, respectivamente.

Para T, V y n constantes, la ecuación anterior se transforma en:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n} \quad (8)$$

Si designamos como F^S , la energía libre de Helmholtz por unidad de superficie, $F^S = \sigma$. La razón de ello es que, como en estas condiciones, $d(AF^S) = dF$, podemos sustituir F en la ecuación anterior, de lo que resulta:

$$\sigma = F^S + A \left(\frac{\partial F^S}{\partial A} \right)_{T, V, n} \quad (9)$$

Si hay un solo componente líquido, F^S depende sólo de la configuración de las moléculas en la superficie y no del área, por lo que $dF^S = 0$, a T, V y n constantes:

$$\sigma = F^S \quad (10)$$

Análogamente, a T y p constantes, tendremos:

$$\sigma = G^S \quad (11)$$

siendo G^S , la energía libre de Gibbs por unidad de superficie.

Si aplicamos la ecuación de Gibbs-Helmholtz a la energía libre de Helmholtz, tendremos:

$$S^S = -\left(\frac{\partial F^S}{\partial T}\right)_{n,v} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{n,v} \quad (12)$$

como $F^S = U^S - TS^S$, resultará:

$$U^S = F^S + TS^S = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{n,v} \quad (13)$$

En términos físicos, la energía total de superficie, U^S , es el exceso de la energía potencial total de las moléculas que forman 1 cm^2 de superficie, respecto a la que tendrían esas mismas moléculas si se hallaran en el interior del líquido.

La tensión superficial, o energía libre por unidad de superficie, es el trabajo para trasladar, desde el seno del líquido, las moléculas necesarias para formar la superficie renovada, contra la atracción de las moléculas que se encuentran por debajo de la superficie y que es ejercida sobre las moléculas de la superficie.

La agitación cinética de las moléculas y la tendencia de éstas a escapar hacia afuera, aumentan al elevarse la temperatura; por consiguiente, es de esperar que la tensión superficial disminuya al aumentar la temperatura. A medida que la temperatura se acerca a la temperatura crítica, disminuye la fuerza ejercida sobre las moléculas de la superficie y, al llegar a la temperatura crítica, la tensión superficial se desvanece.

En muchos casos, la disminución de la tensión superficial con el aumento de la temperatura, es casi lineal y las hipótesis de Eötvös, con las modificaciones de Ramsey y Shields, de considerar que se anula 6°C antes de alcanzar el punto crítico, son válidas. La expresión para la tensión superficial resulta:

$$\sigma = k \frac{(T_c - T - 6)}{M^{2/3}} \quad (14)$$

siendo T_c , la temperatura crítica y M , la masa molecular.

Sin embargo, el valor de $k = 2,12$ dado por Ramsey, es cierto para líquidos normales, pero para el agua por asociación molecular de la misma, el valor es marcadamente menor: $k = 0,56$.

La variación de la tensión superficial y de la energía total de superficie, vienen representadas en la Fig. 1. Para los cálculos hemos tomado para $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{n,v}$, el valor de $-0,248 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

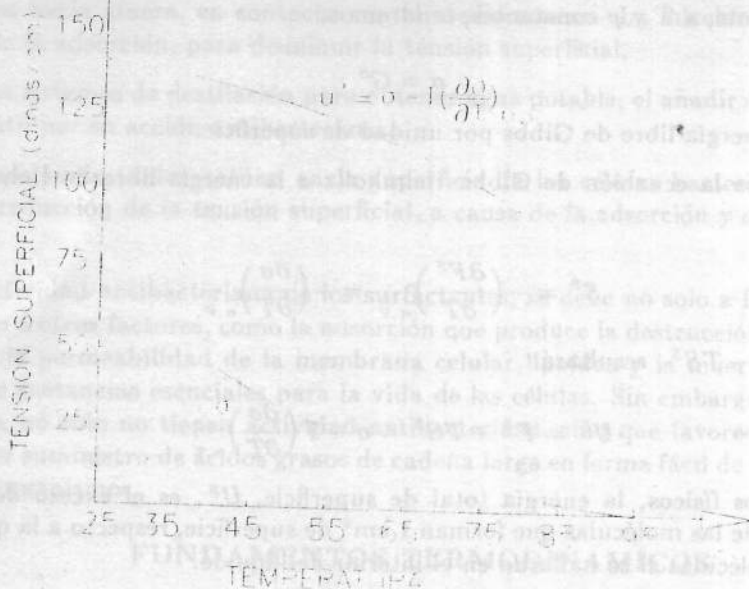


Fig. 1. Tensión Superficial en función de la Temperatura

MEDIDAS EXPERIMENTALES

La tensión superficial se midió por ascenso capilar en un tubo de vidrio calibrado de $0,8 \text{ mm}$ de diámetro de capilar y un catetómetro. En estos sistemas:

$$\sigma = \frac{h \rho g r}{2 \cos \theta} \quad (15)$$

en nuestro caso se aceptó $\theta = 0$, por medir h enrasando el catetómetro al menisco inferior del líquido.

Los ensayos realizados con agua a temperatura ambiente, dieron el valor de $\sigma = 72,5 \text{ erg cm}^{-2}$, equivalente a una altura del capilar de $37,2 \text{ mm}$.

Como surfactante se utilizó un detergente industrial iónico, en proporción para que a temperatura ambiente $\sigma = 31,4 \text{ erg cm}^{-2}$.

En un Dewar se realizó una prueba en blanco con agua, obteniéndose una velocidad de enfriamiento de $7,2 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C/s}$, en el entorno de los 70°C .

En el mismo vaso Dewar, la velocidad de enfriamiento, también en el entorno de los 70°C , fue de $7,7 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C/s}$, utilizando agua con detergente hasta $\sigma = 31,4 \text{ erg cm}^{-2}$.

Aceptando que en el sistema, las pérdidas térmicas a través del vaso son las mismas en ambos casos, la mayor velocidad de enfriamiento se deberá sólo a la evaporación, más fácil en la dilución con detergente.

En efecto, según la ecuación (13), para el agua a 70°C , tendremos:

$$U^S = 72,5 - 343(-0,248) = 158 \text{ dinas cm}^{-1}$$

y para la disolución con detergente,

$$U^S = 31,4 - 343(-0,248) = 116 \text{ dinas cm}^{-1}$$

La teoría de Langmuir [5], supone que cada molécula individual tiene una superficie esférica de σ correspondiente. Así, para el H_2O , el volumen de una molécula será:

$$v = \frac{18}{N} = 3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{molécula}$$

en que N es el número de Avogadro; resultando que el área valdrá:

$$A = 4,7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{molécula}$$

La energía de superficie para 1 cm^3 de agua, será:

$$L = A U^S \frac{N}{18}$$

Recordando los valores obtenidos de U^S , resultará:

$$\text{Agua a } 70^\circ\text{C, } L = 2,48 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3 \ll 597 \text{ cal/cm}^3$$

$$\text{Agua con detergente a } 70^\circ\text{C, } L = 1,8 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3 \ll 438 \text{ cal/cm}^3$$

que justifica, desde el punto de vista energético, la mayor velocidad de enfriamiento del agua con detergente.

En un trabajo anterior [6], se ensayó un prototipo de destilador multiefecto, como el indicado en la Fig. 2. En condiciones normales de funcionamiento, se obtuvieron los datos indicados en la Tabla 1.

Con los datos de la Tabla 1, se puede estimar las pérdidas térmicas del sistema, mediante el balance:

$$\dot{m}_s(T_3 - T_2) = \dot{m}_d(T_5 - T_1) + \dot{m}_{s,m}(T_4 - T_1) + \dot{Q}_p \quad (16)$$

donde se considera que la entalpía de evaporación y condensación, son las mismas.

Al sustituir valores numéricos en la ecuación (16), resulta:

$$\dot{Q}_p = 444 \text{ Kcal/h}$$

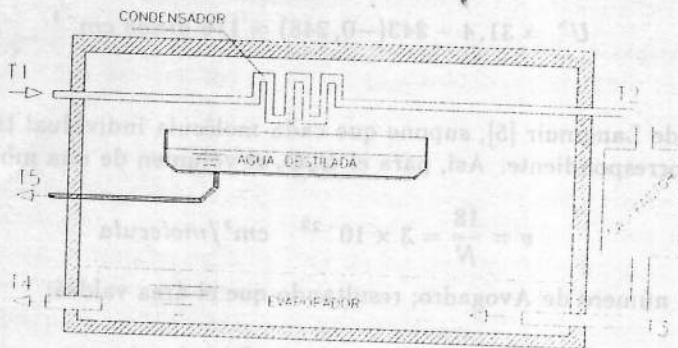


Fig. 2. Prototipo de Destilador Multifecto

Tabla 1

| | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Temperatura de Alimentación | $T_1 = 17,7^{\circ}C$ |
| Temperatura de entrada al Calefactor | $T_2 = 55,9^{\circ}C$ |
| Temperatura salida calefactor | $T_3 = 75,5^{\circ}C$ |
| Temperatura flujo salmuera | $T_4 = 30^{\circ}C$ |
| Temperatura flujo destilado | $T_5 = 21,5^{\circ}C$ |
| Flujo másico alimentación | $\dot{m}_a = 54,96 \text{ Kg/h}$ |
| Flujo másico salmuera | $\dot{m}_{sm} = 49,91 \text{ Kg/h}$ |
| Flujo másico destilado | $\dot{m}_d = 5,05 \text{ Kg/h}$ |

El GOR obtenido en el destilador para estos valores, [6], son:

$$GOR_1 = 2,81$$

$$GOR_2 = 3,08$$

En estas condiciones del destilador, se añadió detergente en la tubería de entrada, hasta que la tensión superficial en la salmuera a la salida fue de $31,4 \text{ dinas/cm}^{-1}$. Las temperaturas y flujos másicos, están representados en la Tabla 2.

Si a los valores de la Tabla 2 se aplica la ecuación (16), se obtiene que $\dot{Q}_p = -371,4 \text{ Kcal/h}$. Este resultado, a primera vista, parece absurdo, pues es imposible que las naturales pérdidas térmicas se conviertan en ganancias. Sin embargo, un análisis de la ecuación (16), demuestra que al no ser iguales el calor de evaporación y el de condensación, cuando el líquido contiene detergente, tendremos que utilizar el balance energético:

Tabla 2

| | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Temperatura de alimentación | $T_1 = 18,3^{\circ}C$ |
| Temperatura de entrada al calefactor | $T_2 = 68,3^{\circ}C$ |
| Temperatura salida calefactor | $T_3 = 77,1^{\circ}C$ |
| Temperatura flujo salmuera | $T_4 = 36,0^{\circ}C$ |
| Temperatura flujo destilado | $T_5 = 25,5^{\circ}C$ |
| Flujo másico alimentación | $\dot{m}_s = 48,56 \text{ Kg/h}$ |
| Flujo másico salmuera | $\dot{m}_{sm} = 42,77 \text{ Kg/h}$ |
| Flujo másico destilado | $\dot{m}_d = 5,79 \text{ Kg/h}$ |

$$\dot{m}_d(T_3 - T_2) = \dot{m}_d(T_5 - T_1) + \dot{m}_{sm}(T_4 - T_1) + \dot{m}_d L^D - \dot{m}_d L + \dot{Q}_p \quad (17)$$

siendo L^D , el calor de cambio de fase con detergente, calculado anteriormente y L , el calor de cambio de fase del agua.

Sustituyendo datos en la ecuación (17), resulta:

$$\dot{Q}_p = 448 \text{ Kcal/h}$$

siendo los dos GOR , ahora:

$$GOR_1 = 8,14$$

$$GOR_2 = 8,93$$

Los mejores resultados obtenidos con y sin detergente, en ensayos cerca del límite de las posibilidades térmicas del sistema, están esquematizados en la Tabla 3.

Tabla 3

| | SIN DETERGENTE | CON DETERGENTE |
|------------------------------|----------------|----------------|
| $\dot{m}_{sm} \text{ (l/h)}$ | 49,48 | 61,86 |
| $\dot{m}_d \text{ (l/h)}$ | 6,39 | 8,19 |
| $\dot{m}_s \text{ (l/h)}$ | 55,87 | 70,05 |
| T_3/T_2 | 85,2/68,5 | 78,3/70,6 |
| GOR_1 | 4,1 | 9,11 |
| GOR_2 | 4,6 | 10,02 |

ANALISIS DE RESULTADOS

En la Tabla 3, se observa que los flujos de entrada son distintos; esto, creemos, se debe a que al disminuir la tensión superficial, los pequeños orificios del sistema de ducha

sobre las telas [6], tienen menor pérdida de carga, lo que origina que aumente el caudal y disminuya T_3 , por tener el calefactor la misma potencia eléctrica en ambos ensayos.

Aunque la diferencia de las velocidades de enfriamiento es pequeña con y sin detergente, en los ensayos realizados en vaso Dewar ($\phi = 85 \text{ mm}$), cuando las superficies evaporativas son de 35 m^2 , las cantidades de destilado pasan de 6,39 a 8,19 l/h y el ahorro energético, representado por el GOR, se hace el doble.

Los ensayos realizados para comprobar las teorías termodinámicas defendidas en este trabajo, a través de los valores de las Tablas 1 y 2, han dado los resultados deseados y la discrepancia en las pérdidas térmicas, se deben a que en el segundo caso, la temperatura del sistema es un poco superior que en el primero.

Aunque el sistema de multiefecto [6], es bueno para su utilización práctica, por su economía y sencillez, no es el idóneo para ensayos de laboratorio, como son los que en este trabajo hemos presentado, dada su gran inercia térmica y limitaciones en la temperatura que soportan los materiales utilizados.

El uso de detergentes en los sistemas solares clásicos, creemos, será menos espectacular, debido a que la superficie evaporativa es muchísimo menor.

AGRADECIMIENTOS

Uno de nosotros (J.D), agradece la ayuda económica recibida de la Universidad de Chile y del Programa de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), que ha permitido realizar este trabajo de colaboración entre Chile y España, en un tema tan importante, como es la purificación de aguas salobres para el consumo humano.

REFERENCIAS

- 1 M. T. Toral. *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*. Ed. Urmo (1973).
- 2 Harkins. *The Physical Chemistry of Surface Films*. Remhold Publishing Co. (1952).
- 3 Mc Bain. *Colloid Science*. Elsevier (1952).
- 4 J. Aguilar. *Curso de Termodinámica*. Ed. Alhambra (1981).
- 5 Langmuir. *Chemical Review* 6,451 (1929); 13, 147 (1933).
- 6 R. Román et al. *Sistema Multiefecto de una sola Etapa para Purificación de Agua Salobre*. VI Congreso de la ALES, Diciembre 1993, La Plata, Argentina.