

Implementación del Método de Perfil de Gota para la Medición de la Tensión Interfacial en MATLAB®, utilizando un nuevo Sistema de Coordenadas de Referencia

Drop profile method implementation in Matlab® for measuring the interfacial tension, using a new reference coordinate system

Alberto Ricardo Albis Arrieta^{1*}, Darmys Cristina Fernández Alviz^{2*}, Andrés Camilo Núñez Coba^{3*}

¹ Ingeniero Químico. Doctor en Ciencias Químicas. Facultad de Ingeniería, programa de Ingeniería Química, Universidad del Atlántico, Barranquilla - Colombia.

* albertoalbis@mail.uniatlantico.edu.co

² Estudiante de Ingeniería Química, Universidad del Atlántico, Barranquilla - Colombia. * dfernandez@gmail.com

³ Estudiante de Ingeniería Química, Universidad del Atlántico, Barranquilla - Colombia. * andrey_c29@hotmail.com

Fecha de recepción del artículo:

: Fecha de aceptación del artículo:

Resumen

En este trabajo se implementó un algoritmo para el cálculo de la tensión superficial a partir de imágenes obtenidas con la técnica experimental de la gota colgante aplicando un nuevo sistema de coordenadas de referencia. Se escribió un código en el lenguaje de alto nivel *MATLAB*® utilizando las funciones incluidas en algunos paquetes de utilidades del programa. El algoritmo mostró un buen desempeño, tanto en el manejo de la imagen como en la optimización de los parámetros de tamaño y de forma de gota. La precisión del algoritmo se medirá en una etapa posterior utilizando fotografías de gotas colgantes de sustancias de propiedades conocidas.

Palabras clave

Gota colgante, coordenadas polares, ecuación de Young-Laplace, *MATLAB*®

Abstract

In this work an algorithm was implemented to calculate the surface tension from images of pendant drops using a novel coordinate reference system. A code was written using the high level

programming language, Matlab®. Built in function from Matlab® toolboxes were used. The algorithm showed good performance in the image processing tasks and in the optimization of the drop size and form parameters. The algorithm accuracy will be tested on a posterior stage using pendant drops of substances of known properties.

Key Words

Pendant drop, polar coordinates, Young-Laplace equation, *MATLAB*®

Introducción

La tensión interfacial es una propiedad muy importante en los fenómenos que involucran superficies y la presencia de varias fases, incluyendo muchas operaciones en Ingeniería Química. Es una propiedad que brinda información sobre las fuerzas intermoleculares en la interface y desde el punto de vista práctico, por ser muy sensible a pequeños cambios de composición, es una muy buena herramienta para la determinación de la presencia o ausencia de agentes contaminantes en las sustancias químicas líquidas. La tensión superficial es una

propiedad única de cada sustancia y muy importante en el campo de la ciencia y la ingeniería, se define como el trabajo necesario para incrementar el área superficial de un líquido por esa área [1]. Con el advenimiento de una mayor capacidad de cálculo en los ordenadores, aumentó considerablemente la literatura concerniente a la medición de la tensión superficial utilizando técnicas de procesamiento de imágenes [2].

Son varios los métodos que actualmente se utilizan de forma exitosa para la medición de la tensión superficial. Entre estos, el método de perfil de gota muestra algunas ventajas, tales como: alta precisión, tamaño pequeño de muestra, es aplicable a interfaces líquido-vapor y líquido-líquido y a condiciones extremas de presión y temperatura [3]. Este método ya ha sido empleado para determinar la adsorción de sistemas de proteína en distintas interfaces [4], [5], [6].

El método del perfil de gota se basa en el desarrollo de la ecuación de Young-Laplace para la capilaridad [7]. Esta ecuación proviene del balance de fuerzas de gravedad y presión hidrostática considerando el efecto de la tensión en la superficie:

$$(1) \quad \Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Donde γ , es la tensión superficial, R_1 y R_2 son los radios de curvatura en un punto de la superficie de la gota en la que se presenta una diferencia de presión ΔP , la cual a su vez puede expresarse en términos de la altura z a la cual está ubicado el punto en la superficie de la gota, la diferencia de densidades entre los medios, $\Delta \rho$, la gravedad, g , y un parámetro adimensional llamado número de Bond, β , a través de:

$$(2) \quad \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho g z + \frac{2\gamma}{b}$$

Por consideraciones de simetría, esta ecuación puede escribirse como:

$$(3) \quad \frac{1}{R_1/b} + \frac{\sin \phi}{x/b} = \beta \frac{z}{b} + 2$$

Donde Φ es el ángulo formado entre el eje x y la recta tangente al punto en consideración, b es el radio de curvatura en el ápice y el número de Bond está definido como:

$$(4) \quad \beta = \frac{\Delta \rho g b^2}{\gamma} = \frac{2b^2}{a^2}$$

Este parámetro es positivo para gotas sésiles, una burbuja debajo de una superficie y un menisco en un capilar. Es negativo para figuras como gotas pendientes y burbujas colgantes.

Definiendo variables adimensionales [4, 8, 9]:

$$(5) \quad \begin{aligned} \bar{x} &= x/b \\ \bar{z} &= z/b \\ \bar{s} &= s/b \end{aligned}$$

Y teniendo en cuenta algunas consideraciones geométricas, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$(6) \quad \frac{d\phi}{d\bar{s}} + \frac{\sin \phi}{\bar{x}} = \beta \bar{z} + 2$$

$$(7) \quad \frac{d\bar{x}}{d\bar{s}} = \cos \phi$$

$$(8) \quad \frac{d\bar{z}}{d\bar{s}} = \sin \phi$$

Con condiciones iniciales

$$(9) \quad \bar{x}(0) = \bar{z}(0) = \bar{s}(0) = 0$$

Esta ecuación diferencial se soluciona para un conjunto de parámetros, entre los cuales se incluye la tensión interfacial y se compara con el perfil experimental adquirido a través de una fotografía. El procedimiento se repite con distintos valores para el conjunto de parámetros hasta que coinciden el perfil experimental y el calculado [8].

El método de la gota colgante fue implementado por primera vez por Andreas, et ál. Este planteó un cálculo de la tensión superficial en función de tres parámetros geométricos: diámetro máximo de la gota, diámetro del cuello y radio de curvatura en el ápice [10]. Pero muchas veces no es posible conocer los valores de todos los parámetros propuestos por Andreas, et ál (1938) ya que no siempre se puede elongar la gota lo suficiente para reconocer la región en la cual deben medirse los parámetros geométricos o incluso pueden lograr medirse pero obteniéndose valores muy inexactos debido a que dependen muchas veces de la apreciación visual del experimentador.

Desde su aparición, el método ha sufrido varias modificaciones como la de López de Ramos (1993), quien desarrolló un modelo matemático, en el cual la forma de una gota de líquido que pende de una superficie puede ser representada por la ecuación de Young-Laplace. En este método el perfil de gota se aproxima a través de pequeñas rectas o splines con las cuales se calcula la curvatura de la gota en diferentes puntos. Posteriormente estos datos son graficados en función de la altura y la pendiente de la recta resultante se iguala a $-\Delta\varrho/\gamma$.

Fariñas, et ál. (1998) resolvieron la ecuación de Young-Laplace utilizando el método de Runge-Kutta de cuarto orden de paso variable para valores de β entre 0 y 0,6. Fuentes & López de Ramos (2001) propusieron un nuevo método para calcular la tensión superficial mediante la técnica de la gota colgante, resolviendo la ecuación de Laplace-Young por medio del método de integración numérica de Runge-Kutta-Fehlberg [10].

Zholob, et ál (2007) propuso el cambio de coordenadas de referencia para la solución de la ecuación de Young-Laplace (Figura 1). Esta modificación permite cambiar la longitud de arco como variable de integración por el ángulo con respecto al eje de las ordenadas, [4, 9] evitando el proceso de interpolación al comparar los perfiles calculados con los experimentales.

Es de resaltar que la variable de integración en las Ec. 6-8 es la longitud del arco adimensional,

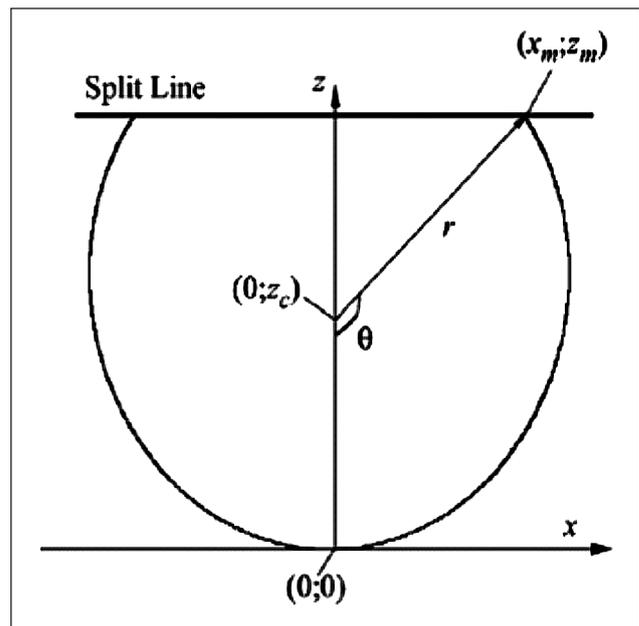


Figura 1. Sistema de coordenadas propuesto por Zholob, et ál.

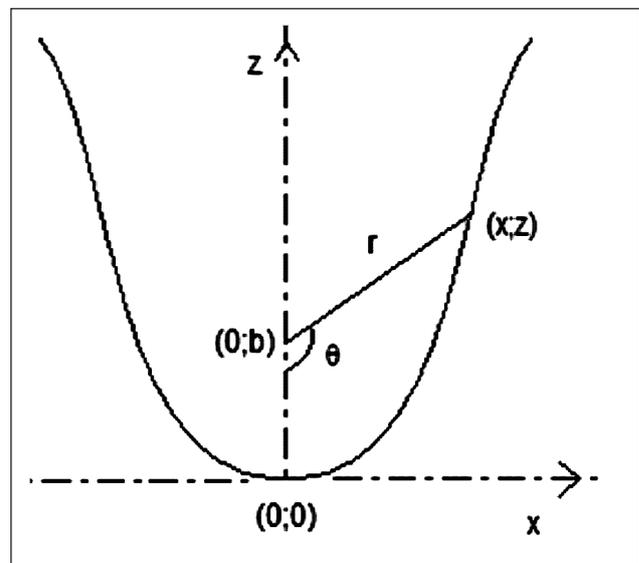


Figura 2. Coordenadas de referencia utilizadas en este trabajo.

mientras que en los perfiles experimentales las coordenadas son x y z . Esta situación fuerza la necesidad de interpolación de los valores calculados en el perfil cuando tratamos de compararlo con los datos experimentales, aumentando el tiempo de cómputo y la disminución de la precisión del ajuste.

En búsqueda de mayor exactitud, menor tiempo computacional y sobre todo, tratando de evitar la interpolación en los perfiles calculados para la medición de la tensión superficial por el método de perfil de gota se trabajó con una modificación del sistema de coordenadas que propuso *Zholob*, et ál [4, 9] (Figura 2).

Esta modificación del sistema de coordenadas fue propuesta por *Albis y Rincón* [11], la cual se basa en la transformación de las coordenadas cartesianas a polares. Este sistema (Figura 3), evita la interpolación del perfil generado y facilita la comparación entre los perfiles experimentales y calculados.

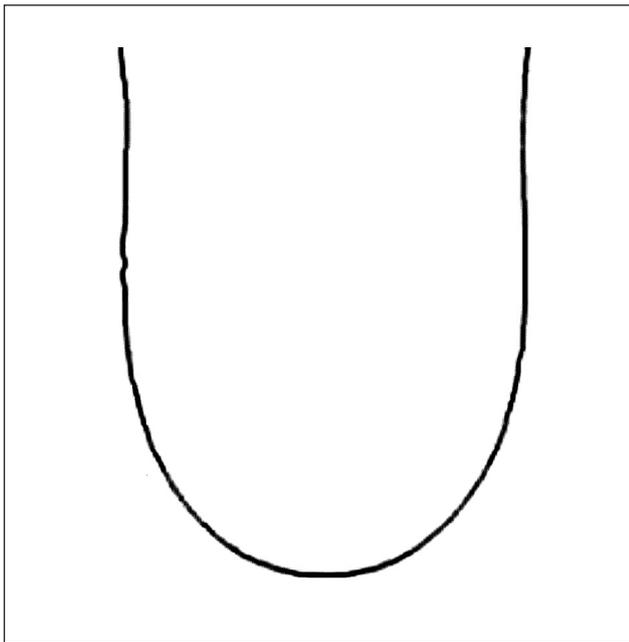


Figura 3. Detección del borde de la gota mediante el método de Canny

Definiendo el radio adimensional:

$$(10) \quad \bar{r} = \frac{r}{b}$$

La ecuación de Young-Laplace se puede expresar en el sistema de coordenadas previamente definidas como ec. 11:

$$(11) \quad \frac{d^2 \bar{r}}{d\theta^2} = \bar{r} + \frac{1}{\bar{r}} \left(2 \left(\frac{d\bar{r}}{d\theta} \right)^2 - Q^{3/2} \right)$$

Donde:

$$(12) \quad k = \beta(1 - \bar{r} \cos \theta) + 2 - \frac{1}{(1 + P^2)^{1/2} \bar{r} \sin \theta}$$

$$(13) \quad P = \frac{\frac{d\bar{r}}{d\theta} \sin \theta + \bar{r} \cos \theta}{\bar{r} \sin \theta - \frac{d\bar{r}}{d\theta} \cos \theta}$$

$$(14) \quad Q = \bar{r}^2 + \left(\frac{d\bar{r}}{d\theta} \right)^2$$

Con condiciones iniciales:

$$(15) \quad \begin{aligned} \bar{r}(0) &= 1 \\ \frac{d\bar{r}}{d\theta}(0) &= 0 \end{aligned}$$

Metodología

Las ecuaciones generadas por el nuevo sistema de coordenadas deben ser resueltas simultáneamente por métodos numéricos, por lo cual se implementaron en el *software MATLAB®*. Este *software* es un sistema interactivo con lenguaje de programación para cómputo científico y técnico en general.

El sistema de ecuaciones fue resuelto por la función ODE45 incluido en *MATLAB®*. Esta función implementa el método de Dormand-Price que es un par encajado de métodos Runge-Kutta de 4 y 5 orden. En una primera etapa, las ecuaciones se solucionaron para diferentes números de Bond y los resultados fueron comparados con los de la literatura [11, 12].

Las imágenes de gotas pendientes, utilizadas para evaluar el desempeño del algoritmo, fueron obtenidas en nuestro laboratorio utilizando una versión simplificada de los tensiómetros comerciales.

Se utilizó la aplicación gráfica *GUIDE, MATLAB®* el cual ofrece un conjunto de herramientas para crear interfaces gráficas de usuario (GUI). Estas herramientas simplifican enormemente el proceso de diseño y construcción de interfaces gráficas de usuario. Lo cual permite un mejor manejo del *software*.

Resultados

El programa desarrollado tiene como objetivo principal hallar el valor de la tensión superficial de la sustancia requerida a través del procesamiento de la fotografía de una gota colgante de dicha sustancia.

El programa captura la imagen fotográfica y su primer paso es realizar el cambio de formato de la imagen a escala de grises para facilitar el manejo de la misma.

Para esto se utilizó el comando `rgb2gray` con la sintaxis:

`I = rgb2gray (RGB)`

convierte la imagen RGB truecolor a la intensidad de la imagen en escala de grises eliminando el tono y la saturación de información, manteniendo la luminancia.

Luego de esto el programa tiene la capacidad de reconocer o detectar el borde de la gota a través del método Canny, el cual mediante unas transformaciones se convertirá en nuestro perfil experimental. Este método está considerado como uno de los mejores métodos de detección de contornos mediante el empleo de máscaras de convolución y basado en la primera derivada. El método de Canny encuentra bordes mediante la búsqueda de máximos locales del gradiente de intensidad (Figura 3). El gradiente se calcula utilizando la derivada de un filtro gaussiano. El método utiliza dos umbrales, para la detección de bordes y débil fuerte, e incluye los bordes débiles en la salida solo si están conectados a los bordes fuertes. Este método en algunos casos puede distinguir el ruido en la imagen y tiene más

probabilidades de detectar ciertos bordes débiles.

El *software* MATLAB lo incluye de la siguiente forma:

`BW = edge(Imagen,'canny',umbral)`

Umbral es un vector de dos elementos en los que el primer elemento es el bajo umbral, y el segundo elemento es el umbral alto. Si se especifica un escalar para el umbral, este valor escalar es utilizado para el umbral de alto y un valor correspondiente al 40% se utiliza para el umbral bajo.

Como siguiente paso el usuario tiene la opción de seleccionar un corte a la imagen para obtener el área con la que desea trabajar (Figura 4). De igual forma que el método de Canny se utilizó un comando implícito en MATLAB.

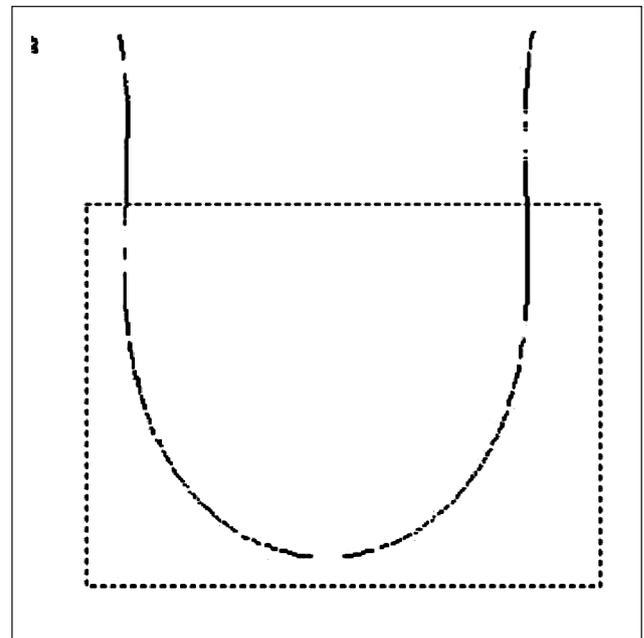


Figura 4. Selección del área de trabajo.

`rect = getrect (figura)`

Este comando permite seleccionar un rectángulo en los ejes actuales de la figura con el ratón, permitiéndole al usuario trabajar sólo con una

parte de ella y no incluir el borde correspondiente a la aguja de donde se forma la gota. Posteriormente las coordenadas detectadas del borde son transformadas a unidades de longitud utilizando los datos proporcionados por el usuario, correspondientes a la calibración de la cámara.

Hasta este punto, se han obtenido las coordenadas del perfil experimental (Figura 5), sin embargo, para el cálculo de la tensión superficial por medio del método de gota colgante debe realizarse una comparación entre el perfil experimental y el generado por el nuevo sistema de coordenadas. Para esto el usuario debe introducir al programa un primer valor estimado del número de Bond, las densidades del aire, del líquido, la gravedad y las coordenadas del ápice. Para asignar el número de Bond, las densidades del aire, del líquido y la gravedad, el usuario tiene la libertad de fijar un valor inicial mediante un cuadro de texto y para las coordenadas del ápice, el usuario puede capturar estos valores señalando el punto sobre la gráfica y presionando enter para guardar las coordenadas de ese punto. Este último procedimiento se encuentra mediante la función `getpts`, con la siguiente sintaxis:

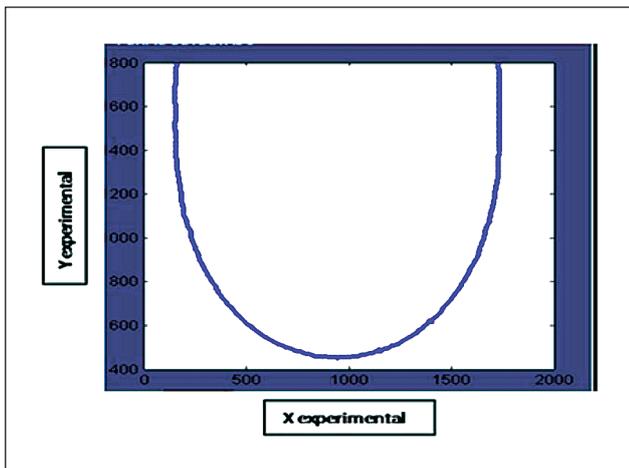


Figura 5. Ejemplo de perfil experimental.

`[X, Y] = getpts (figura)`

Finalmente, el programa realiza la comparación entre los perfiles y arroja un valor para cada uno

de los parámetros especificados entre los cuales aparece el valor objetivo, es decir el de la tensión superficial. El valor de la tensión se obtiene utilizando un procedimiento de optimización no lineal que ajusta el valor del número de Bond, el radio de curvatura en el ápice, la posición del ápice y el ángulo de inclinación de la cámara hasta que se minimice la diferencia entre los valores de los radios del perfil experimental y el perfil calculado [11]. La optimización se realizó con el comando `lsqnonlin` y la solución del sistema de ecuaciones con el comando `ODE45`.

Como se mencionó anteriormente, todo este algoritmo fue acoplado a la aplicación GUIDE de MATLAB, generando una interfaz gráfica de usuario en la que se facilita el uso del programa, puesto que no es necesario realizar ninguna serie de cálculos a parte de seleccionar (Figura 6) opciones.

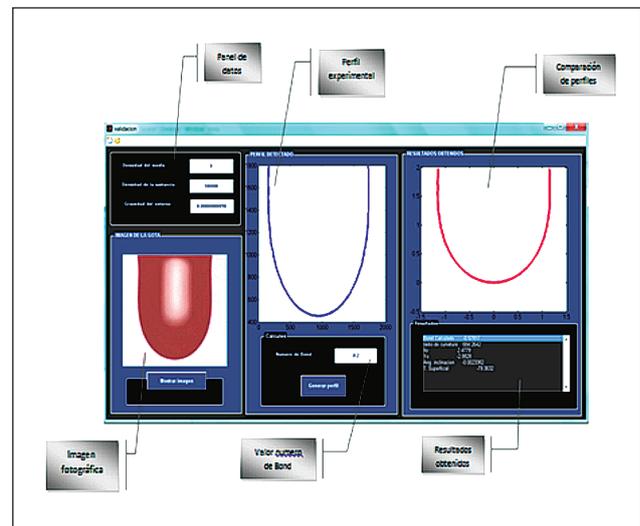


Figura 6. Interfaz gráfica del algoritmo.

Conclusiones

Se implementó un algoritmo para la solución de la ecuación de capilaridad de Young-Laplace en Matlab®, utilizando un nuevo sistema de coordenadas de referencia, con el cual se evita la interpolación de los perfiles calculados. Las herramientas del *software* permiten una aplicación flexible para la implementación de este tipo de métodos.

La implementación del algoritmo en *MATLAB*® mostró una excelente concordancia entre los resultados obtenidos y los resultados reportados en la literatura. Por otra parte, las pruebas del algoritmo demostraron que la aplicación en *MATLAB*® se puede utilizar para calcular la tensión superficial de las soluciones de los perfiles de la gota. Es necesaria la realización de trabajos posteriores que permitan determinar la precisión del algoritmo para el cálculo de las tensiones superficiales experimentales de sustancias de referencias. Así mismo, se necesitan trabajos que permitan extender la aplicación del *software* a otros tipos de situaciones como gotas sésiles y burbujas debajo de superficies y al cálculo de ángulos de contacto.

Referencias

1. IUPAC (2010). *IUPAC Gold Book*. <http://goldbook.iupac.org>.
2. Song, B. and Springer, J. (1996). Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing: 1. Theoretical. *J. Coll. Interface Sci.*184, 64-76.
3. Hoorfar, M., A. W. Neumann (2006). Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). *Adv. Coll. Interfac. Sci.*121, 25-49.
4. Makievski, A. V., R. Wästneck, et ál. (1998). Protein adsorption isotherms studied by axisymmetric drop shape analysis. *Coll. Surf. A.* 143, 461-6.
5. Chen, P., Z. Policova, et ál. (1999). Study of molecular interactions between lipids and proteins using dynamic surface tension measurements: a review. *Coll. Surf. B.*15, 313-324.
6. Zuo, Y. Y., M. Ding, et ál. (2004). Further development of Axisymmetric Drop Shape Analysis-Captive Bubble for pulmonary surfactant related studies. *Biochem. Biophys. Acta*1675, 12-20.
7. Adamson, A.W. and Gast, A.P. (1996). *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, John Wiley & Sons, Inc.
8. Río, O.I.D. and Neumann, A.W. (1997). Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops. *J. Coll. Interfac. Sci.*196, 136-47.
9. Zholob, S.A. and Makievski, A.V. et ál. (2007). Optimization of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry. *Adv. Coll. Interface Sci.*134-135, 322-9.
10. Fuentes, J. y Ramos, A. L. L. d. (2001). Nuevo método para medir la tensión superficial mediante la técnica de la gota colgante. *Inf. Tecnol.*12. 2, 181-4.
11. Albis, A., Rincón, A. (2010). Young-Laplace Equation in Convenient Polar Coordinates and its Implementation in Matlab®. *Rev. Col. Quím.*3.3, 413-25.
12. Bashforth, F. and Adams, J. C. (1883). *An Attempt to Test the Theories of Capillary Act by Comparing the Theoretical and Measured Form of Drops of Fluid*. Cambridge, Cambridge University Press.
13. Thiessen, D.B. and Chione, D.J. et ál. (1996). Robust Digital Image Analysis of Pendant Drop Shapes. *J. Coll. Interface Sci.*177, 658-65.