

Directores

Miguel Ángel Cabrerizo Vílchez



Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides
Departamento de Física Aplicada
Universidad de Granada

Antonio Páez Dueñas



Dirección General de Tecnología
Repsol–YPF

Roque Hidalgo Álvarez



Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides
Departamento de Física Aplicada
Universidad de Granada

Miguel Ángel Rodríguez Valverde



Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Físicas
Granada, 2001

A mis padres, a mis hermanos
y a María

*“Las ciencias aplicadas no existen,
sólo las aplicaciones de la ciencia.”*
Louis Pasteur

Prólogo

A lo largo de la Historia de la Ciencia, la secuencia natural en la explicación de un fenómeno físico comienza en la mayoría de los casos con el descubrimiento del mismo (por azar o a través de otro fenómeno relacionado). A partir de aquí se siguen dos metodologías, una es la empirista donde se analiza el fenómeno y sus variables de forma práctica para después aplicar el método científico, y la otra es directamente el propio método científico. Dependiendo del contexto donde se enmarque el fenómeno, tomará sentido una u otra metodología según se pretenda dar una inminente aplicación tecnológica al mismo. En el ámbito industrial, siempre existe una fase final de optimización que resulta más rápida a través del completo conocimiento del fenómeno antes que con el extendido método de *prueba y error*. El objetivo de este trabajo es racionalizar el fenómeno de separación de fases de una emulsión de betún al extenderla sobre superficies minerales de diferente naturaleza dando argumentación científica a los conocimientos puramente empíricos adquiridos mediante ensayos normalizados. Junto con el objetivo mencionado, esta tesis pretende ser una revisión teórica y bibliográfica de aquellas parcelas, dentro de la Física Coloidal, de interés para las emulsiones bituminosas abarcando desde la mojabilidad hasta la estabilidad pasando por la electrocinética y la adsorción. En ningún momento se ha pretendido verificar dichos formalismos con los sistemas a estudio aunque sí se buscaba dar significado, aunque cualitativo, de todos y cada uno de los fenómenos involucrados en la tecnología de emulsiones en frío. Esta memoria hace las veces de un riguroso y formal a la vez que actual compendio de teorías de aplicación directa a la Industria, con escasas hipótesis iniciales.

La presente tesis doctoral se desarrolló dentro del Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, con un proyecto FEDER (Fondos Europeos de Desarrollo Regional) titulado *Fisicoquímica de las emulsiones bituminosas catiónicas* en colaboración con la empresa española REPSOL–YPF S.A. con la que se tiene un acuerdo de confidencialidad en lo referente a los nombres comerciales de los emulsionantes utilizados.

Con frecuencia se suele caer en la identificación errónea de tesis doctoral como un trabajo de investigación tipo vademécum dirigido a un reducido círculo incluso dentro de la Física. Según mi criterio, una tesis doctoral en Ciencias Físicas no debe ser ni un libro de texto universitario ni un manual o formulario de ensayos, debe ser una solución intermedia: un texto sin ornamentaciones ni complejas abstracciones matemáticas pero no carente de rigor físico. Una tesis doctoral debería ser legible, por lo menos parcialmente, tanto para un investigador novel como para colegas de disciplinas afines. Un trabajo de esta índole que corresponda con el grado de doctor al que se opta, debe contener un formalismo coherente sobre el que se sustenten las teorías necesarias, una clara introducción de los conceptos físicos esenciales, una descripción detallada de la metodología, una correcta exposición de los resultados experimentales y un razonamiento lógico hacia las conclusiones. En definitiva, debe ser un fiel reflejo de la formación académica e investigadora adquirida por el doctorando sin pasar por alto su largo peregrinaje por entre los oscuros valles de la irreproducibilidad, por las tenebrosas arboledas de la optimización experimental, por los lodos de la anomalía inexplicable y por las artes de la alquimia en busca de la piedra filosofal y la panacea universal.

En cualquier trabajo académico que se precie no debe descuidarse la forma aunque desgraciadamente durante la escritura de una tesis se pierde en el lejano olvido del saber científico el correcto uso lingüístico tanto semántico como sintáctico; acomodándonos en el fácil recurso de extranjerismos sin traducción propios de la terminología o en el uso de expresiones mal traducidas, deshonorado a nuestros profesores de Lengua. Con ello no se trata de defender el inmovilismo lingüístico, como queda patente al utilizar numerosos neologismos en el presente trabajo. Lo importante es que éstos se introduzcan sólo cuando sea necesario y se haga teniendo en cuenta criterios estéticos. Como dice la expresión latina *oratio vultus animi est*, el lenguaje es el espejo del alma. Aunque seamos *gente de ciencias* no tenemos derecho a maltratar la lengua de San Juan de la Cruz y de Cervantes. Muchos de los atentados que se cometen contra nuestro idioma se deben al uso continuo de bibliografía anglosajona. Basta observar la lista de referencias incluida en esta tesis para comprobar que la mayor parte de los términos que se utilizan proceden del inglés. Se debe hacer un esfuerzo por buscar la mejor traducción y no la primera que nos venga a la mente. Con todo, intentamos que la tesis estuviera escrita en español y no en el malsonante *espanglish*, aunque a pesar del interés mostrado por cuidar la lengua, entendemos que esta memoria pueda contener errores semánticos, gramaticales y estilísticos, por lo que agradeceremos todas las correcciones y sugerencias recibidas.

5.3	Adhesión	246
5.4	Tiempo de maduración y poder de recubrimiento	251
5.5	Discusión y conclusiones	255
5.5.1	Equilibrio de adsorción: Reparto de emulsionante	255
5.5.2	Pérdida de volumen	256
5.5.3	Mecanismo cinético de rotura	257

Apéndices 267

A	Geometría diferencial	267
A.1	Curvatura de una superficie	268
A.1.1	Curvatura de una curva y curvatura normal	271
A.1.2	Tensor de curvatura	274
A.1.3	Interpretación de las curvatura media y gaussiana	277
A.1.4	Teorema de Euler	280
A.2	Superficies de revolución	281
A.2.1	Curva generatriz	283
A.2.2	Gotas y burbujas	284
B	Ecuaciones de la Capilaridad	287
B.1	Enfoque mecánico	287
B.1.1	Ecuación general de Young	289
B.1.2	Ecuación general de Young–Laplace	290
B.2	Enfoque termodinámico	295
B.3	La ecuación de Young–Laplace en la Óptica	298
C	Técnica Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)	301
C.1	Introducción	301
C.2	Métodos basados en puntos interfaciales característicos	303
C.2.1	Perfil	304
C.2.2	Contorno máximo	307
C.3	ADSA–P (Profile)	311
C.3.1	Fundamento	311
C.3.2	Dispositivo experimental	315
C.4	ADSA–D (Diameter)	321
C.4.1	Fundamento	321
C.4.2	Curvas cerradas planas	324
C.4.3	Tratamiento de imágenes y análisis de contornos	328
C.4.4	Modelo de direcciones principales	333
C.4.5	Dispositivo experimental	335
C.5	ADSA–TD (Two Drops)	336
C.6	NADSA–D (Non–ADSA–D)	337
C.7	Aplicaciones	342
C.7.1	Medida de tensión superficial de líquidos	342
C.7.2	Medida de ángulo de contacto	342

C.7.3	Medidas interfaciales dinámicas	344
D	Potenciometría	347
D.1	Electrodo selectivo de iones	347
D.2	Valoraciones potenciométricas	350
D.3	Dispositivo experimental	353
E	Técnicas basadas en dispersión de luz	359
E.1	Electroforesis	359
E.2	Tamaño de partícula	365
F	Miscelánea	369
F.1	Naturaleza fractal de superficies rugosas	369
F.2	Promediado bidimensional	371
F.3	Concentración de equilibrio en adsorción	372
F.3.1	Método iterativo	372
F.3.2	Método gráfico	373
F.4	Tensión interfacial de pseudoequilibrio	374
F.5	Cálculo del coeficiente de difusión de un tensioactivo	378
F.6	Propagación no analítica de errores	378
F.7	Aproximación de Derjaguin	379
F.8	Balanza hidrostática Mohr–Westphal	381
G	Biografías	383
G.1	Pierre Simon de Laplace (1749–1827)	383
G.2	Thomas Young (1773–1829)	384
G.3	Josiah Willard Gibbs (1839–1903)	384
G.4	Irving Langmuir (1881–1957)	385
	Agradecimientos	387
	Bibliografía	389
	Índice Alfabético	408

Introducción

La formación de gotas es un fenómeno muy común en nuestro entorno cotidiano, quién no ha observado cómo salpican las gotas de lluvia sobre los estanques o los charcos, o cómo se forman las gotas de rocío sobre las hojas (véase fig. 1). Y ya que estamos en actitud contemplativa, ¿por qué el arco iris tiene forma circular? o ¿por qué “gotean” los grifos malcerrados en vez de “chorrear”? La respuesta se basa en las tensiones a las que está sometida la superficie de un líquido y la prueba más feaciente de ello es su tendencia a contraer el área, de ahí la forma esférica de una gota de lluvia suspendida en la atmósfera. Debido a la reflexión interna de la luz solar en dichas gotas esféricas, el *arco iris* toma forma de arco circular. Si no fuera por la existencia de dichas tensiones, del grifo debería caer un continuo y delgado chorro de agua.

Como principal aplicación de la formación de gotas (de *gotitas* en este caso), destacan las dispersiones coloidales, de un líquido en otro inmiscible. El interés tecnológico de estos sistemas radica en la fácil aplicación o manejo de la fase dispersa mientras se aumenta la superficie efectiva promoviendo las interacciones pertinentes. Un cálculo fácil puede dar idea del aumento de área que provoca el fraccionamiento de un volumen, V , en N unidades iguales (de gotas o finos*). Por conservación de masa se deduce que (véase fig. 2):

$$\frac{V}{V_i} = \left(\frac{R}{r}\right)^3 = N$$

mientras la razón entre áreas totales será inversamente proporcional a la raíz cúbica del número de unidades:

$$\frac{A}{NA_i} = \frac{1}{N} \left(\frac{R}{r}\right)^2 = \frac{1}{\sqrt[3]{N}}$$

Otra ventaja es el aumento de la energía del sistema y con ella la inestabilidad.

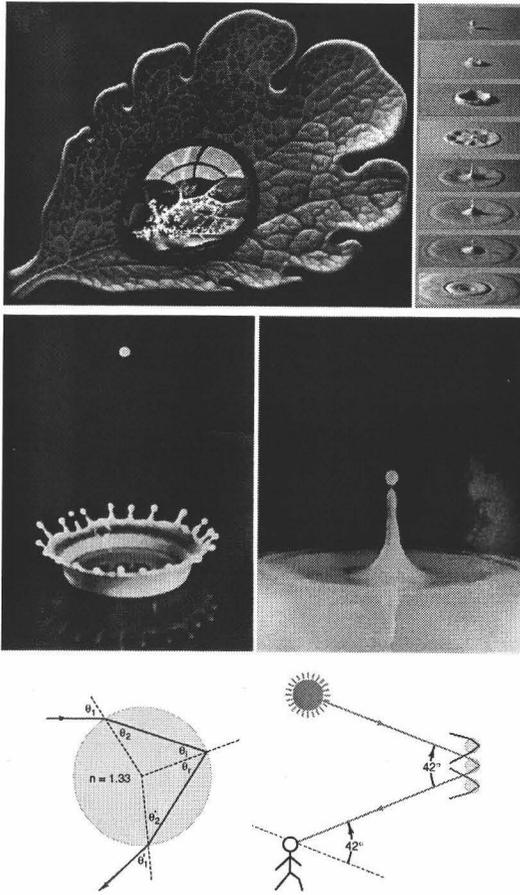


Figura 1: La Capilaridad en la Naturaleza

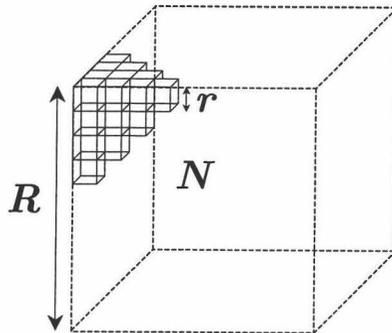


Figura 2: Fraccionamiento (manteniendo la geometría) de un volumen de longitud característica R , en N unidades de longitud característica r

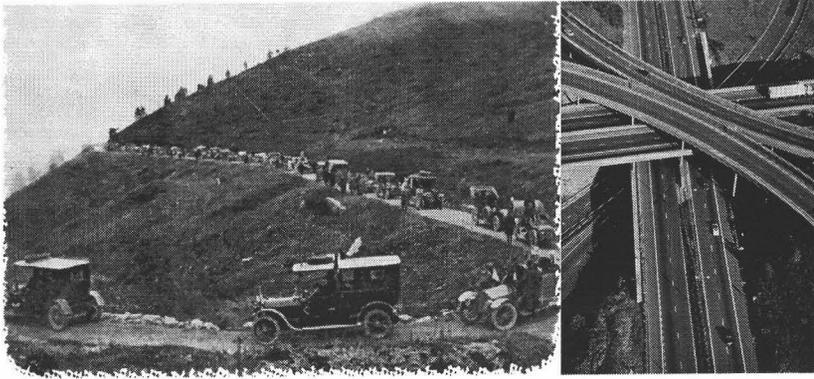


Figura 3: Ayer y hoy de las carreteras

Durante los últimos 300 años, la descripción de este fenómeno ha tenido un especial y creciente interés dada su potencial aplicación industrial en tecnologías como impresoras de inyección de tinta, procesos químicos de mezclado, inyección de combustible en maquinarias y la fabricación de emulsiones, entre otros muchos [41, 138]. Dentro de la familia de emulsiones directamente relacionadas con nuestro entorno, destaca la emulsión bituminosa destinada a la reparación y construcción de carreteras, que ha participado activamente en el desarrollo y calidad del trazado vial actual (fig. 3). El betún utilizado para pavimentar carreteras se suele preparar en plantas en forma de mezcla *caliente* para después aplicarlo en obra donde es extendido y compactado con los áridos (rocas) mientras está todavía caliente (100 °C) ya que al enfriarse, el betún se hace más viscoso y se endurece. Como alternativa a esta técnica en caliente destacan las técnicas de pavimentación en *frío* donde el betún es emulsionado y mezclado con los áridos para formar la mezcla asfáltica; garantizando el curado de la mezcla posibles reacciones *químicas* entre las gotas de emulsión y la superficie de los áridos. Las propiedades del ligante bituminoso influyen en las carreteras, así los betunes blandos, en climas cálidos, pueden producir surcos en la carretera o aquellos demasiado duros, a bajas temperaturas, pueden agrietarse debido a los esfuerzos provocados por los cambios de temperatura o por el movimiento del suelo subyacente. El agua también puede ser un problema cuando el betún no se adhiere a determinados áridos mojados. Afortunadamente, las propiedades bituminosas pueden modificarse fácilmente. La adición de polímeros [169] aumenta la elasticidad, la capacidad de soportar tensiones y produce una viscosidad menos sensible a la temperatura, mientras la adición de tensioactivo catiónico (<1 % en masa) puede prevenir que el agua dañe

*Cuando se dispersa un sólido pulverizado

	País	Producción (toneladas)	Producción por habitante (kg)	% de betún para emulsión
1	E.E.U.U.	2264608	8.53	7.4
2	Francia	1010000	17.40	38.1
3	Méjico	515000	5.65	57.2
4	Brasil	405000	2.54	28.9
5	<i>España</i>	<i>350000</i>	<i>9.00</i>	<i>26.9</i>
6	Japón	316000	2.63	7.8
7	Tailandia	300000	5.01	24.0
8	Reino Unido	160000	2.72	7.2
9	Alemania	130000	1.60	4.6
10	Italia	100000	1.67	4.4

Tabla 1: Producción mundial de emulsiones bituminosas (Estadísticas de 1997)

la carretera. Con el tiempo, la utilización de betún ha pasado de ser un trabajo de artesanía para convertirse casi en una ciencia con los distintos avances tecnológicos. Los betunes modificados con polímeros, las técnicas en frío y el reciclado ecológico de materiales de viejas carreteras son sólo una muestra.

Fue el médico griego Galeno (129 – 201 a.c.) quién con su *ceratum refrigerans* fabricaba la primera emulsión no natural y con fines cosméticos. 17 siglos después, Europa se consolidaba como la cuna de la *emulsión de betún*. En 1902, un médico suizo y un ecólogo colaboraron para promover el recubrimiento con hidrocarburos de la carretera de la costa mediterránea de Mónaco y organizaron un simposium internacional sobre el tema. El propósito de este riego superficial consistía en estabilizar el polvo producido por el tráfico rodado. La primera producción de emulsión bituminosa en planta se hizo en 1905 en Elsass, en la ciudad de Lutterbach, llevada a cabo por un químico llamado Emile Feigel. Aún así, fue con la patente de emulsión aniónica COLAS* diseñada por el británico Mac Kay, en 1922, cuando comenzó a tomar importancia la utilización de emulsiones bituminosas. Otro destacado avance llegó con el desarrollo de la emulsión catiónica promovido por ESSO en Francia en 1951.

La emulsión bituminosa es un ligante de larga tradición, que a través

*Del inglés *COLd ASphalt*

de la innovación tecnológica se ha adaptado a las necesidades actuales. Inicialmente su empleo se centraba en diversos tipos de riegos, y en las capas finales de carreteras para tráfico ligero y mediano. Hoy en día, gracias a los últimos desarrollos en emulsiones con betunes modificados se pueden desarrollar excelentes capas de base, realizadas en planta o *in situ*, así como modernas y seguras capas de rodadura para todo tipo de carreteras, incluso para las de tráfico más pesado. La versatilidad que ofrecen las técnicas en frío con emulsiones bituminosas en la construcción y conservación de carreteras, permite dar una respuesta eficaz a la vez que respetuosa con el medio ambiente a las diferentes demandas a las que se ven sometidos los firmes. El menor consumo energético, junto con la eliminación casi absoluta de polvo y humos durante la puesta en obra determina su carácter de tecnología amigable/cordial con el medio ambiente [60], además de la posibilidad de producir emulsiones frías en zonas remotas donde no se disponen de plantas para mezclas asfálticas calientes. En esta tecnología, España se encuentra entre los países más activos tanto en consumo como en producción como se aprecia en la tabla 1.

Incluso con los recientes avances en el conocimiento de la estructura química del betún, la mayoría de los constructores de carreteras tienen un conocimiento incompleto de este material tan complejo. Actualmente, trabajar con betún es un ejercicio notable de intuición y presentimiento. Los constructores realmente no saben por qué ciertos betunes funcionan en algunas aplicaciones y no en otras — no les importa de lo que estén hechos, simplemente saben si funciona o no. Para resaltar el carácter empírico de la formulación de emulsiones bituminosas desde 1940, a continuación se muestran dos fórmulas [309] de emulsiones para construcción de carreteras rescatadas del *baúl del abuelo*:

1. “...A la breya caliente se le añade el Duponol*, el cloruro cálcico se disuelve en agua y se añade a la mezcla anterior. La emulsión puede diluirse después si se desea. Esta fórmula se usa para proteger el pavimento...” (véase tabla 2).
2. “...El asfalto se calienta a 120 °C. Se mezclan el agua (a 90 °C) y el Duponol, añadiéndolos al asfalto calentado, con agitación. La emulsión se puede diluir, con agua en caso de necesidad. Dicha emulsión rompe interiormente una hora después de su aplicación a la arena o grava de las carreteras en malas condiciones...” (véase tabla 3).

*La marca Duponol, registrada por E.I. du Pont de Nemours and Co. Inc., corresponde a sulfatos de alcoholes grasos

Componentes	%
Brea	80
Duponol WA pasta	8
Agua	10
Cloruro cálcico	2

Tabla 2: Emulsión para el riego de carreteras

El interés por predecir racionalmente el comportamiento de mezclas asfálticas no es reciente. Existen numerosas iniciativas como el programa diseñado por la administración federal de autopistas estadounidense: *Strategic Highway Research Program* (SHRP), para aclarar por qué algunos pavimentos funcionaban y otros no, desarrollando pruebas y especificaciones que permiten asegurar una calidad en las carreteras construidas con los materiales que cumplan dichas especificaciones y a su vez convencer a las autoridades e industrias sobre la implantación de dichas normas. En Europa también existen asociaciones que pretenden reunir a los gremios de productores de betún y constructores de carreteras como *European Asphalt Pavement Association* (EAPA) [83] y *European Bitumen Association* (Eurobitume) [89].

Sirva como ejemplo el tratamiento de arenas bituminosas (como el desarrollado por la Universidad de Utah [70]) donde una metodología industrial se encuentra actualmente en auge dentro de la investigación básica, con multitud de publicaciones sobre los mecanismos de extracción de betún a partir de rocas oleaginosas (véase fig. 4) [269].

Si la construcción de carreteras se basara en la Física y Química del betún y los áridos y los métodos de especificación de materiales y diseño de mezclas fueran más analíticos entonces el arte de las carreteras se convertiría en una disciplina científica. He ahí la motivación de este trabajo donde se pretende pasar del *saber-hacer* a un conocimiento científico de las

Componentes	%
Asfalto	78
Duponol LS pasta	2
Agua	20

Tabla 3: Emulsión de asfalto



Figura 4: Extracción de betún a partir de arenas bituminosas

emulsiones bituminosas y sus interacciones con los áridos para afrontar la construcción de carreteras de una manera optimizada en tiempo y materiales. El mojado de los diferentes áridos por las emulsiones, su estabilidad y comportamiento electrocinético, el tipo de emulsivo utilizado y los mecanismos de rotura son los puntos clave para predecir el comportamiento de las emulsiones bituminosas con interés tecnológico.

Definiciones y glosario de términos

Con idea de introducir la terminología utilizada en la investigación sobre coloides y superficies dirigida a industria [245] como la de carácter más teórico [244], y evitar así interpretaciones erróneas y equívocos, se ha confeccionado este pequeño glosario. El uso de extranjerismos en las ramas científico-técnicas debe cuidarse tanto por su exceso como por su defecto, cuando existen términos para los que conceptualmente no existe un equivalente español. En el presente glosario, se ha elegido el término español más apropiado aunque algunas veces con un significado distinto del que figura en el Diccionario de la Real Academia Española [88]. Éste pretende ser un diccionario de la lengua general y solo recoge los tecnicismos que, por su alto grado de difusión y uso, se considera que forman ya parte de la lengua general. La Real Academia Española prefiere no tomar decisiones en materia de terminologías científicas y que sean los especialistas en cada disciplina los que decidan con su uso qué términos son más apropiados para sus necesidades expresivas. De ahí que los tecnicismos no entren en el Diccionario hasta que se han asentado y se puedan documentar con cierta facilidad en la literatura científica correspondiente. En la actualidad, para rellenar ese vacío documental, algunas organizaciones y academias científicas han con-

feccionado diccionarios de términos específicos [246, 54, 90] aunque siguen existiendo ambigüedades e incoherencias en ellos.

- Adhesión: Unión mecánica entre dos fases* distintas previamente en contacto con una tercera. La adherencia da idea de la resistencia tangencial que se produce en la superficie de contacto de dos cuerpos o materiales cuando se intenta que uno deslice sobre otro, mientras que la adhesividad da noción de la calidad de un promotor de la adhesión (adhesivo). De forma similar el concepto de cohesión, en Física de Superficies, no coincide con la idea de reunir o enlazar sustancias entre sí, sino de la unión entre sustancias idénticas. Así, con el uso de las emulsiones bituminosas se busca que exista una buena adhesión entre el betún y los áridos para que a través de la cohesión del betún las rocas liguen (de ahí el calificativo de ligante) unas con otras formando la mezcla asfáltica.
- Ángulo de contacto: Ángulo formado por una superficie sólida y la tangente a una interfaz líquido–fluido, a lo largo de la línea de contacto entre el líquido, el sólido y la fase fluida (gaseosa o líquida). Estrictamente, se define como el ángulo formado por los vectores normales a la superficie sólida y a la interfaz.
- Árido: Material granular utilizado en la construcción. El árido puede ser natural (procedente de yacimientos minerales y que únicamente ha sido sometido a procesos mecánicos), artificial o reciclado. Su porción gruesa forma la parte medular de las mezclas bituminosas.
- Asfalto o mezcla asfáltica (Norma DIN 55946): Mezcla de betún, áridos y aire. Es un sistema de tres fases; árido (sólido), betún (líquido) y aire (gas). Los áridos se podrán mezclar con el betún si la viscosidad de éste disminuye, bien calentándolo o emulsionándolo. Para proporcionar un buen recubrimiento es necesario reducir la viscosidad y alterar la energía superficial del betún y/o de los áridos, mediante agentes humectantes o promotores de adhesión. La viscosidad se puede reducir aumentando la temperatura de aplicación, añadiendo disolventes (keroseno) o mediante agitación intensa pero estas opciones son caras energéticamente como medioambientalmente.
- Betún[†]: Es una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos y alifáticos que contienen componentes asfálticos y resinosos con cierta

*A lo largo de esta tesis, por comodidad, se referirá con el término *fase* a una sustancia en dicha fase

[†]*Bitumen* (Europa) o *asphalt* (E.E.U.U.)

actividad interfacial. Éstos se asocian dentro del crudo por medio de enlaces de hidrógeno y, una vez adsorbidos en la interfaz, también pueden interactuar con la fase acuosa. Además del enlace de hidrógeno, la presencia de orbitales π en estos compuestos orgánicos podría producir un efecto comparable. Se puede especular que las diferencias en la energía de adsorción de tensioactivos naturales en contacto con agua puedan manifestar cambios tan notables en la energía interfacial. El betún es literalmente un crisol de productos químicos mal definidos que varían en composición según el origen del petróleo y del proceso de refinado. Esencialmente, es una mezcla de hidrocarburos de 50 a 1000 átomos de carbono y suficiente azufre, oxígeno y nitrógeno como para darle carácter apolar. Dentro de su espectro, los compuestos más característicos son los asfaltenos—moléculas de elevada masa molecular—que pueden llegar a formar del 5 al 50 % del betún. El resto de compuestos se distribuyen entre saturados, aromáticos y resinas. Se reconoce como un sistema coloidal [166, 208] de varias fases, donde se pueden distinguir tres tipos de componentes: los asfaltenos, las resinas y los aceites (parafinas saturadas, compuestos aromáticos) dispuestos como se aprecia en la fig. 5. El contenido de resina y aceites se conoce como fracción de maltenos, y distintas proporciones de dichos elementos permiten diferentes microestructuras de betún. Los asfaltenos se consideran como la fase dispersa. Existen numerosos modelos que tratan de explicar la estructura del betún [226] aunque destaca el de *los espaghetti y la salsa*. Según éste, el betún es una red de moléculas polares asociadas (los espaghetti) inmersa en una mezcla de compuestos aromáticos apolares saturados, ceras saturadas y aromáticos policíclicos condensados (la salsa). La red cambia continuamente de configuración aunque de forma estable, lo suficiente como para conferirle al betún el carácter elástico y viscoso. Según predomine la salsa en el betún, más blando es éste y fluye con más facilidad. Si se calienta la mezcla, se reduce la longitud de los espaghetti, fluyendo con facilidad el betún. Y cuando se enfría, vuelven a alargarse. El uso del betún es quizás uno de los artes más antiguos del mundo y tiene una historia que se extiende 5.000 años atrás. En la Antigüedad, este elemento natural era un sinónimo de riqueza y poder y poseía connotaciones sagradas. Los antiguos egipcios eran particularmente adeptos al manejo de un material tan lóbrego — momificando sus muertos con bendajes huntados en brea natural[‡]. Según la Biblia, Noé cubrió el Arca “*dentro y fuera con brea*” y la Torre de Babel se

[‡]el término momia proviene del árabe: *mūmiyā* que significa betún

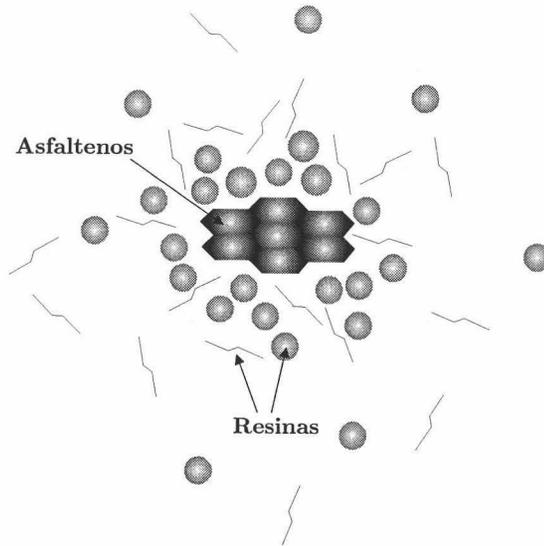


Figura 5: Componentes del betún

contruyó con “*ladrillos por piedras y betún por argamasa*”. Los indios de la Amazonia se sumergían en los yacimientos de betún para curar sus reumatismos o enfermedades dermatológicas. Y los pueblos de la ribera del mar Muerto recogían en sus orillas placas endurecidas de asfalto procedentes de emanaciones de un yacimiento de petróleo. Los autóctonos vendían esos trozos a las comunidades cristianas de Belén, en Palestina, que esculpían luego diferentes objetos piadosos para los peregrinos del Occidente. Hoy por hoy, la mayoría del betún utilizado es producto de la refinería de crudo, con una producción de hasta 75 millones de toneladas por año — aunque el betún natural se sigue utilizando para determinadas aplicaciones. El principal destino del betún es la construcción y mantenimiento de carreteras, donde como ya se ha mencionado el betún se mezcla con rocas machacadas, conocidas como áridos, formando la mezcla asfáltica que sirve para pavimentar o reparar carreteras. Gran parte del resto de producción se utiliza para techados, aislamientos e impermeabilizaciones.

- **Coalescencia:** Consiste en la unión espontánea de dos o más especies dispersas en una única, minimizando el área del sistema y con ella el potencial de Helmholtz. No confundir con coagulación: cuajar, solidificar lo líquido.
- **Cola:** La parte liófila de una molécula de tensioactivo. Normalmente se trata de una cadena hidrocarbonada de 8 o más átomos de carbono

por lo que también será lipófila.

- **Contraion:** La parte no activa de una molécula de tensioactivo iónico necesaria para mantener la neutralidad eléctrica. También se denomina así a aquellos iones de menor masa molecular y de carga opuesta de sistemas con grandes especies iónicas.
- **Dispersión coloidal o coloidea (coloide*):** Sistema donde partículas, gotas o burbujas, de tamaño entre 1 nm y 1 μm , están dispersas en una fase continua de distinta composición o estado. El término lo acuñó Thomas Graham en 1861 refiriéndose a aquellas sustancias (como gelatina, almidón, etc...) con coeficientes de difusión menores que los de otras sustancias (mayoritariamente sales inorgánicas) a las que bautizó como cristaloides.
- **Eficacia[†]:** Máximo cambio que se produce en un fenómeno interfacial particular (normalmente la reducción de tensión interfacial), provocado por un tensioactivo independientemente de su concentración. Cuantifica la actividad de un tensioactivo en el fenómeno interfacial involucrado.
- **Eficiencia:** Mínima cantidad de tensioactivo necesaria para producir un determinado cambio en el fenómeno interfacial. Virtud y facultad para lograr un efecto determinado. Acción con que se logra dicho efecto.
- **Emulsión:** Dispersión de gotas de un líquido en otro inmisible o parcialmente inmisible [195]. De este modo se considera la emulsión como un sistema de dos fases donde la fase dispersa, discontinua o interna es el líquido desintegrado en glóbulos y el líquido circundante es la fase continua o externa. Las emulsiones de gotas de un líquido orgánico en una disolución acuosa se indican por O/W[‡] y las emulsiones de gotas acuosas en fases oleaginosas por W/O. Las gotas de emulsiones con frecuencia superan los tamaños típicos de coloides. Bajo una intensa agitación, cualquier fase se puede dispersar en forma de pequeñas gotas en una segunda fase inmisible. Por lo tanto cualquier par de fluidos inmiscibles *emulsionarán*. Sin embargo, dicha dispersión sufrirá una rápida coalescencia. Para promover la dispersión y estabilizar la emulsión se añade un *emulsivo*. La estabilidad de una emulsión depende de

*Del griego, *κόλλα*, cola

[†]No confundir con *efectividad*: cualidad de efectivo, llevar a efecto

[‡]Del inglés: *Oil in Water*

muchos factores como la elección del emulsivo, el sistema de mezcla, el orden en el cual se añaden los distintos componentes, la velocidad y duración del proceso, los cambios de temperatura y las concentraciones relativas de aquéllos. Para que una mezcla se considere como emulsión útil, su estabilidad puede variar de minutos a años según su finalidad. Otros tipos de dispersiones son las suspensiones (cuya fase dispersa es un sólido), las espumas (la fase dispersa es un gas) y los aerosoles (la fase dispersa es un líquido y la continua un gas). A la fabricación de emulsiones se le conoce como proceso de emulsionado.

- **Emulsivo:** Tensioactivo u otra sustancia añadida en pequeñas cantidades a una mezcla de dos líquidos inmiscibles con el propósito de facilitar la formación y estabilidad de una emulsión. Los emulsivos hidrófilos tenderán a formar emulsiones de tipo *O/W* y por contra los hidrófobos, emulsiones *W/O*. También se refiere con el término de agente emulsionante o emulgente. Un emulsivo debe tener suficiente actividad interfacial como para formar una capa sobre la interfaz de las fases dispersa y continua. Pertenecen al grupo de agentes de actividad superficial como los agentes humectantes, solubilizadores, detergentes y agentes de suspensión.
- **Grupo cabeza:** El grupo funcional, con carácter líófilo, de una molécula de tensioactivo. En disoluciones acuosas es el grupo polar.
- **Hemimicela:** Asociación de moléculas de tensioactivo que se pueden formar sobre una superficie debido a la interacción atractiva “hidrófoba” entre las colas de tensioactivo. Pueden adoptar, según el mecanismo de adsorción, la forma de micelas cerradas, de semiesferas o semicilindros superficiales. Se denomina admicela a la segunda capa de tensioactivo que se adsorbe sobre una primera, orientada en sentido opuesto. Debido al carácter anfífilo de los tensioactivos es imposible la formación de una tercera capa.
- **Interfaz*:** Frontera o región de transición entre dos sustancias que se encuentran en fases inmiscibles. Las fases pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas aunque no existen interfaces entre gases ni entre dos líquidos miscibles. Termodinámicamente, la interfaz se puede describir como una superficie matemática que separa directamente los senos de cada fase donde las propiedades de éstas presentan una discontinuidad de salto (véase sec. 1.3); aunque en realidad los espesores son del orden de dimensiones moleculares y las transiciones se realizan de

*Del inglés, *interface*: superficie de contacto. No confundir con *interphase*

forma continua. Cuando una de las fases es gaseosa se suele utilizar el término superficie por el de interfaz. La palabra *interfaz* aparece en el Diccionario de la Real Academia Española [88] pero con otro significado distinto. A partir de este significado podría considerarse *interfaz* como un neologismo resultante de la unión del prefijo latino *inter* (entre) con el sustantivo, de también origen latino, *faz* (cara, superficie) dando idea de la zona de contacto existente *entre* las *superficies* de dos fases, dentro del contexto idealizado de superficie de Gibbs. Véase tensión o energía interfacial.

- **Liófilo***: Neologismo de carácter general aplicado a un sistema específico de disolvente—soluto que indica el grado de solubilidad relativa. Así la acetona como sustancia muy soluble en agua sería liófila con respecto al agua. Cuando el disolvente es agua se utiliza el término hidrófilo. El correspondiente antónimo será liófilo. Otros términos más globales son endófilo y exófilo, donde el primero hace referencia a un conjunto de componentes que interactúan intensamente con la fase condensada mientras que el segundo término indica una mayor interacción entre componentes que con la fase condensada.
- **Micela**: Asociación de moléculas de tensioactivo en disolución. Se forman espontáneamente a partir de una concentración elevada de tensioactivo (**Concentración micelar crítica**). Son el resultado de la interacción entre el disolvente y la parte liófila del tensioactivo. Las micelas suelen contener desde decenas hasta cientos de moléculas y sus dimensiones son coloidales.
- **Mojabilidad o mojado**: Término cualitativo sobre la afinidad de las superficies por el agua o por sustancias orgánicas. Dicho término siempre involucra al menos tres fases inmiscibles y por ende, dos interfaces, pudiéndose estimar a partir de medidas directas del ángulo de contacto. Tradicionalmente se suele pensar que las fases corresponden a un sólido, un líquido y un gas aunque también se puede estudiar la mojabilidad de un líquido sobre otro. Una definición más genérica sería el desplazamiento de uno de los fluidos por el otro sobre el tercer medio. También se le conoce como humectabilidad, así un agente humectante es cualquier sustancia que facilita el desplazamiento de aire por agua en un líquido o en un sólido, es decir, que promueve un mejor mojado.

*Del griego, λύειν : disolver

- Polvo mineral de relleno[†]: Árido que en su mayoría pasa por el tamiz de 0.063 mm (finos) y que puede añadirse a los materiales de construcción para proporcionar ciertas propiedades. Su fina granulometría es una de las principales características físicas aunque las partículas pueden ejercer varias funciones tanto físicas como químicas dentro de las mezclas bituminosas, entre las cuales destaca el relleno de espacios vacíos que se producen internamente en la estructura granulométrica, y por tanto, reducen las posibilidades de obtener pavimentos con poca durabilidad, muy permeables y con poca resistencia a la fatiga. Actúa como agente cementante al lograr aumentar la unión árido y betún, convirtiéndose en un agente capaz de detener el posible “desnudamiento” (separación entre betún y árido) por las variaciones de humedad y temperatura, que se presentan en los pavimentos asfálticos durante su vida de servicio.
- Rotura o ruptura: Proceso en el que se separan las fases de una emulsión. Normalmente, el mecanismo de rotura o ruptura es por coalescencia. Así la fase dispersa pasa a ser continua separándose de la fase inicial continua.
- Tensioactivo*: Sustancia capaz de reducir la tensión interfacial del medio donde se encuentra disuelta. No necesita ser completamente soluble, basta que se extienda a lo largo de la interfaz para disminuir la tensión interfacial. Su actividad se basa en la adsorción de sus moléculas en la interfaz mostrando un carácter liófilo y liófilo simultáneamente. A este tipo de moléculas se les denomina *anfifilas*. Pero no todas las moléculas anfifilas son tensioactivos, así por ejemplo, el metanol y etanol tienen carácter anfifilo pero no se utilizan como emulsionantes.
- Tensión o energía interfacial: Magnitud, con unidades de energía por unidad de superficie, relacionada normalmente con la propiedad de *aparente* contracción, a modo de membrana elástica, que manifiestan las interfaces líquido–fluido con el fin de reducir el área interfacial total. También se asocia a interfaces sólido–fluido, y cuando una de las fases es gaseosa se denomina tensión superficial.

[†]Del inglés, *filler*

* *Tenside* (Europa) o *surfactant* (E.E.U.U.). El último término proviene de la contracción de *surface–active agent* utilizada por F.D. Snell

Unidades y constantes físicas

Esta sección podría fácilmente obviarse si no existieran todavía graves errores y ambigüedades en algunas unidades y simbologías utilizadas. Así por ejemplo, la *longitud de Bjerrum* de una especie iónica i – *ésima*, que se define como la distancia por debajo de la que otras especies iónicas están “asociadas” o “correlacionadas” a la i – *ésima*, viene dada según el sistema de unidades por:

$$l_{B,i} \equiv \begin{cases} -\frac{z_i \sum_{j \neq i} z_j e^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0 kT} & \text{S. Internacional} \\ -\frac{z_i \sum_{j \neq i} z_j e^2}{2\epsilon_r kT} & \text{S. Gaussiano} \end{cases}$$

Del mismo modo, las concentraciones cuando se expresen como cantidad de materia (mol) por unidad de volumen, deberá utilizarse la unidad de volumen del S.I. o un múltiplo de ésta (m^3) y no litro que realmente corresponde al volumen de 1 kg de agua pura a 277.15 K y $1.01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$:

$$1 \text{ l} = 1.000028 \text{ dm}^3$$

Aunque a efectos prácticos, el valor numérico de la concentración expresada en simbología de laboratorio (molaridad, M) coincide con el valor en las unidades correctas:

$$1 \text{ M} = 0.9999720008 \text{ mol dm}^{-3}$$

Otro ejemplo es el *ångstrom* (Å) del que no es aconsejable su uso por no pertenecer al Sistema Internacional, aunque fuera habitual durante mucho tiempo en espectroscopía para expresar los valores de las longitudes de onda de los espectros ópticos.

En este trabajo se ha utilizado el Sistema Internacional con algunas excepciones por cuestiones prácticas como las magnitudes graduales: los ángulos y la temperatura, expresándolas en grados, aunque sean unidades de ámbito “doméstico”. En cuanto a la simbología se ha seguido la recomendada por la IUPAC salvo con aquellas magnitudes que podrían llevar a confusión como por ejemplo el ángulo de contacto, θ , con la cantidad de adsorbato i – *ésimo*, Γ_i , o grado de recubrimiento, $\frac{\Gamma_i}{\Gamma_{i,\text{máx}}}$; la constante dieléctrica o permitividad relativa, ϵ_r , con el coeficiente de difusión, D ,... Como excepciones se utilizaron la letra griega σ tanto para representar la densidad de carga superficial como la conductividad eléctrica, e como carga eléctrica elemental y función exponencial y f para denotar el coeficiente de actividad y de arrastre, sin posibilidad de confusión por el contexto y/o las unidades correspondientes.

Símbolo	Constante	Valor (S.I.)
e	Carga eléctrica elemental	$1.60217733(49) \times 10^{-19}$
c	Velocidad de la luz en el vacío	2.99792458×10^8
\mathcal{N}_A	Número de Avogadro	$6.0221367(36) \times 10^{23}$
k	Constante de Boltzmann	$1.380658(12) \times 10^{-23}$
ε_o	Permitividad del vacío	$8.854187817 \times 10^{-12}$
h	Constante de Planck	$6.62620755(40) \times 10^{-34}$
$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$	Constante de Faraday	$9.6485309(29) \times 10^4$
$\mathcal{R} = \mathcal{N}_A k$	Constante de los gases ideales	8.314510(70)
g_0	Intensidad normal de la gravedad	9.80665
T_0	Punto triple del agua	273.15

Tabla 4: Constantes físicas fundamentales y derivadas [211, 294, 295]. La desviación estándar de los últimos dígitos significativos está dada entre paréntesis. El resto de valores son exactos

Las constantes físicas utilizadas se reflejan en la tabla 4. Y por último se muestran algunas razones de interés práctico, para el caso del agua, en el contexto de la Electrocínética. El factor que multiplica a la movilidad electroforética para transformarla en adimensional (def. 2.46a) es:

$$f(T) \equiv \frac{3\eta(T)\mathcal{F}}{2\varepsilon_r(T)\varepsilon_o\mathcal{R}T}$$

y tiene la siguiente dependencia con la temperatura (véase fig. 6) en el S.I.:

$$f(T) = (1.45451 - 0.04607(T - T_0) + 9.81926 \times 10^{-4}(T - T_0)^2 - 1.31123 \times 10^{-5}(T - T_0)^3 + 9.57271 \times 10^{-8}(T - T_0)^4 - 2.8642 \times 10^{-10}(T - T_0)^5) \times 10^8$$

mientras que la movilidad iónica reducida (def. 2.46b) en función de la temperatura será :

$$m_i(T) = \frac{\mathcal{F}z_i^2}{f(T)\Lambda_i^\infty(T)} = \frac{\mathcal{F}z_i^2}{\eta(T_1)\Lambda_i^\infty(T_1)} \frac{\eta(T)}{f(T)}$$

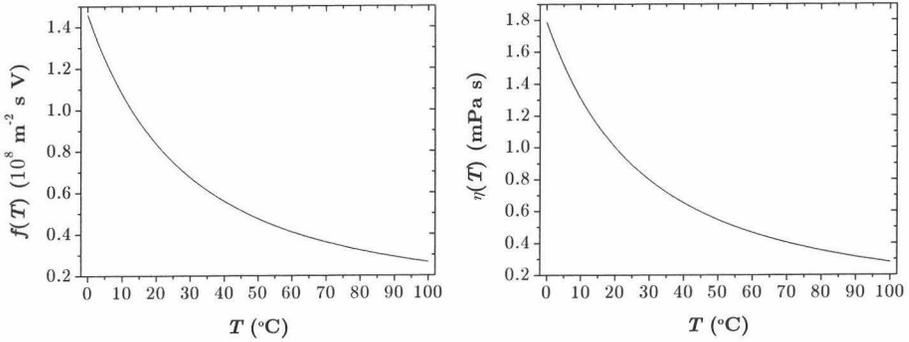


Figura 6: Factor de conversión de la movilidad electroforética y viscosidad del agua en función de la temperatura

siendo T_1 una temperatura conocida y donde se ha hecho uso de la *regla de Walden* utilizada en el método de O'Brien y White [191]:

$$\eta(T) \Lambda_i^\infty(T) = \eta(T_1) \Lambda_i^\infty(T_1)$$

y de la dependencia $\eta(T)$ (véase fig. 6) indicada en la referencia [294]. Por otro lado, la definición 2.42 se puede reescribir como:

$$\kappa^2 = g(T) I$$

donde I es la fuerza iónica para N especies iónicas, $\sum_{i=1}^N c_i^\infty z_i^2/2$, y:

$$g(T) \equiv \frac{2\mathcal{F}^2}{\varepsilon_r(T) \varepsilon_o \mathcal{R} T} = \frac{4}{3} \mathcal{F} \frac{f(T)}{\eta(T)}$$

representada en la gráfica de la fig. 7. Si en el seno de la disolución existen M electrolitos (con un grado de disociación α_j) del tipo $M_{\nu_+}^{z_+} X_{\nu_-}^{z_-}$ ($z_+ - z_-$) a una concentración c_j^∞ , entonces la fuerza iónica se expresará como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \alpha_j c_j^\infty z_+ z_- (\nu_+ + \nu_-)$$

teniendo en cuenta que:

$$\frac{\nu_+}{z_-} = \frac{\nu_-}{z_+} = \frac{\nu_+ + \nu_-}{z_+ + z_-} = \text{MCD}(z_+, z_-)$$

por electroneutralidad:

$$\sum_{j=1}^M \alpha_j c_j^\infty (z_+ \nu_+ - z_- \nu_-) = 0$$

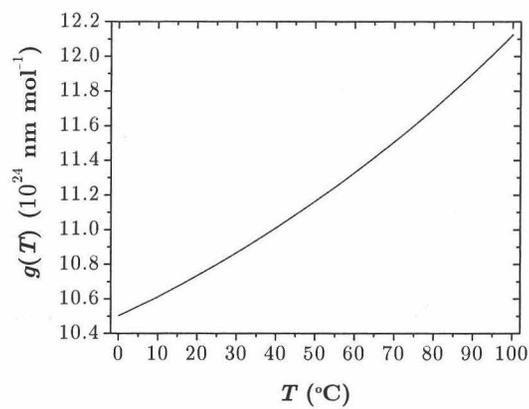


Figura 7: Factor $\frac{\kappa^2}{T}$ para el agua en función de la temperatura

Capítulo 1

Capilaridad

1.1 Introducción

El término *capilaridad* se refiere a los fenómenos donde la tensión interfacial toma parte y no sólo a aquéllos asociados con tubos capilares. A lo que muchos científicos como Freundlich denominaron “Química Capilar” hoy por hoy se le conoce como “Física de Superficies” y a pesar de ser un término antiguo denota una rama de la Física para la que no existe ningún otro término tan compacto.

El estudio de aquellos fenómenos influenciados, de alguna manera, por la presencia de una interfaz líquido-fluido es tan antiguo como la primera observación del fenómeno de elevación de agua a través de un pequeño capilar* hecha por Leonardo da Vinci (1490). Mucho más tarde, Honoratus Fabry (1676) encontró la proporcionalidad de la altura de dicha ascensión con la inversa del radio del tubo. Las primeras medidas de ascensión por capilaridad las realizaron Francis Hawksbee (1709) [124] y un médico llamado James Jurin (1719), que explicaban el fenómeno por la atracción entre el agua y el vidrio. El concepto de tensión interfacial o superficial lo introdujo J.A. Von Segnar (1751) asociándolo a fuerzas de extremadamente corto alcance entre porciones de líquido adyacentes. John Leslie (1802) demostró que la fuerza atractiva entre la pared de vidrio del capilar y la delgadísima capa de líquido en contacto, podría ser normal al tubo y responsable de la subida. Sin embargo, fueron Thomas Young y Pierre Simon de Laplace quienes dieron una correcta interpretación y el correcto formalismo al fenómeno. Young [310] propuso una teoría donde una fuerza atractiva y otra repulsiva entre los fluidos, eran las responsables de la existencia de dicha tensión interfacial. También demostró que sobre una superficie curva ac-

*En latín *capillaris*, de *capillus*, cabello

túa una fuerza neta proporcional a su curvatura media deformándola hacia su centro de curvatura. Laplace [56] expresó en forma matemática dicho resultado para una superficie esférica:

$$P = P_m + \frac{2\gamma}{R} \quad (1.1)$$

donde P es la presión en un punto interior del líquido, P_m la “presión molecular”, γ la tensión superficial y R el radio de curvatura de la superficie. Carl Friedrich Gauss (1830) dedujo elegantemente la ecuación 1.1 a partir de la energía de la superficie fluida y el concepto de trabajo virtual; obteniendo la expresión que relacionaba el ángulo de contacto en las fronteras que delimitan al fluido. Aunque Laplace supuso erróneamente que la densidad en la zona de transición era uniforme, Siméon Denis Poisson (1831) demostró que la ecuación 1.1 era igualmente válida. En 1876/78 Josiah Willard Gibbs [102] demostró que dicha ecuación era aplicable a una superficie matemática que representara a la zona interfacial.

Recientemente, los ordenadores se afianzan como herramientas indispensables para modelar la estructura física de interfaces mediante términos mecánico–estadísticos [49, 24, 59]. Los dos procedimientos de simulación más populares son: el método de MonteCarlo (MC) y Dinámica Molecular (DM). El primero es más fácil de aplicar aunque se limita a propiedades estáticas mientras que la DM ofrece información adicional sobre propiedades dinámicas. En cualquiera de los dos métodos, se colocan N moléculas o iones en una pequeña caja de volumen y temperatura dados. Dichas moléculas sufren una mutua interacción de tipo, por ejemplo, Lennard–Jones. Su distribución inicial vendrá sugerida por resultados experimentales de tensión superficial y/o adsorción. En las simulaciones, sus posiciones cambian sucesivamente según la probabilidad de números aleatorios (MC) o las ecuaciones clásicas del movimiento (DM). Así se podrá calcular la energía total de interacción en función de las posiciones de N partículas y con ésta las distintas funciones termodinámicas. El número N no puede ser demasiado elevado ($N \simeq 5000$) incluso con supercomputadores. Para eliminar cualquier efecto de contorno de la celda, se utilizan condiciones periódicas para conseguir un sistema infinito. Para reducir el alcance real de interacción se supone un alcance efectivo por debajo del cual, los vecinos más próximos a una partícula dada interaccionarán con ésta. Cuando el sistema contiene una superficie plana, las condiciones periódicas se aplican en la dirección paralela a la superficie, el resto de contornos de la celda básica reflejan las moléculas cuando se aproximan a ellas. En el método MC, el procedimiento elige una molécula al azar y la desplaza, aleatoriamente. Esto se repite generando una secuencia de estados con una probabilidad asociada propor-

cional a su factor de Boltzmann. De esa secuencia se obtiene la configuración más probable y en ella se calculan las magnitudes correspondientes. En la técnica DM, el ordenador calcula la fuerza que sufre cada partícula debido al resto y resuelve la ecuación de Newton del movimiento determinando la evolución de un conjunto de N moléculas. Esta operación se realiza simultáneamente sobre cada molécula y se puede repetir hasta que la energía interna no varíe. En ese momento se llega al equilibrio térmico pudiendo comprobarlo mediante el cálculo de la temperatura a través de la energía cinética. La coherencia de los resultados de una simulación dependerá de los potenciales de interacción elegidos al corroborarlos experimentalmente aunque la elección de un adecuado potencial que reproduzca los resultados experimentales no es única.

1.2 Tensión interfacial

Un experimento realizado por el físico belga J.A.F. Plateau ilustra perfectamente la existencia de la tensión interfacial y su tendencia a contraer el área interfacial minimizándola. Utilizando agua y aceite de oliva como líquidos inmiscibles, añadió suficiente alcohol al agua hasta que su densidad coincidiera con la del aceite y depositó una gota de aceite en aquélla. Observó que la gota de aceite permanecía estática en el seno del agua y de forma esférica, sin mezclarse con el agua.

Las moléculas de los líquidos no oscilan respecto a posiciones fijas, como ocurre en los sólidos, sino que gozan de cierta libertad de movimiento. Sin embargo, las distancias intermoleculares en los líquidos son suficientemente pequeñas como para que se ejerzan fuerzas atractivas de cohesión entre las moléculas. Como resultado de estas fuerzas de cohesión, el líquido ocupa un volumen propio determinado, aunque su forma sea la del recipiente que lo contenga, a diferencia de lo que ocurre en los gases, en los que las fuerzas de cohesión son prácticamente inexistente, por ser muy grandes las distancias intermoleculares, de modo que los gases tienden a ocupar todo el volumen del que dispongan. Por otra parte, la existencia de las fuerzas de cohesión en los líquidos determina la existencia en éstos de una *superficie libre** y de los fenómenos asociados a ella.

Aunque las moléculas sean eléctricamente neutras a efectos netos, cuando dos moléculas se encuentran presentes, separadas por una distancia suficientemente pequeña, sus distribuciones de carga se alteran, lo que da lugar a la aparición de una fuerza neta, atractiva o repulsiva, entre ambas.

*Con idea de no introducir todavía el concepto de *interfaz*, se define superficie libre como la capa monomolecular de un líquido que lo separa del vacío

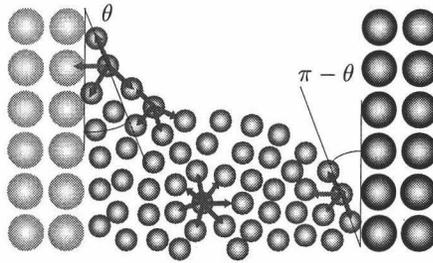


Figura 1.1: Interpretación molecular de la tensión interfacial

Cuando la distancia intermolecular es grande, como es el caso de los gases, la fuerza intermolecular es atractiva, aunque extremadamente pequeña. Esta fuerza atractiva aumenta cuando se comprime el gas y se aproximan sus moléculas. Puesto que se requieren presiones extraordinariamente elevadas para comprimir un líquido, es decir, para obligar a sus moléculas a aproximarse entre sí más de los que corresponde a su espaciado normal en el líquido, se deduce que las fuerzas intermoleculares son repulsivas y relativamente grandes para distancias intermoleculares ligeramente inferiores a las dimensiones moleculares. Así pues, la intensidad de las fuerzas intermoleculares debe variar con la distancia intermolecular. La fuerza repulsiva intermolecular es la que impide que una molécula pueda atravesar a otra; es decir, es la responsable de la impenetrabilidad de la materia. Con todo, las fuerzas atractivas intermoleculares son de corto alcance, como máximo algunos radios moleculares, de modo que el efecto de las fuerzas de cohesión sólo es perceptible a una distancia del orden de 1 nm, denominada *radio de acción molecular* (véase fig.1.1).

Supóngase una molécula situada en el interior de un líquido, suficientemente alejada de la superficie libre del mismo como para que su esfera de acción molecular* se encuentre completamente en el interior del líquido. Todas las moléculas contenidas en dicha esfera, ejercerán fuerzas de atracción sobre ésta; pero como consecuencia de la homogeneidad isotrópica del líquido, la distribución de fuerzas también será isotrópica y su resultante será nula.

Si ahora se considera una molécula situada muy cerca de la superficie libre del líquido (*de facto*, mucho más cerca que el radio de acción molecular), la situación será diferente a la descrita en el párrafo anterior. En estas condiciones, habrá más moléculas atrayéndola hacia el interior del líquido, que las que la atraen hacia fuera del mismo. Una situación límite es cuando dicha molécula se sitúa en la misma superficie libre del líquido. La dis-

*Concepto introducido por Laplace en 1806

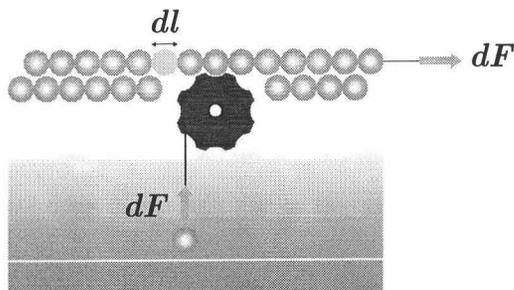


Figura 1.2: Analogía mecánica de la tensión interfacial

tribución anisotrópica de fuerzas de atracción intermoleculares sobre estas moléculas próximas a la superficie libre da como resultado la existencia de una fuerza neta sobre las mismas, dirigida hacia el *interior del líquido* y que será tanto más intensa cuanto más cercana a la superficie libre se encuentre la molécula en cuestión.

De lo dicho anteriormente se deduce que para llevar una molécula desde el interior del líquido hasta la superficie libre del mismo será necesario realizar un trabajo contra la fuerza resultante que actúa sobre ella cuando se aproxima a dicha superficie libre (véase fig. 1.2). Por consiguiente, las moléculas situadas en la superficie libre del líquido poseen mayor energía potencial que las situadas en el interior del mismo. La energía potencial de todas las moléculas que constituyen la superficie libre de un líquido, debida a las fuerzas atractivas que sobre ellas ejercen las moléculas subyacentes, recibe el nombre de *energía superficial*.

De acuerdo con las leyes de la Mecánica, la energía potencial tiende a alcanzar un valor mínimo, que corresponde a la situación de equilibrio. Por tanto, la energía superficial tiende a tomar un valor tan bajo como sea posible, de modo que la superficie libre del líquido tenderá a presentar la menor extensión posible, salvo que se opongan otras fuerzas. Esta disminución tendrá lugar, no como consecuencia de la contracción de la masa líquida, sino por el paso de las moléculas superficiales hacia el interior del líquido. El resultado de esta tendencia es la aparición de una fuerza o tensión *tangencial* en la superficie libre del líquido que intenta contraerla (interpretése el sentido contrario de las fuerzas en la fig. 1.2).

Experimentalmente se observó que el trabajo reversible necesario para aumentar el área de la superficie libre de un líquido, manteniendo constante la temperatura y el volumen, era proporcional al área final y, por comparación con el trabajo necesario para extender una membrana elástica sometida a una tensión, se le dió el nombre a dicha constante de proporcionalidad, de *tensión superficial* denotándola con la letra griega γ . Este nuevo concepto

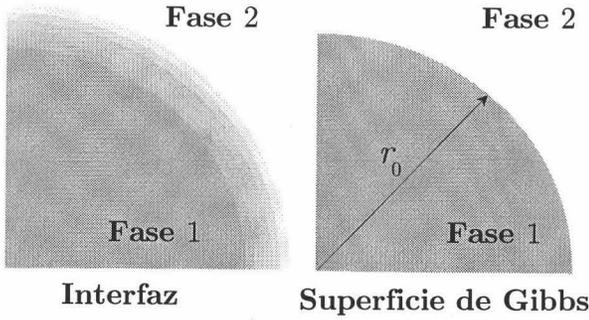


Figura 1.3: Aplicación del modelo de superficie de Gibbs

coincide con la energía superficial mencionada, tratándose de una energía por unidad de área.

Hasta ahora se ha analizado una única fase, en contacto con el vacío, pero ¿qué ocurre cuando se ponen en contacto un líquido y un fluido inmiscibles?. Ya que la interpretación microscópica de la tensión superficial tiene su origen en el desequilibrio de fuerzas intermoleculares en la superficie libre, al poner en contacto dos superficies libres para formar una interfaz por superposición de fuerzas netas resultará la *tensión interfacial**:

$$\gamma_{12} \equiv \gamma_1 - \gamma_2$$

tratándose siempre de un valor positivo ya que de lo contrario las sustancias 1 y 2 serían miscibles[†]. Del mismo modo se puede interpretar γ_{12} como una variación de energía superficial del sistema total.

1.3 Superficie de Gibbs

Una sustancia en fase condensada (sólida o líquida) en equilibrio con su vapor se trata de un sistema monocomponente de dos fases. La descripción de este tipo de sistemas heterogéneos deberá incluir las propiedades físicas del seno de cada fase así como los efectos de la frontera entre fases o *interfaz*. La interfaz se define como la estrecha región a través de la que las propiedades varían de forma continua desde la fase condensada a la de vapor. Dado que las fuerzas intermoleculares involucradas son de corto alcance (≈ 1 nm para moléculas simples), la interfaz se podría considerar de espesor casi nulo ($\approx 10^{-7}$ cm) aunque esta aproximación llevaría a ambigüedades en las

*En la práctica se utiliza el complemento: *superficial* cuando una de las fases es gaseosa (por su poca reactividad y con ello semejanza al vacío)

†Como norma, la sustancia 1 es la más densa

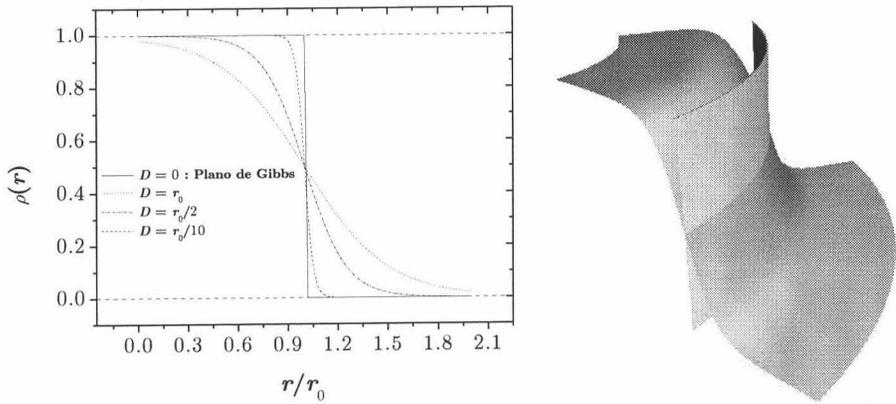


Figura 1.4: Perfiles de densidad y superficie de Gibbs

propiedades del sistema total. Existen distintos enfoques para desarrollar el formalismo de la Termodinámica de interfaces [201] pero uno de los más extendidos es el modelo de superficie de Gibbs.

Una superficie es un concepto matemático, mientras que una interfaz real es una región tridimensional no uniforme entre dos fases, de este modo se definirá la *superficie de Gibbs* o *superficie divisora* como aquella superficie geométrica de espesor nulo (o volumen nulo) que guarda la misma forma que la interfaz y que se encuentra situada en una posición r_0 entre las fases (véase fig. 1.3). Tras aplicar la superficie de Gibbs, la densidad del sistema formado por una fase de densidad ρ_1 y otra de densidad ρ_2 vendrá dada por:

$$\rho_{\text{Gibbs}}(r) = \rho_1 + (\rho_2 - \rho_1)\mathcal{U}(r - r_0)$$

donde \mathcal{U} es la función escalón. La posición r_0 debe ser tal que la densidad superficial en la interfaz coincida con la correspondiente a la superficie de Gibbs:

$$\sigma = \sigma_{\text{Gibbs}} \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) dr = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{Gibbs}}(r) dr$$

A partir de la teoría del gradiente [270] se deduce que un posible perfil de densidades a lo largo de una interfaz es de la forma:

$$\rho(r) = \rho_1 + \frac{1}{2}(\rho_2 - \rho_1) \left(1 - \tanh \left[\frac{2(r - r_0)}{D} \right] \right)$$

donde D es la *distancia de descenso* que da idea del espesor de la interfaz* (véase fig. 1.4). Se puede notar que en el límite $D = 0$ el comportamiento

* $D = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=r_0}}$

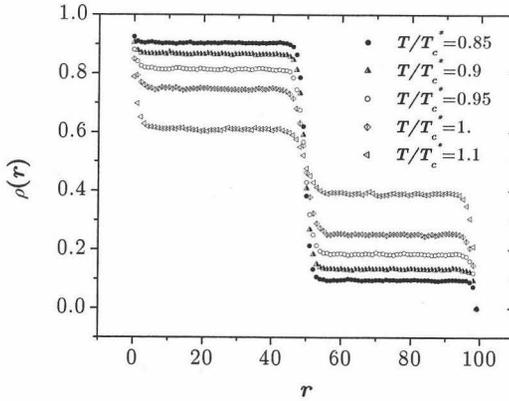


Figura 1.5: Perfiles de densidad obtenidos mediante simulación MonteCarlo de un sistema con geometría rectangular y con $T_c^* \equiv kT_c/J = 0.2216544$. Las curvaturas en los extremos se deben a efectos de contorno

del perfil es idéntico al del caso anterior. Este resultado se ve corroborado en la fig. 1.5 mediante simulaciones MonteCarlo aplicando el modelo de Ising a la transición de fases [260]. Para un mismo sistema (T_c^*), el espesor de la interfaz aumentará según aumenta la temperatura hasta llegar a la temperatura crítica donde las fases comenzarán a confundirse (véase fig. 1.6).

Se define la magnitud de exceso asociada a la magnitud extensiva X como la diferencia entre dicha magnitud y su valor extrapolado desde el seno de las fases X_∞ (lejos de la interfaz):

$$\bar{X} \equiv X - X_\infty = X^{(1)} + X^{(2)} - X_\infty^{(1)} - X_\infty^{(2)}$$

En cuanto a las magnitudes intensivas, éstas deberán permanecer invariantes tras la introducción de la superficie de Gibbs. Supóngase un sistema monocomponente de volumen total V y número de moles totales N , siendo para cada fase: $(V_0^{(1)}, N_0^{(1)})$ y $(V_0^{(2)}, N_0^{(2)})$. La eliminación de la interfaz implica la asignación de nuevos volúmenes y número de moles a las fases para que se siga cumpliendo la conservación de masa, de rigidez del sistema y de densidades iguales:

$$\begin{cases} N = N^{(1)} + N^{(2)} \\ V = V^{(1)} + V^{(2)} \\ \frac{N_0^{(1)}}{V_0^{(1)}} = \frac{N^{(1)}}{V^{(1)}} \quad , \quad \frac{N_0^{(2)}}{V_0^{(2)}} = \frac{N^{(2)}}{V^{(2)}} \end{cases}$$

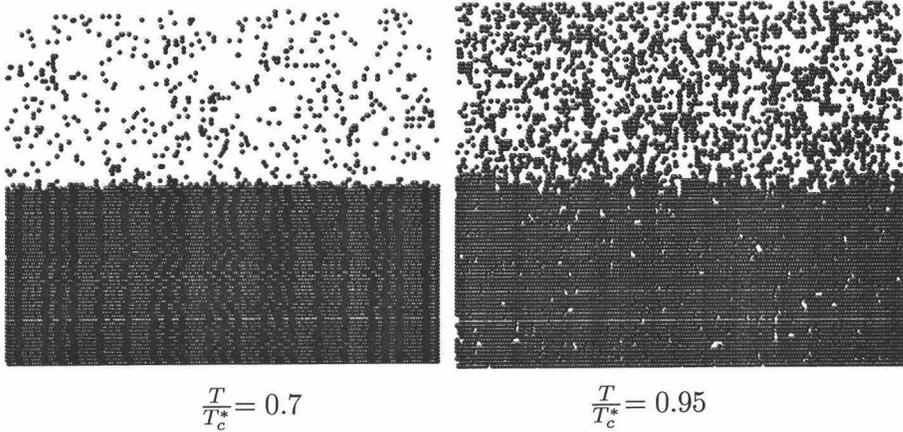


Figura 1.6: Secciones longitudinales de interfaces de un sistema simuladas con $T_c^* = 0.2216544$

De estos resultados se deduce que:

$$\bar{V} = 0 \quad , \quad \bar{N} = 0$$

tras aplicar el modelo de superficie de Gibbs. Se puede extender al caso pluricomponente* donde se sigue imponiendo que la superficie de Gibbs no tenga volumen ni disolvente, que los componentes en las dos fases se redistribuyan de manera que las propiedades intensivas sean las mismas con la superficie que con la interfaz real, y de modo que el volumen y el número de moles del sistema total se conserven.

La ecuación fundamental para la superficie de Gibbs deberá de ser análoga a la de las fases aunque dado que se trata de una superficie curva y que por tanto se encuentra en un dominio tridimensional deberán añadirse nuevas variables geométricas [27] como las curvaturas media H y gaussiana K (véanse ec A.19–A.20). Utilizando magnitudes superficiales:

$$x \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial A} \right)_{y_j}$$

se puede expresar la ecuación fundamental como:

$$\bar{u} = \bar{u}(\bar{s}, \Gamma_i, H, K) \quad i = 1 \dots n \tag{1.2}$$

donde Γ_i es la densidad superficial en exceso del componente i –ésimo:

$$\Gamma_i \equiv \left(\frac{\partial \bar{N}_i}{\partial A} \right)_{y_j}$$

* $n + 1$ componentes: n solutos y 1 disolvente

A partir de la ecuación fundamental se pueden definir los siguientes parámetros intensivos [27]:

$$T \equiv \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}} \right)_{\Gamma_i, H, K} \quad ,, \quad \mu_i \equiv \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \Gamma_i} \right)_{\bar{s}, \Gamma_{j \neq i}, H, K}$$

$$C_H \equiv \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial H} \right)_{\bar{s}, \Gamma_i, K} \quad ,, \quad C_K \equiv \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial K} \right)_{\bar{s}, \Gamma_i, H}$$

donde C_H y C_K representan los momentos de flexión y torsión respectivamente. De este modo la expresión diferencial de la ecuación fundamental será:

$$d\bar{u} = Td\bar{s} + \sum_{i=1}^n \mu_i d\Gamma_i + C_H dH + C_K dK \quad (1.3)$$

1.3.1 Definiciones de tensión interfacial

A partir de la ecuación diferencial fundamental para una superficie de Gibbs plana ($H = K = 0$) [105]:

$$d\bar{U} = Td\bar{S} + \sum_{i=1}^n \mu_i d\bar{N}_i + \gamma dA \quad (1.4)$$

se deduce que:

$$\gamma = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial A} \right)_{\bar{s}, \bar{N}_i} \quad (1.5)$$

luego γ se puede considerar como la magnitud equivalente a la presión en dos dimensiones. Ambas magnitudes tienen carácter tensorial (realmente el tensor es el esfuerzo interfacial $\sigma_{ij}^{(s)}$ como se aclara en la sec. 1.3.2) aunque la tensión superficial *tensa* en vez de *comprimir* como la presión. El término γdA representa el trabajo mecánico elemental para cambiar el área del plano de Gibbs del mismo modo que $-PdV$ representa el trabajo mecánico elemental para variar el volumen de la fase. La relación entre γ y P queda patente con la interpretación microscópica de la tensión interfacial [4]:

$$\gamma \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (P_{\perp} - P_{\parallel}) dr$$

donde P_{\perp} y P_{\parallel} son las componentes normal y tangencial del tensor de presiones.

Volviendo al caso de superficies curvas, por analogía a $-P$ y junto a la ecuación 1.2 la ecuación de Euler será [27]:

$$\gamma = \bar{u} - T\bar{s} - \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i - C_H H - C_K K \quad (1.6)$$

que puede expresarse en función de $\bar{\omega}$, el potencial macrocanónico superficial en exceso:

$$\gamma = \bar{\omega}(T, \mu_i, H, K) - C_H H - C_K K \quad (1.7)$$

Éste último es la transformada de Legendre de \bar{u} con respecto a (\bar{s}, Γ_i) . Desde el punto de vista termodinámico, el potencial macrocanónico superficial representa el trabajo reversible necesario para formar una *nueva* interfaz de área unidad. Esta contradicción con respecto a la interpretación de γdA está relacionada con la distribución no-uniforme de potenciales químicos cerca de algunas interfaces (ausencia de equilibrio de difusión), como por ejemplo con los sólidos.

En Termodinámica siempre se busca aquél conjunto de variables (estado) para el que la energía interna del sistema sea mínima. Pero la representación energética (energía interna más energía potencial) no es la más adecuada para los sistemas capilares porque no hace uso de la ventaja del equilibrio térmico presente en el sistema (el que la temperatura sea constante en cualquier punto y conocida). Gracias a las transformadas de Legendre se puede representar la ecuación fundamental con otras magnitudes sin perder información del sistema, aunque potenciales como el de Helmholtz o de Gibbs no explotan la posibilidad de equilibrio químico, mientras que el potencial macrocanónico sí lo hace. Gracias a estas definiciones termodinámicas, sería más coherente tratar a γ como una energía superficial con sus correspondientes unidades y no como una fuerza por unidad de longitud.

A partir de 1.3 y 1.6 se obtiene la ecuación de Gibbs–Duhem asociada a la superficie:

$$d\gamma = -\bar{s}dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i - HdC_H - KdC_K \quad (1.8)$$

de donde se deduce que la energía libre superficial, γ , queda determinada por el estado (T, μ_i, C_H, C_K) de las fases y la interfaz, siendo independiente del área superficial, A . Esto no ocurre para las membranas sólidas elásticas donde el número de moléculas es constante mientras el área cambia, con lo que la distancia media entre moléculas próximas y las fuerzas que existen entre éstas también varía. Por contra, el cambio de área de una interfaz se da al aumentar el número de moléculas permaneciendo la distancia y fuerza intermoleculares constantes.

Existe un caso práctico: interfaces moderadamente curvas [104], en el que las fuerzas externas apenas afectan al sistema, y los momentos de flexión y torsión dependen únicamente de T y $\{\mu_i\}_{i=1}^n$, es decir, que no dependen de las curvaturas. En esta situación si el sistema se encontrara en equilibrio térmico y químico entonces la tensión interfacial sería constante.

En el caso de que la interfaz esté uniformemente curvada y homogénea (como se considerará a partir de ahora) se puede obtener la correspondiente ecuación fundamental para las magnitudes totales:

$$\bar{U} = A\bar{u} \left(\frac{\bar{S}}{A}, \frac{\bar{N}_i}{A}, \frac{\mathcal{H}}{A}, \frac{\mathcal{K}}{A} \right) \Rightarrow \bar{U} = \bar{U}(\bar{S}, \bar{N}_i, A, \mathcal{H}, \mathcal{K})$$

donde \mathcal{H} y \mathcal{K} son las curvaturas extensivas de la interfaz:

$$\mathcal{H} \equiv \int_A H dA \quad , , \quad \mathcal{K} \equiv \int_A K dA$$

Las correspondientes forma diferencial y relación de Euler serán:

$$\begin{aligned} d\bar{U} &= Td\bar{S} + \sum_{i=1}^n \mu_i d\bar{N}_i + \gamma dA + C_H d\mathcal{H} + C_K d\mathcal{K} \\ \bar{U} &= T\bar{S} + \sum_{i=1}^n \mu_i \bar{N}_i + \gamma A + C_H \mathcal{H} + C_K \mathcal{K} \end{aligned}$$

y finalmente el potencial macrocanónico vendrá expresado según 1.6 y 1.7 por:

$$\bar{\Omega} = \gamma A + C_H \mathcal{H} + C_K \mathcal{K} \quad (1.9)$$

Esta última igualdad tiene la siguiente lectura, el potencial macrocanónico del caso plano se modifica por la curvatura de la interfaz:

$$\bar{\Omega} = \bar{\Omega}^{plano} + \bar{\Omega}^{curv}$$

La forma del término asociado a la curvatura se puede explicar a partir de la teoría de Elasticidad. La energía de pandeo representa la energía que almacena un objeto en su forma, y para cuerpos isótropos que cumplen la ley de Hooke, la energía de pandeo se puede aproximar a la de una lámina delgada curvada:

$$E^{curv} \propto \int_A \left(\frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} + 2\mu \frac{1}{R_1} \frac{1}{R_2} \right) dA \quad (1.10)$$

donde μ es el *coeficiente de Poisson* que se define como una razón entre las deformaciones unitarias transversales y longitudinales. Minimizando esta energía se llega a la esfera para la que $E_{\min}^{curv} \propto 8\pi(1 + \mu)$. En la constante de proporcionalidad se incluye el *módulo de Young* de manera que sustituyendo $\frac{1}{\mu} = C_+ + C_-$ y agrupando el integrando de 1.10 se llega a:

$$\begin{aligned} E^{curv} &= \int_A \left[\frac{C_+}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 + \frac{C_-}{2} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)^2 \right] dA \\ &= 2 \int_A [(C_+ + C_-) H^2 - C_- K] dA \end{aligned}$$

En el caso de que los momentos flexor y torsor definidos como:

$$C_H \propto 2(C_+ + C_-)H \quad , , \quad C_K \propto -2C_-$$

fueran constantes a lo largo de la superficie entonces la energía de pandeo será:

$$E^{curv} = C_H \mathcal{H} + C_K \mathcal{K}$$

1.3.2 Esfuerzo y tensión interfacial

Los primeros científicos dedicados a la Termodinámica de interfaces, estudiaban interfaces tipo fluido–fluido donde los conceptos de tensión interfacial y esfuerzo interfacial no se distinguían. Pero en realidad son magnitudes tensoriales muy distintas en principio. El esfuerzo interfacial da idea del trabajo necesario para *aumentar* una unidad de área de superficie por alargamiento. El proceso de alargamiento de una superficie fluida es idéntico al de crear más de la misma superficie, ya que al no existir barrera alguna que prevenga a las moléculas entrar o salir de la región interfacial, el número de éstas cambiará aunque rápidamente se llega a un nuevo estado de equilibrio donde el área por molécula coincide con el estado inicial. En los sólidos cristalinos, una distorsión de la superficie representa un cambio en el área interfacial pero dadas las fuerzas de largo alcance presentes, el área recién creada no se podrá ocupar por moléculas emigradas a o desde la superficie, manteniéndose constante el número de moléculas interfaciales y con ello el área ocupada por molécula será diferente del estado no-distorsionado. De aquí que algunos autores redefinen la tensión interfacial como el trabajo necesario para deformar la interfaz *plásticamente* y el esfuerzo interfacial como el trabajo necesario para alargarla *elásticamente*.

Mientras que para los líquidos normales sólo son posibles deformaciones plásticas, los sólidos pueden sufrir deformaciones elásticas y plásticas superpuestas de ahí que el tensor de esfuerzo interfacial genérico [118] se pueda expresar como:

$$\sigma_{ij}^{(s)} = \gamma \delta_{ij} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial e_{ij}^{(s)}} \right)_{T, \mu_k}$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker, $e_{ij}^{(s)}$ es el tensor de deformación interfacial ($de^{(s)} \equiv \frac{dA}{A}$) y γ la tensión interfacial. El esfuerzo interfacial coincidirá con la tensión interfacial para cualquier dirección cuando ésta no dependa de la deformación. Al igual que el tensor de esfuerzo volúmico [133], $\sigma_{ij}^{(s)}$

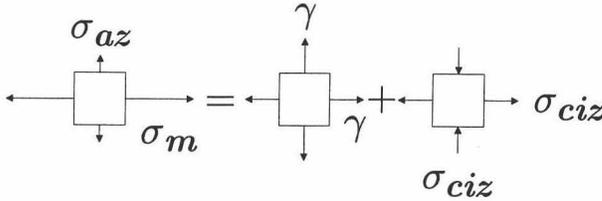


Figura 1.7: Direcciones principales del tensor de esfuerzos interfacial

se descompone en un tensor isótropo de tensión pura (tensión interfacial) y en un tensor dislocador (esfuerzos de cizalla*) donde vuelve a quedar patente la analogía entre γ y $-P$. Si se eligiera como base la definida por las direcciones principales de curvatura (azimutal y meridional) el tensor de esfuerzo interfacial se expresaría como [306]:

$$\overleftrightarrow{\sigma}^{(s)} = \begin{pmatrix} \sigma_m & 0 \\ 0 & \sigma_{az} \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sigma_{ciz} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

donde σ_m y σ_{az} son los esfuerzos interfaciales meridional y azimutal:

$$\gamma \equiv \frac{1}{2}(\sigma_m + \sigma_{az}) \quad , \quad \sigma_{ciz} \equiv \frac{1}{2}(\sigma_m - \sigma_{az})$$

según se aprecia en la fig. 1.7.

1.4 Ecuación de Gibbs

Como caso práctico se supondrá a partir de ahora que los momentos C_H y C_K , son constantes, de manera que la tensión interfacial no dependerá de éstos según la ecuación de Gibbs–Duhem general 1.8, es decir, *no dependerá de la curvatura de la interfaz*. Esta restricción está justificada por el hecho de que las investigaciones actuales en el ámbito de energías interfaciales se realizan dentro de la aproximación de superficies moderadamente curvas ($C_H \simeq 10^{-5} \text{ J m}^{-1}$). La ecuación de Gibbs–Duhem 1.8, con la nueva hipótesis, vendrá dada por:

$$d\gamma = -\frac{\bar{S}}{A}dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \quad (1.11)$$

donde la concentración superficial en exceso es:

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{j \neq i}}$$

*que producen cambios de forma pero no de área

Para una disolución líquida en equilibrio con su vapor se cumple:

$$\begin{aligned} d\mu_i &= d\mu_i^{(l)} \\ &= -\frac{S_i^{(l)}}{N_i^{(l)}}dT + \frac{V^{(l)}}{N_i^{(l)}}dP^{(l)} + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial x_k^{(l)}} \right)_{T,P^{(l)},x_{m \neq k}^{(l)}} dx_k^{(l)} \end{aligned}$$

que sustituyendo en la ecuación 1.11 se obtiene:

$$\begin{aligned} d\gamma &= -\frac{1}{A} \left(\bar{S} - \sum_{i=1}^n \frac{\bar{N}_i}{N_i^{(l)}} S_i^{(l)} \right) dT - \frac{1}{A} \sum_{i=1}^n \frac{\bar{N}_i}{N_i^{(l)}} V^{(l)} dP^{(l)} \\ &\quad - \sum_{i=1}^n \Gamma_i \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial x_k^{(l)}} \right)_{T,P^{(l)},x_{m \neq k}^{(l)}} dx_k^{(l)} \end{aligned}$$

Por propiedades de las diferenciales exactas se deduce que:

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_i \left(\frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial x_k^{(l)}} \right)_{T,P^{(l)},x_{m \neq k}^{(l)}} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_k^{(l)}} \right)_{T,P^{(l)},x_{m \neq k}^{(l)}} \quad (1.12)$$

y utilizando la definición de actividad:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_{\blacktriangle i}^{(l)} + \mathcal{R}T \ln a_i^{(l)} \left(T, P^{(l)}, x_1^{(l)}, \dots, x_n^{(l)} \right)$$

donde $\mu_{\blacktriangle i}^{(l)}$ representa el potencial químico estándar del componente i –ésimo; se llega a la ecuación general de Gibbs:

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_i \left(\frac{\partial \ln a_i^{(l)}}{\partial \ln x_k^{(l)}} \right)_{T,P^{(l)},x_{m \neq k}^{(l)}} = -\frac{1}{\mathcal{R}T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln x_k^{(l)}} \right)_{T,P^{(l)},x_{m \neq k}^{(l)}}$$

que en función de los coeficientes de actividad $f_i^{(l)} \equiv \frac{a_i^{(l)}}{x_i^{(l)}}$ queda como sigue:

$$\Gamma_k + \sum_{i=1}^n \Gamma_i \left(\frac{\partial \ln f_i^{(l)}}{\partial \ln x_k^{(l)}} \right)_{T,P^{(l)},x_{m \neq k}^{(l)}} = -\frac{1}{\mathcal{R}T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln x_k^{(l)}} \right)_{T,P^{(l)},x_{m \neq k}^{(l)}}$$

Si se particulariza para disoluciones donde el coeficiente de actividad es constante (p.e. en el caso de las disoluciones diluidas: $f_i^{(l)} = 1$) se llega a la forma más conocida de la *ecuación de Gibbs*:

$$\Gamma_k = -\frac{1}{\mathcal{R}T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln x_k^{(l)}} \right)_{T,x_{m \neq k}^{(l)}} \quad (1.13)$$

La ecuación 1.12 tiene una análoga cuando no se aplica el formalismo de Gibbs y se considera la interfaz con un espesor finito [105]:

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{A} \left(N_i - \frac{x_i^{(l)}}{x_{n+1}^{(l)}} N_{n+1} \right) \left(\frac{\partial \mu_i^{(l)}}{\partial x_k^{(l)}} \right)_{T, P^{(l)}, x_{m \neq k}^{(l)}} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_k^{(l)}} \right)_{T, P^{(l)}, x_{m \neq k}^{(l)}}$$

donde N_i son los moles del componente i –ésimo en la interfaz real y N_{n+1} los moles del disolvente. Identificando términos con 1.12 se obtiene:

$$\Gamma_i = \frac{1}{A} \bar{N}_i = \frac{1}{A} \left(N_i - \frac{x_i^{(l)}}{x_{n+1}^{(l)}} N_{n+1} \right) \quad , , \quad i = 1 \dots n \quad (1.14)$$

de donde se deduce que $\bar{N}_{n+1} = 0$ (disolvente), por definición, y que las magnitudes Γ_i corresponden a los excesos medibles físicamente con respecto al disolvente de manera que la superficie de Gibbs coincidirá con la frontera física entre fases (no confundir por ello interfase con interfaz). Se dice que existe *adsorción positiva* cuando $\Gamma_i > 0$ en cuyo caso según la ecuación 1.13 la tensión interfacial disminuirá con la concentración. La ecuación 1.14 se puede expresar como:

$$\Gamma_i = \frac{1}{A} \left(N_{0i}^{(l)} - \left(1 + \frac{N_{0,n+1}^{(v)} - N_{n+1}^{(v)}}{N_{0,n+1}^{(l)}} \right) \frac{V_0^{(l)}}{V^{(l)}} N_i^{(l)} \right)$$

donde las magnitudes con subíndice representan magnitudes iniciales y sin índice, magnitudes referidas a la fase. Suponiendo que el disolvente sea poco volátil ($N_{0,n+1}^{(v)} \simeq N_{n+1}^{(v)}$):

$$\Gamma_i \simeq \frac{1}{A} \left(N_{0i}^{(l)} - \frac{V_0^{(l)}}{V^{(l)}} N_i^{(l)} \right)$$

y si el volumen líquido final apenas cambia $V_0^{(l)} \simeq V^{(l)}$, se llega a la conocida expresión:

$$\Gamma_i \simeq \frac{1}{A} \left(N_{0i}^{(l)} - N_i^{(l)} \right) \quad (1.15)$$

Este mismo resultado se podría haber deducido a partir de la definición de magnitud de exceso y con la hipótesis de solutos poco volátiles:

$$\bar{N}_i = N_{0i}^{(l)} + N_{0i}^{(v)} - N_i^{(v)} - N_i^{(l)} - 0 \simeq N_{0i}^{(l)} - N_i^{(l)}$$

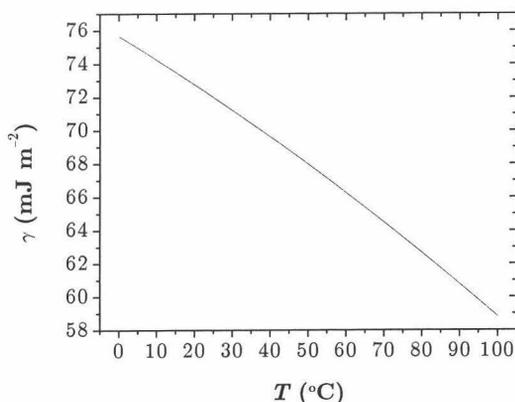


Figura 1.8: Dependencia de la tensión superficial del agua pura con la temperatura [48]

1.4.1 Dependencia de la tensión superficial con la temperatura

La experiencia demuestra que la tensión superficial de los líquidos disminuye al aumentar la temperatura y que dicha disminución es, generalmente, función lineal de la temperatura, anulándose al alcanzarse la temperatura crítica [48, 295], en la que el líquido y su vapor son indistinguibles. Así se puede observar para el agua pura en la fig. 1.8. Según el formalismo termodinámico, dado que el producto $\gamma (\mathcal{R}TP^2)^{-\frac{1}{3}}$ es adimensional, si rigiera una ley de estados correspondientes, sería de la forma:

$$\gamma = (\mathcal{R}T_c P_c^2)^{\frac{1}{3}} f\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

donde $f\left(\frac{T}{T_c}\right)$ es una función universal de la temperatura reducida que ha de anularse para $T = T_c$, pues es en el punto crítico donde desaparecerá la interfaz mezclándose las fases. Una forma algebraica de la función f motivada por van der Waals y desarrollada por Guggenheim es $f(x) = (1-x)^n$ donde n es $\frac{11}{9}$ para muchos líquidos orgánicos y cercano a la unidad para los metales. Esto también se deduce de simulaciones (véase fig. 1.9) donde para $T \lesssim T_c$ se observa una relación del tipo:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\nu \quad (1.16)$$

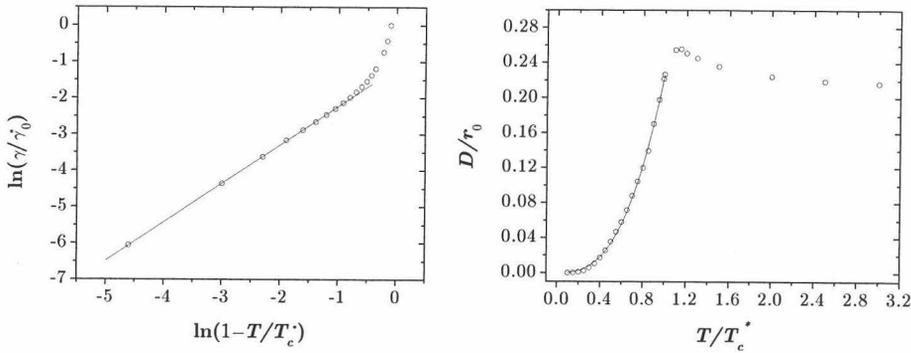


Figura 1.9: Dependencia de las propiedades interfaciales con la temperatura por simulación MonteCarlo: $\nu = 1.065 \pm 0.005$; $\gamma_0 = (0.313 \pm 0.010) \gamma_0^*$; $\alpha = 2.73 \pm 0.03$; $D_{\text{máx}} = (0.2263 \pm 0.0013) r_0$

mientras el tamaño de la interfaz tendrá una dependencia de la forma:

$$D = D_{\text{máx}} \left(\frac{T}{T_c} \right)^\alpha$$

que concuerda con el fenómeno de la propia evaporación de gotas.

1.5 Ecuación de Young–Laplace

Dos fluidos separados por una interfaz plana se encuentran en equilibrio hidrostático si la diferencia de presiones a ambos lados de la interfaz es nula. Esto no ocurre si la interfaz es curva, ya que la presión será mayor en el lado cóncavo. La tendencia a la contracción, característica de las superficies líquidas curvas, determina que la presión en el lado cóncavo de la superficie sea mayor que en el lado convexo. Así, por ejemplo, una gota de forma esférica se ve sometida a una fuerza por unidad de superficie que actúa perpendicularmente a la superficie libre y que mantiene a la gota esférica a modo de globo (sin las propiedades elásticas). Esta fuerza por unidad de superficie recibe el nombre de *presión capilar* y depende del líquido como de la curvatura superficial.

Thomas Young, describiendo la forma de superficies capilares en su trabajo de 1805 [310], escribió: “. . . la suma de las curvaturas en un punto de la superficie libre es proporcional a la ordenada de dicho punto. . .”, con esta observación estaba enunciando implícitamente la ecuación que poco después Pierre Simon de Laplace daría forma matemática [56]. Por la escrupulosa manía de Young de evitar símbolos matemáticos *opere citato*, dicha ecuación

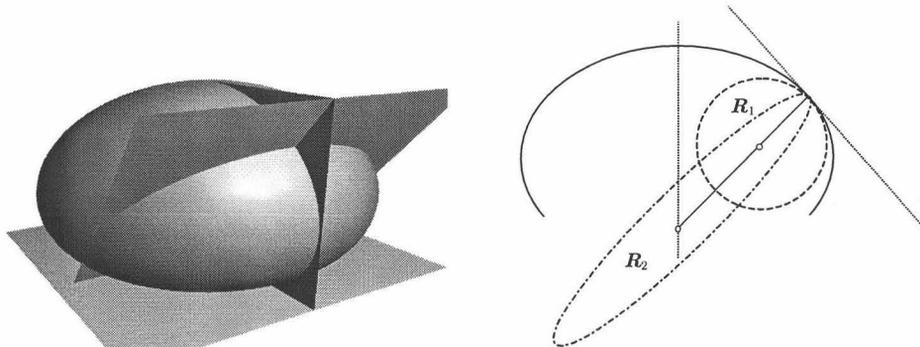


Figura 1.10: Planos y radios principales de una superficie

recibió el nombre de *ecuación de capilaridad de Laplace** injustamente [224] ya que fue “tal” la importancia que le dió a su resultado que la incluyó en un apéndice de un trabajo de diez volúmenes sobre ¡Astronomía!. En la bibliografía también se suele referir con el nombre de Laplace–Gauss aunque Gauss trabajase con Laplace en la teoría de Probabilidades y no en Capilaridad. El origen de esta última denominación proviene de la demostración que realizó Gauss [102], de un modo más conceptual, de los resultados de Laplace utilizando el principio de trabajos virtuales. Con ello se hace justicia a Gauss por ser quien con su teorema *egregio* proporcionó el sustrato adecuado a la teoría de las superficies curvas.

La ecuación que dicta la forma de una interfaz líquido–fluido* viene determinada por la *ecuación de Young–Laplace* que relaciona la diferencia de presión a lo largo de la interfaz con la tensión interfacial y con la geometría de la interfaz. Dicha ecuación, para interfaces *moderadamente* curvas, tiene la siguiente forma (véase la ecuación B.21a):

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{1.17}$$

donde $\Delta P = P_1 - P_2$ es la diferencia de presión que existe a lo largo de la interfaz, R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura de la superficie definida por la interfaz y γ la tensión interfacial. Los radios principales son el mínimo y máximo del radio de curvatura normal (véase la sec. A.1.1), por lo que sus respectivas circunferencias osculadoras serán ortogonales (véase fig. 1.10). Sólo en el caso de que la interfaz sea plana, es decir, $R_1 = R_2 \rightarrow \infty$, la presión será la misma a ambos lados de dicha superficie; en los demás casos, *la presión en la cara cóncava será mayor que en la convexa*.

*y no confundirla con la ecuación de Laplace $\nabla^2 f = 0$

*Homogéneos e inmiscibles

La tensión interfacial es uno de los factores más importantes de entre los que determinan el tamaño de las gotas líquidas que forman desde humos y nieblas (aerosoles) hasta dispersiones coloidales. A partir de la presión de vapor y de la tensión superficial de un líquido determinado, es posible conocer el tamaño de las gotas más pequeñas que pueden permanecer sin evaporarse en una atmósfera de vapor saturante. La dependencia de la presión de la fase gaseosa en una gota/burbuja con su tamaño viene descrita por la *ecuación de Kelvin*. Si se diferencia la ecuación 1.17 se llega a:

$$dP_L - dP_V = d \left[\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right]$$

donde se conocen las variaciones infinitesimales de presión de ambas fases mediante la condición de equilibrio térmico y de fases:

$$\mu_L(T, P_L) = \mu_V(T, P_V) \Rightarrow d\mu_L = v_L dP_L = d\mu_V = v_V dP_V$$

para dar:

$$\left(\frac{v_V}{v_L} - 1 \right) dP_V = d \left[\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad (1.18)$$

Como $v_L \ll v_V$ y el vapor sigue aproximadamente la ley de gas ideal (al ser baja la presión de vapor): $P_V v_V = \mathcal{R}T$ entonces integrando la expresión 1.18 se deduce:

$$\ln \frac{P_V}{P_\infty} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \frac{v_L}{\mathcal{R}T} \quad (1.19)$$

donde P_∞ es la presión de la fase gaseosa en equilibrio con el líquido a través de una superficie plana*, v_L es el volumen molar del líquido, γ es la tensión superficial, \mathcal{R} es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. De la ecuación 1.19 se interpreta que cuando una gota se vaporiza, disminuye su tamaño, aumenta la presión de vapor en su proximidad y se acelera la evaporación. Esto explica por qué las gotas pequeñas se evaporan más rápidamente. Por el contrario, si parte del vapor se licúa en una gota, ésta aumentará su radio disminuyendo la presión de vapor y favoreciendo la licuefacción. A partir de la ec. 1.19 se corrobora el hecho de que las gotas pequeñas sean más inestables, es decir, si en un recipiente hay gotas de varios tamaños de un líquido en contacto con su vapor, las gotas pequeñas tenderán a vaporizarse y este vapor se condensará en gotas más y más grandes hasta que quede una masa líquida continua. Las grandes presiones de vapor

*Definición de presión de vapor de una sustancia

de las gotitas extremadamente pequeñas hacen posibles los fenómenos de sobresaturación y de sobreenfriamiento. Así, en la atmósfera pueden existir nubes de gotitas de agua líquida a temperaturas tan bajas como $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin que se forme nieve. Sin embargo, si en dichas nubes se introducen núcleos de hielo de tamaño superior al crítico ($1\text{ }\mu\text{m}$), las gotitas líquidas se evaporan rápidamente y se condensan de nuevo sobre dichos núcleos de hielo.

Otro fenómeno interfacial, aunque relacionado con procesos fuera del equilibrio, es el crecimiento dentrítico, descrito por la *ecuación de Gibbs–Thomson* [277]. A partir del potencial químico en equilibrio local:

$$\mu_V(\vec{r}, T, P_V) = \mu_{\infty} + \mathcal{R}T \ln \frac{P_V}{P_{\infty}}$$

y junto con la ecuación 1.19 se llega a:

$$\mu_V(\vec{r}, T, P_V) - \mu_{\infty} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) v_L$$

Aplicando el operador gradiente a lo largo de la interfaz, ∇_S :

$$\nabla_S \mu_V = \gamma v_L \nabla_S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.20)$$

se deduce finalmente la ecuación de Gibbs–Thomson.

Tal y como se ha visto, los efectos de la curvatura interfacial media se ponen de manifiesto en multitud de fenómenos de equilibrio como fuera del equilibrio.

1.5.1 Interfaces de revolución sometidas al campo gravitatorio

Hasta este punto se ha introducido la ecuación de Young–Laplace que describe la forma de una interfaz cualquiera. Pero en la práctica las interfaces están sometidas a un campo gravitatorio (terrestre) o centrífugo y pueden adoptar configuraciones que guardan ciertas simetrías muy ventajosas para su posterior análisis.

Una metodología de simulación dentro de la DM es considerar un número de partículas o moléculas determinado como una única *quasimolécula* que de forma efectiva interaccione igual que el conjunto de partículas reales. A este tipo de simulación se le denomina Dinámica Quasimolecular [110]. Se ha utilizado esta técnica para simular la evolución de gotas así es posible apreciar la forma que adoptaría una gota bajo un campo gravitatorio como se representa en la fig. 1.11, de donde fácilmente se deduce el por qué de

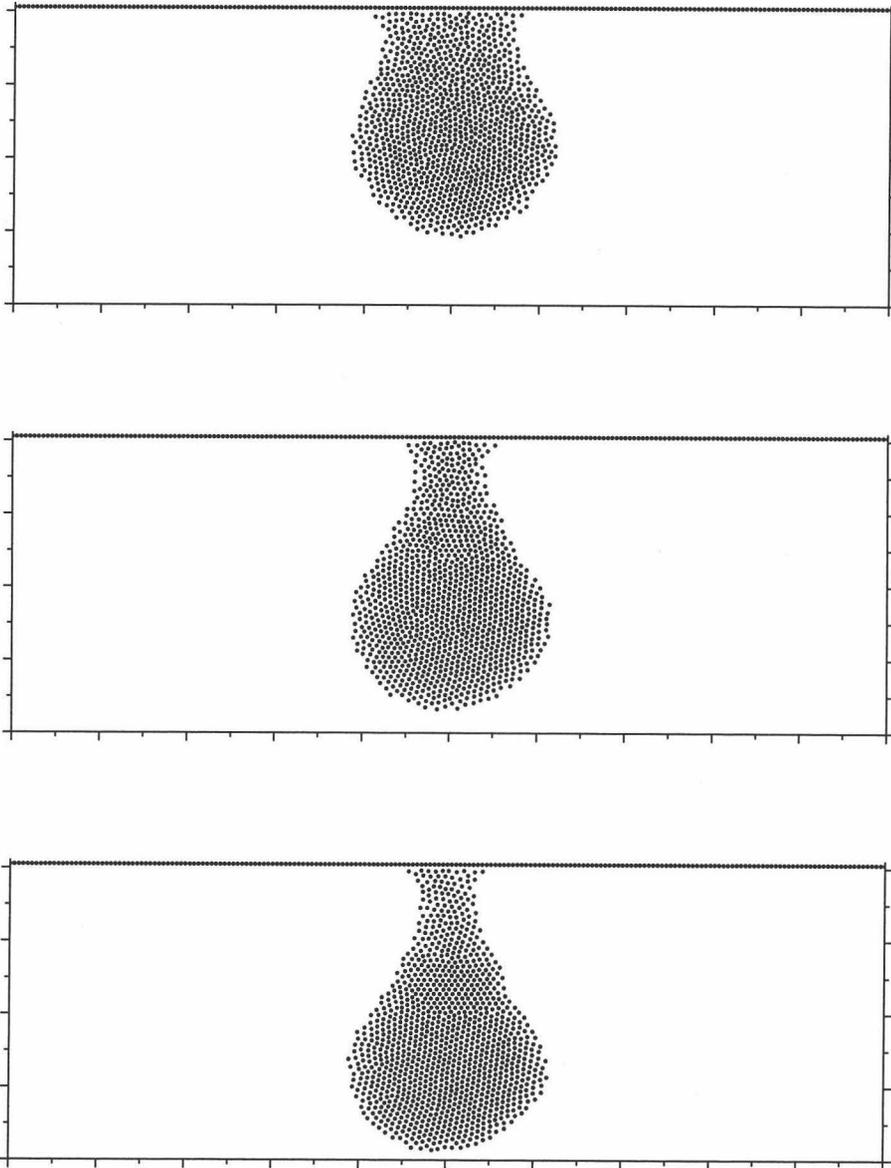


Figura 1.11: Sección longitudinal de una gota de agua sometida a un campo gravitatorio, obtenida mediante simulación utilizando Dinámica Quasimolecular: 1100 partículas-líquidas y 200 partículas-sólidas, para distintos tiempos

gota pendiente. Con esta simulación cualitativa se pretende enfatizar en el origen molecular de la tensión superficial introduciendo a continuación el formalismo necesario para tratar este caso particular.

Según la Hidrostática, la diferencia de presión en un campo gravitatorio ($\vec{g} = g\hat{e}_z$) varía con la altura (z) como:

$$\Delta P = \Delta P_o \pm \Delta\rho g z \tag{1.21}$$

donde ΔP_o es la diferencia de presión entre el líquido y el fluido en un punto de referencia de la interfaz como puede ser su ápice (véase la sec. A.2.2), $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad de las fases y g la aceleración local de la gravedad. En esta expresión se ha supuesto el eje z dirigido hacia el centro de curvatura del ápice de ahí el \pm , ya que la interfaz puede estar orientada con su parte cóncava en el sentido de \vec{g} o viceversa.

En general, los radios de curvatura varían de una posición a otra sobre la interfaz (véase fig. 1.10) pero es muy común que líquidos en equilibrio disfruten de simetría axial [296] desapareciendo la dependencia con la coordenada angular (véase la sec. A.2). Sustituyendo las expresiones A.32–A.33 de los radios principales de una superficie de revolución y la expresión 1.21 en la ecuación de Young–Laplace 1.17 se obtiene:

$$\frac{1}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dr}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \frac{d^2 z}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dr}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \frac{dz}{dr} = \frac{\Delta P_o}{\gamma} \pm \frac{\Delta\rho g}{\gamma} z \tag{1.22}$$

que se trata de una ecuación diferencial de segundo orden, no lineal, sin solución analítica salvo ciertos casos como en ausencia de gravedad $g = 0$ que más adelante resuelve el sistema 1.34 junto con las condiciones 1.25; para pequeños números de Bond donde la ecuación 1.22 se puede linealizar y cuando se desprecia la curvatura radial respecto a la axial: $R_2 \gg R_1$.

Las superficies de revolución se clasifican en dos grupos según exista intersección entre la curva generatriz y el eje de revolución. Teniendo esto en cuenta, las posibles soluciones de la ec. 1.22 serán aquellas interfaces para las que el confinamiento del fluido se deba en parte a la propia interfaz (menisco cerrado o gota) y a la existencia de otras fronteras (e.g. puente líquido). Dependiendo de las condiciones de contorno se obtendrá una solución u otra. En este trabajo interesan las interfaces laplacianas de revolución, sometidas a un campo gravitatorio, que únicamente necesiten una condición de contorno para encerrar un volumen dado (mediante una superficie plana o un capilar cilíndrico). Dentro de éstas se distinguen dos configuraciones principales con sus dos configuraciones complementarias:

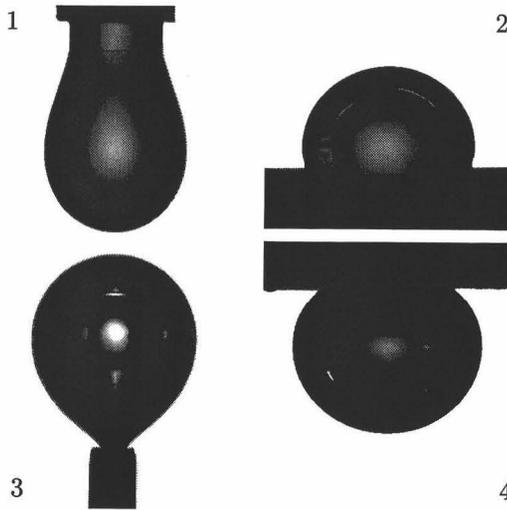


Figura 1.12: 1) Gota pendiente, 2) gota sésil, 3) burbuja “pendiente invertida” y 4) burbuja cautiva

1. Gota *pendiente* (signo $-$) en aire o inmersa en un líquido más denso que el líquido de la gota. El caso inverso correspondería a una burbuja o gota “*pendiente invertida*” (signo $+$) inmersas en un líquido más denso que el líquido de la gota (y lógicamente más denso que el aire). Véanse 1 – 3 en la fig. 1.12.
2. Gota *sésil** (signo $+$) sobre una superficie sólida o líquida inmisible, en aire o inmersa en un líquido menos denso que su propio líquido. El caso inverso es una burbuja o gota *cautiva* (signo $-$) contra una superficie sólida inmersas en un líquido más denso que el líquido de la gota. Véanse 2 – 4 en la fig. 1.12.

1.5.2 Soluciones laplacianas

Lord Kelvin diseñó un método gráfico para construir interfaces capilares de revolución [50] con el que obtuvo, por primera vez, la solución general de la ecuación de Young–Laplace 1.22 para la configuración 1 de la fig. 1.12. El resultado fue una gota pendiente *múltiple* (véase fig. 1.13), es decir, un número limitado de gotas unidas por sus “cuellos”. Kelvin lo consideró como un resultado puramente matemático, sin embargo es posible obtener una gota múltiple siempre que el diámetro del orificio, a través del que se forma la gota, cambiara de tal manera que se mantuviera constante el radio

*Del latín, *sessilis*, sentada

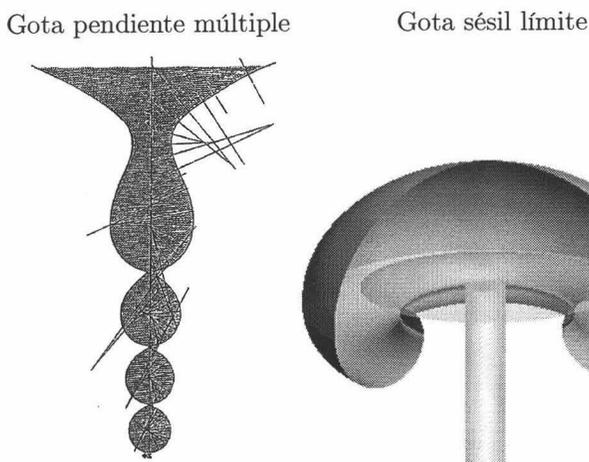


Figura 1.13: Soluciones laplacianas generales

de curvatura en el ápice. En la práctica, el orificio es fijo y así según se inyecta líquido, la gota crece en tamaño y cambia de radio de curvatura en el ápice.

La solución general para la configuración 2 corresponderá a la superficie mostrada en la fig. 1.13, que en la práctica podría obtenerse si se posara la gota sobre un disco de radio igual a la coordenada radial límite [168]. Se aprecia la existencia de un cuello (un segundo extremo) como en el caso de gota pendiente aunque no aparezca ningún cambio de concavidad. Esto demuestra el paralelismo que existe entre ambas soluciones.

Solución exacta

Dada la complejidad de la ecuación 1.22, se puede transformar en un sistema de ecuaciones más simples. Por ejemplo, parametrizando el *perfil** mediante la longitud de arco s medida desde el ápice y utilizando el ángulo ϕ que forma la tangente a la curva en un punto (r, z) respecto de la tangente en el ápice (origen de coordenadas según la fig. 1.14) entonces:

$$\frac{dr}{ds} = \cos \phi \quad , , \quad \frac{dz}{ds} = \text{sen } \phi \quad (1.23)$$

Los radios principales de curvatura, según el *teorema de Meusnier* (véase la sec. A.1.1), se reducirán a:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\phi}{ds} \quad , , \quad \frac{1}{R_2} = \frac{\text{sen } \phi}{r}$$

*Curva generatriz de la superficie

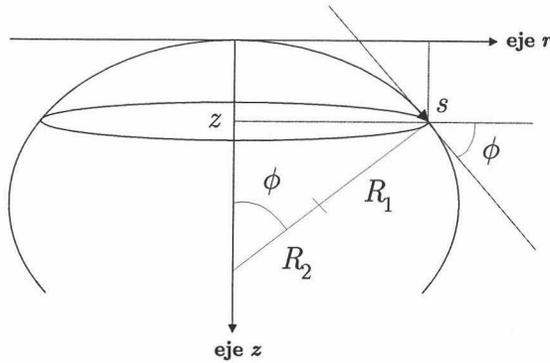


Figura 1.14: Sistema de coordenadas definido sobre la interfaz

con lo que la ecuación 1.22 queda de la forma:

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{\Delta P_o}{\gamma} \pm \frac{\Delta \rho g}{\gamma} z - \frac{\text{sen } \phi}{r} \quad (1.24)$$

Las ecuaciones 1.23–1.24 formarán un sistema de ecuaciones diferenciales simultáneas de primer orden con las siguientes condiciones iniciales:

$$r(0) = z(0) = \phi(0) = 0 \quad (1.25)$$

Por definición de ápice (véase la sec. A.2.2) se deduce que:

$$\frac{\Delta P_o}{2\gamma} = \frac{1}{r_o} \quad (1.26)$$

donde se ha hecho uso del resultado A.37. Supóngase una gota sésil o una gota pendiente en ausencia de gravedad, con la correspondiente forma de segmento esférico (contra la superficie o pendiendo del capilar). Si a continuación se aplicara un campo gravitatorio creciente, la gota cambiaría de forma según la condición de equilibrio mecánico que impone la ecuación de Young–Laplace, manteniendo constante el volumen. Como resultado la curvatura en el ápice y, por tanto, la presión capilar en dicho punto cambiará (ec. B.17). El significado físico del radio de curvatura en el ápice es el correspondiente a una interfaz del mismo sistema, *de distinto volumen*, a la misma temperatura, en ausencia de gravedad y con una diferencia de presiones entre fases igual a ΔP_o . Por condición de vértice, el radio r_o en el ápice será el máximo o el mínimo radio de curvatura posible en una interfaz real como se aprecia en las gráficas de la fig. A.8.

Definiendo los siguientes parámetros adimensionales (siempre que $r_o < \infty$):

$$R \equiv \frac{r}{r_o} \quad ,, \quad Z \equiv \frac{z}{r_o} \quad ,, \quad S \equiv \frac{s}{r_o} \quad (1.27)$$

se obtiene un nuevo sistema de ecuaciones diferenciales [62]:

$$\begin{cases} \frac{dR}{dS} = \cos \phi \\ \frac{dZ}{dS} = \text{sen } \phi \\ \frac{d\phi}{dS} = 2 \pm \frac{\Delta\rho g r_o^2}{\gamma} Z - \frac{\text{sen } \phi}{R} \end{cases} \quad (1.28)$$

para el que existirá una única solución dados $\frac{\Delta\rho g}{\gamma}$ y r_o . Otra posibilidad es reescribir la ecuación de Young–Laplace de la siguiente forma:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} (R \text{sen } \phi) = 2 \pm \frac{\Delta\rho g r_o^2}{\gamma} Z \quad (1.29)$$

y llegar al siguiente sistema de dos ecuaciones:

$$\begin{cases} \frac{dZ}{dR} = \tan \phi \\ \frac{d\phi}{dR} = \left(2 \pm \frac{\Delta\rho g r_o^2}{\gamma} Z \right) \frac{1}{\cos \phi} - \frac{1}{R} \tan \phi \end{cases} \quad (1.30)$$

aunque esta última alternativa tiene la desventaja de la existencia de un punto singular en $\phi = \frac{\pi}{2}$.

Se define la *longitud de capilaridad* como:

$$l_o \equiv \sqrt{\frac{\gamma}{|\Delta\rho|g}}$$

tratándose de una longitud que engloba todas las constantes físicas del sistema. Otra forma de dar la misma información es mediante la inversa del cuadrado de l_o . Un valor típico de l_o es, por ejemplo, para una gota de agua a 20 °C en aire ($\gamma = 72.75 \text{ mJ m}^{-2}$ y $\Delta\rho \simeq 0.99823 \text{ g cm}^{-3}$) [295] y en Granada ($g = 9.79669 \text{ m s}^{-2}$):

$$l_o = 2.727 \text{ mm}$$

En las medidas interfaciales, la diferencia de densidad y la aceleración de la gravedad local son conocidas *a priori* luego la estimación de l_o implica estimar γ . Un parámetro característico de cada interfaz es la *constante de capilaridad* o *factor de forma* definido como:

$$\beta \equiv \pm \frac{\Delta\rho g r_o^2}{\gamma} = \pm \frac{\Delta\rho}{|\Delta\rho|} \left(\frac{r_o}{l_o} \right)^2 \quad (1.31)$$

	Interfaz
$ \beta > 1$	Achatada/Alargada: $r_o > l_o$
$0 < \beta < 1$	Redondeada: $r_o < l_o$
$ \beta = 0$	Esférica: $l_o \rightarrow \infty$

Tabla 1.1: Forma de la interfaz en función de los valores de $|\beta|$

siendo positivo para el caso de gota sésil y burbuja cautiva ($\Delta\rho < 0$), y negativo para el caso de gota pendiente y burbuja “pendiente invertida” ($\Delta\rho < 0$). Obviando el signo, se puede reescribir 1.31 como:

$$|\beta| = \frac{|\Delta\rho|g}{\frac{\gamma}{r_o^2}} = \frac{f_g}{f_\gamma}$$

para dar idea del grado de *achatamiento/alargamiento* (véase la tabla 1.1) o, dicho de otro modo, de la cuasi-esféricidad de la gota al sopesar el efecto de la tensión interfacial (que minimiza el área interfacial tendiendo a la forma esférica*) con la influencia de la gravedad que tiende a aplanar la interfaz (ec. B.13a). Existe una relación biunívoca entre la solución laplaciana con el factor de forma. Para que dos interfaces distintas, de igual volumen y en un mismo lugar dispongan de idéntica forma laplaciana debería cumplirse la relación:

$$\gamma_2 = \gamma_1 \frac{\Delta\rho_2}{\Delta\rho_1}$$

pero no existen dos líquidos a la misma temperatura para los que se cumpla esta relación, e incluso si las temperaturas fueran distintas, la diferencia es tan desproporcionada que sería impracticable. Otro parámetro característico es el *número de Bond* que también compara cuantitativamente los efectos relativos de la gravedad y la tensión interfacial:

$$B \equiv \left(\frac{l_g}{l_o}\right)^2$$

donde l_g es una longitud geométrica característica del sistema, por ejemplo:

$$l_g \equiv \sqrt{r_{\text{máx}}h}$$

donde h es la altura y $r_{\text{máx}}$ la coordenada radial máxima.

*La esfera es la superficie de mínima área que encierra un volumen dado

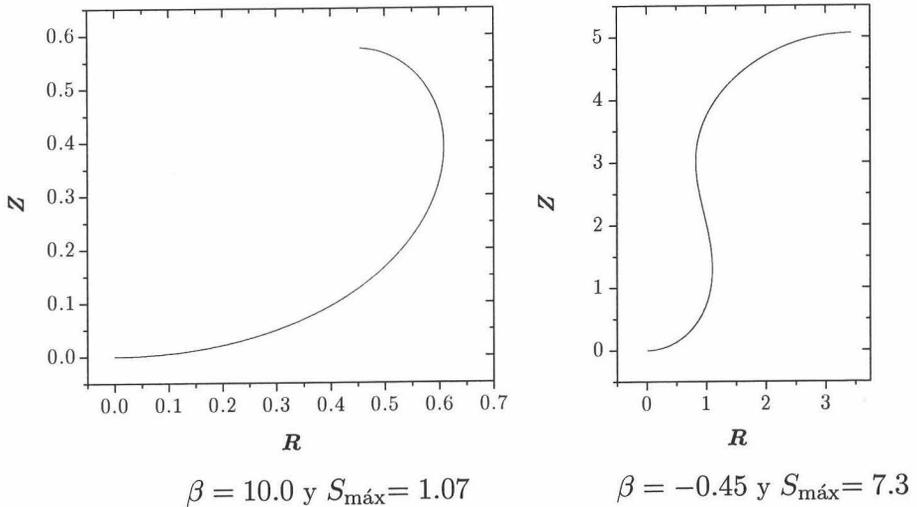


Figura 1.15: Soluciones numéricas completas de la ecuación 1.22

La ecuación de Young–Laplace se resuelve conociendo los parámetros intrínsecos del perfil: l_o y r_o así como una condición de contorno que dé idea del tamaño de la interfaz a generar, como por ejemplo su longitud de arco $s_{\text{máx}}$. Conocida esta condición de contorno se resuelve numéricamente el sistema 1.28, normalmente mediante el método de Runge–Kutta de 4^o orden [220] y con un paso de integración tal que el perfil generado esté compuesto por no menos de 10^4 puntos. En las fig. 1.15 se representan las soluciones numéricas para dos casos concretos donde se puede apreciar la completa equivalencia del perfil laplaciano asociado a $\beta > 0$ tanto para una gota sésil como una burbuja cautiva. En la práctica no se puede acceder a la longitud de arco por lo que son necesarios otros parámetros que limiten la interfaz teórica. Bastaría con conocer la altura h de la gota real o bien su volumen V_0 (ec. A.30b) o área interfacial A_0 (ec. A.30a):

$$V_0 = \int_0^h \pi r^2 dz \quad , , \quad A_0 = \int_0^h 2\pi r \sqrt{1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2} dz \quad (1.32)$$

Del mismo modo conociendo previamente el *ángulo de contacto* θ o el *radio de contacto* r_c , definidos como:

$$\theta \equiv \phi(h) = \cot \left. \frac{dr}{dz} \right|_h \quad , , \quad r_c \equiv r(h) \quad (1.33)$$

es posible truncar el perfil laplaciano teórico para cualquier gota ($\forall \beta$). El complemento “*de contacto*” que se les ha añadido a los parámetros anterior-

res hace referencia al punto donde la interfaz se encuentra con la frontera que limita el volumen: una superficie plana para la gota sésil o un capilar cilíndrico para una gota pendiente. Aunque el tamaño teórico límite, físicamente accesible, de un menisco cerrado simple viene dado por la condición $\theta = 2\pi^-$ como se aprecia en la gota sésil límite de la fig. 1.13; en la práctica el ángulo de contacto límite será π según la fig. 1.15.

Normalmente es complicado conocer r_o *a priori*, aunque integrando la ecuación de Young-Laplace 1.29 a lo largo de todo el perfil:

$$\int_0^{r_c} \frac{d}{dr} (r \operatorname{sen} \phi) dr = \frac{2}{r_o} \int_0^{r_c} r dr \pm \frac{\Delta \rho g}{\gamma} \int_0^{r_c} z r dr$$

junto con 1.32 se llega a una expresión que relaciona el volumen V_0 , el punto de contacto (r_c, h, θ) y los parámetros intrínsecos del perfil (r_o, l_o) :

$$r_o = \frac{r_c}{\operatorname{sen} \theta \pm \frac{\Delta \rho}{|\Delta \rho|} \frac{V_0 - h r_c^2}{2\pi l_o^2 r_c^2}}$$

Pero normalmente es difícil acceder a la totalidad de los parámetros (r_c, h, θ) incluso l_o por lo que r_o queda por determinar. Deben buscarse otras alternativas para generar el perfil de una gota a partir de las magnitudes conocidas. Un caso típico es cuando se accede experimentalmente al volumen V_0 , a la longitud de capilaridad l_o y a la coordenada radial máxima $r_{\text{máx}}$ (véase la sec. C.4) en vez de r_o . Partiendo de estas condiciones se reformula el sistema 1.30, añadiendo como nueva variable a determinar r_o , tal y como se muestra en la tabla 1.2

Soluciones aproximadas

A continuación se exponen soluciones analíticas de la ecuación 1.22 bajo ciertas aproximaciones o casos particulares. Representan situaciones reales que sirven para realizar medidas interfaciales.

Gota esférica Dado que la superficie libre de un líquido es una superficie de separación entre dos fases fluidas y en cada una de ellas la presión debe ser constante (bajo *ningún* campo externo, de acuerdo con el Principio de Pascal), la diferencia de presión ΔP_o entre estas dos regiones será constante y dado que la condición de equilibrio térmico y químico impone la constancia en la tensión interfacial γ , entonces se deduce que la curvatura media es constante:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 2H = cte$$

	$\theta \geq \frac{\pi}{2}$	$\theta < \frac{\pi}{2}$
$r_{\text{máx}}$	r_{ec} : coordenada radial ecuatorial	r_c
Sistema	$\frac{dz}{dr} = \tan \phi$ $\frac{d\phi}{dr} = \frac{1}{\cos \phi} \left(\frac{2}{r_o} \pm \frac{z}{l_o^2} - \frac{\text{sen } \phi}{r} \right)$ $\frac{dr_o}{dr} = 0$	$\frac{dz}{dr} = \tan \phi$ $\frac{d\phi}{dr} = \frac{1}{\cos \phi} \left(\frac{2}{r_o} \pm \frac{z}{l_o^2} - \frac{\text{sen } \phi}{r} \right)$ $\frac{dV}{dr} = \pi r^2 \tan \phi$ $\frac{dr_o}{dr} = 0$
C. Iniciales	$z(0) = \phi(0) = 0$ $\phi(r_{\text{máx}}) = \frac{\pi}{2}$	$z(0) = \phi(0) = V(0) = 0$ $V(r_{\text{máx}}) = V_0$
C. Contorno	$V_0 = \int_0^h \pi r^2 dz$	$r_{\text{máx}} = r_c$

Tabla 1.2: Conocidos $r_{\text{máx}}$, l_o y V_0 , resolución de la ecuación 1.22

en todos los puntos de la superficie libre. Existen seis superficies con simetría axial con esta característica, las tres primeras son el plano, el cilindro y la esfera (véase fig. A.3) que tienen curvaturas principales constantes; las otras tres son el *catenoide* y las superficies de Delaunay o también conocidas como superficies de Plateau: el *nodoide* y el *unduloide*. El catenoide corresponde a la forma que adopta un “puente líquido”* (véase fig. A.4), el nodoide es la superficie libre de una gota comprimida entre dos varillas coaxiales de caras humectadas y el unduloide resulta de la extensión de dichas varillas [23, 22, 168, 147] (véase fig. 1.16).

Se puede comprobar que el caso $\beta = 0$ corresponderá a una interfaz esférica (véase fig. 1.26) utilizando las condiciones de contorno 1.25 y resolviendo el sistema 1.28:

$$\begin{cases} \frac{dR}{dS} = \cos \phi \\ \frac{dZ}{dS} = \text{sen } \phi \\ \frac{d\phi}{dS} = 2 - \frac{\text{sen } \phi}{R} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} R = \text{sen } S \\ Z = 1 - \cos S \\ S = \phi \end{cases} \Rightarrow R = \sqrt{1 - (Z - 1)^2} \quad (1.34)$$

cuyo radio r_o corrobora directamente la ecuación de Young–Laplace coincidiendo con la expresión 1.26:

$$r_o = \frac{2\gamma}{\Delta P_o}$$

*En inglés, *liquid bridge*

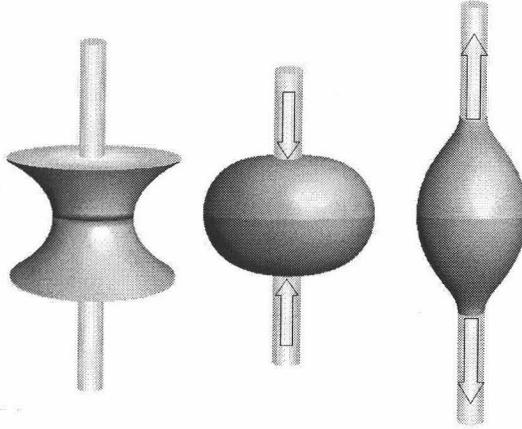


Figura 1.16: Catenoide cóncavo, nodoide y unduloide

Gota rotada Se denomina gota rotada* a aquella interfaz confinada en un tubo cilíndrico horizontal de radio r_c sometido a un campo centrífugo de velocidad angular $\vec{\omega} = \omega \hat{e}_z$, tal que $\omega^2 r_o \gg g$. Este tipo de interfaz no corresponde al caso de campo gravitatorio pero es interesante por su aplicación como medida de la tensión interfacial y el ángulo de contacto [221]. En este caso, la diferencia de presiones a lo largo de la interfaz no será 1.21 sino:

$$\Delta P \simeq \frac{2\gamma}{r_o} + \frac{\Delta\rho\omega^2}{2}r^2$$

que al introducirla en la ecuación 1.29 y resolviendo se tiene la siguiente solución analítica en forma adimensional:

$$\text{sen } \phi = R + \frac{\Delta\rho\omega^2 r_o^3}{8\gamma} R^3 \quad (1.35)$$

Se puede definir un parámetro análogo a β que gobierna la forma del menisco:

$$\tau \equiv \frac{\Delta\rho\omega^2}{8\gamma} r_o^3$$

y que será negativo o positivo según el signo de $\Delta\rho$.

Aunque la idea de gota rotada implica meniscos cerrados, en la práctica, un menisco rotado real es una porción de perfil laplaciano truncado por la pared del tubo en r_c sobre la que forma un ángulo de contacto θ :

$$\cos \theta = R_c + \tau R_c^3$$

*En inglés, *spinning drop*

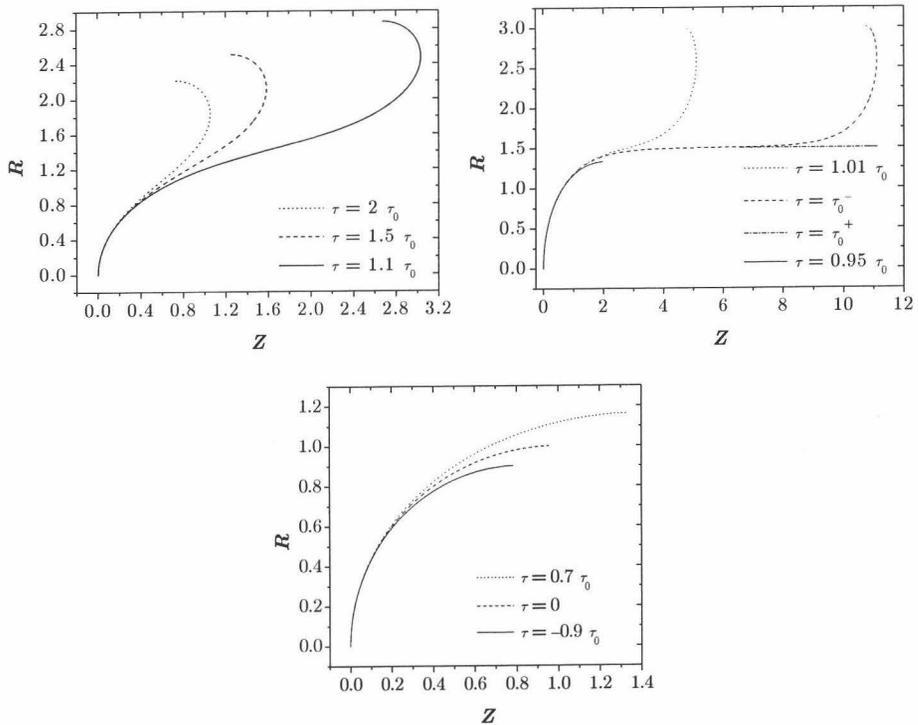


Figura 1.17: Perfiles laplacianos para gotas rotadas. Salvo en la segunda gráfica, en el resto la razón de aspecto entre ejes es 1:1

La máxima distancia axial de un perfil rotado corresponderá a la situación $\phi = \pm \frac{\pi}{2}$. A partir de la ecuación 1.35 se podrá determinar $R_{\text{máx},\pm}$ resolviendo la siguiente ecuación cúbica:

$$\tau R_{\text{máx},\pm}^3 + R_{\text{máx},\pm} \mp 1 = 0 \tag{1.36}$$

que tendrá al menos una solución real.

Clásicamente, se consideraba el caso límite $\phi = +\frac{\pi}{2}$ donde una gota rotada adquiriría una forma cilíndrica alargada de radio $r_{\text{máx},+}$ con bases curvas, estimando γ a partir de la *ecuación de Vonnegut*:

$$\gamma = \frac{|\Delta\rho|\omega^2}{4} r_{\text{máx},+}^3 \quad , , \quad R_{\text{máx},+}^3 = \frac{1}{2|\tau|} \tag{1.37}$$

El parámetro crítico τ_0 que corresponde al cilindro alargado será solución de la expresión clásica 1.37 junto con la ecuación 1.36 y será $-\frac{4}{27}$ mientras la distancia máxima correspondiente $\frac{3}{2}$. En el caso límite complementario, donde la fase 2 no moja al tubo, es decir, $\phi = -\frac{\pi}{2}$, la distancia radial máxima será 3.

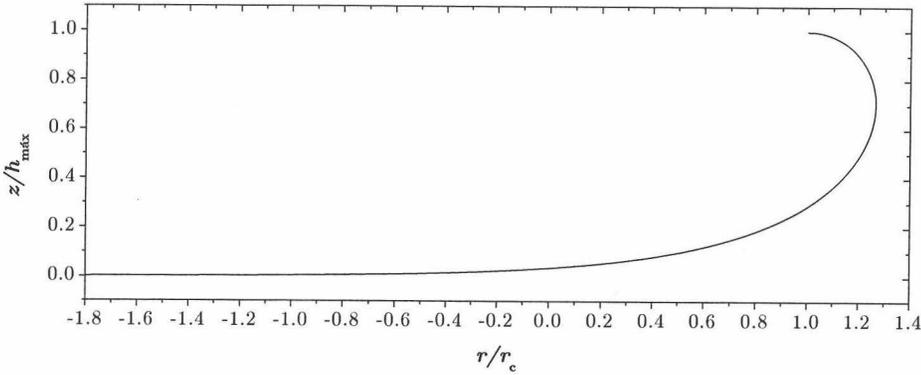


Figura 1.18: Perfil de una gota voluminosa para $r_c = h = h_{\text{máx}}$

En el intervalo $\tau \in]-\infty, \tau_0[$ el menisco adoptará una forma que manifiesta un característico punto de inflexión en el punto:

$$R_i = \frac{1}{\sqrt{-3\tau}}$$

análogo al “cuello” de las gotas pendientes y que impedirá que se formen gotas (cerradas); en $[\tau_0, 0]$ el menisco pasa de tomar la forma de un cilindro alargado con bases curvas a la de una esfera y por último para $\tau > 0$ la gota se mostrará como un esferoide achatado debido a la compresión axial (véase fig. 1.17).

Gota voluminosa Se supone una gota suficientemente voluminosa cuando se considera nula la curvatura en el ápice ($r_o \gg l_o$) y se desprecia la curvatura radial. Con esta aproximación, la ecuación de Young–Laplace es:

$$\frac{\dot{z}}{[1 + \dot{z}^2]^{\frac{3}{2}}} \frac{dz}{dz} \simeq \pm \frac{\Delta\rho g}{\gamma} z$$

donde se ha utilizado:

$$\frac{1}{[1 + (\frac{dz}{dr})^2]^{\frac{3}{2}}} \frac{d^2z}{dr^2} = \frac{\dot{z}}{[1 + \dot{z}^2]^{\frac{3}{2}}} \frac{d\dot{z}}{dz}$$

Integrando y utilizando la condición $(\frac{dz}{dr})_{z=0} = 0$, se deduce la relación $z(\phi)$:

$$\frac{1}{[1 + \dot{z}^2]^{\frac{1}{2}}} = 1 \mp \frac{\Delta\rho g}{2\gamma} z^2 = \cos \phi \leq 1 \quad (1.38)$$

Para este problema sólo tiene sentido el caso sésil donde la relación entre altura y ángulo de contacto, $h \equiv z(\theta)$, viene dada por:

$$h(\theta) = 2l_o \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \tag{1.39}$$

Dado que la máxima altura posible de una gota sésil corresponderá al caso límite $\theta = \pi$ entonces:

$$h_{\text{máx}} = 2l_o$$

de donde se puede interpretar físicamente la *longitud de capilaridad*. Integrando de nuevo 1.38 se obtiene el perfil para una gota de altura h y radio de contacto r_c (véase fig. 1.18):

$$\begin{aligned} \frac{r}{r_c} = 1 - \frac{h_{\text{máx}}}{2r_c} \operatorname{arctanh} & \frac{\sqrt{1 - \frac{z^2}{h_{\text{máx}}^2}} - \sqrt{1 - \frac{h^2}{h_{\text{máx}}^2}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{z^2}{h_{\text{máx}}^2}} \sqrt{1 - \frac{h^2}{h_{\text{máx}}^2}}} \\ & + \frac{h_{\text{máx}}}{r_c} \sqrt{1 - \frac{z^2}{h_{\text{máx}}^2}} - \frac{h_{\text{máx}}}{r_c} \sqrt{1 - \frac{h^2}{h_{\text{máx}}^2}} \end{aligned}$$

Examinando esta expresión se deduce que el ápice se encuentra en $(-\infty, 0)$ cumpliendo las hipótesis iniciales. Este problema coincide con el de la forma de un menisco en contacto con una pared vertical ($|\theta| \leq \pi/2$). No se trata de una mera coincidencia ya que existe una correspondencia biunívoca entre las gotas sésiles y las superficies capilares.

Gota achatada Cuando la deformación de la interfaz es pequeña entonces $\phi \ll 1$ rad o $|\frac{dZ}{dR}| \ll 1^*$ y la ecuación 1.22 adimensional se aproxima por:

$$\frac{d^2 Z}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{dZ}{dR} \simeq 2 + \beta Z$$

que corresponde a la ecuación diferencial de Bessel. Tras aplicar la condición inicial $Z(0) = 0$ y la condición de perfil acotado $Z < \infty$, se obtienen las siguientes soluciones:

$$Z(R) = \frac{2}{|\beta|} \begin{cases} 1 - J_0(R\sqrt{-\beta}) \quad , , \beta < 0 \\ I_0(R\sqrt{\beta}) - 1 \quad , , \beta > 0 \end{cases} \tag{1.40}$$

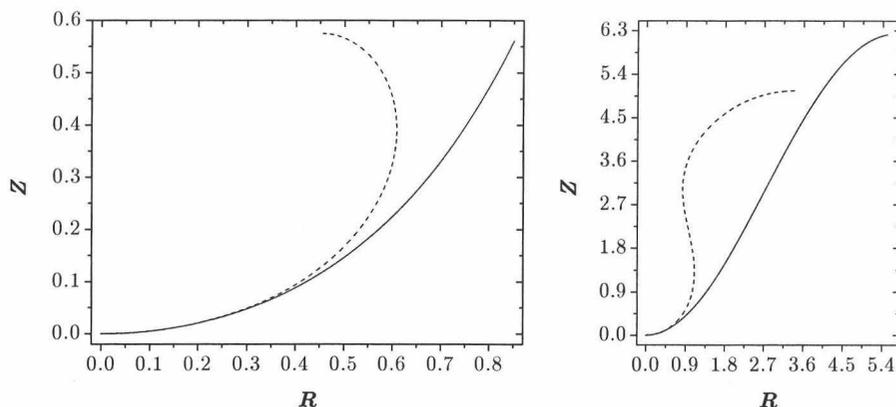


Figura 1.19: Curvas laplacianas exactas (línea discontinua) y aproximadas (línea continua) en las cercanías del ápice para los casos $\beta = 10.0$ y $\beta = -0.45$ respectivamente

donde J_0 representa la función de Bessel de primera especie y orden 0 y I_0 la función modificada de Bessel de primera especie y orden 0.

Con idea de contrastar la hipótesis inicial se calcula la pendiente del perfil utilizando las derivadas de las funciones de Bessel:

$$\dot{Z}(R) = \frac{2}{\sqrt{|\beta|}} \begin{cases} J_1(R\sqrt{-\beta}) & , \beta < 0 \\ I_1(R\sqrt{\beta}) & , \beta > 0 \end{cases}$$

donde J_1 representa la función de Bessel de primera especie y orden 1 y I_1 la función modificada de Bessel de primera especie y orden 1. Según las fig. 1.19 y 1.20, las soluciones 1.40 tendrán validez en las proximidades del ápice. Estas soluciones se utilizan como valores iniciales en la resolución numérica del sistema 1.30 evitando de este modo el origen como punto singular y acelerando la resolución [161, 131]:

$$\left. \begin{array}{l} \phi_0 < \phi_{\text{lim}} = \frac{\pi}{900} \text{ rad} \\ \phi_0 = \arctan \dot{Z}(R_0) \end{array} \right\} \Rightarrow Z(R_0) = Z_0 \quad , \quad \phi(R_0) = \phi_0$$

Otra posible solución para gotas achatadas es el desarrollo en serie de Taylor

* $\dot{Z} = \tan \phi$

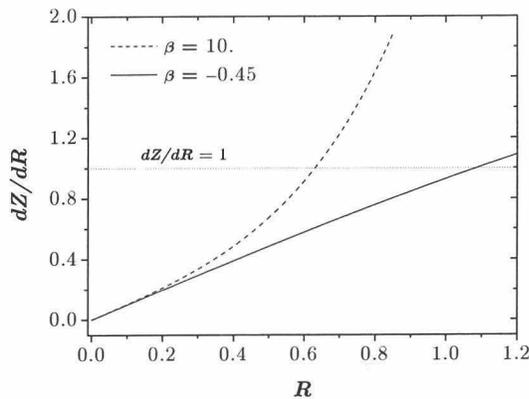


Figura 1.20: Pendientes de las soluciones laplacianas aproximadas

de la solución laplaciana entorno a $R = 0$:

$$\begin{cases} Z(R) = \frac{1}{2}R^2 + \frac{1-\beta}{32}R^4 + \mathcal{O}(R^6) \\ \phi(R) = R + \frac{1-\beta}{8}R^3 + \mathcal{O}(R^5) \end{cases}$$

Gota pequeña o cuasiesférica Las pequeñísimas gotas de agua que caen sobre una superficie engrasada o polvorienta, las gotas de mercurio tras romperse un termómetro, las del rocío sobre hojas., adoptan una forma sensiblemente esférica cuando el volumen de la masa líquida, al que es proporcional la fuerza de atracción gravitatoria, es pequeño con relación a su superficie. Como se ha visto (sec 1.5.2), el caso $\beta = 0$ corresponderá a una circunferencia como curva generatriz así las situaciones de gravedad casi nula ($g \ll$) y de tamaños pequeños ($r_o \ll$) son equivalentes por lo tanto si una gota es infinitamente pequeña, su forma corresponderá a una esfera. La forma de una gota de mayor tamaño se puede considerar como una *perturbación* de la forma esférica [99, 194, 193, 192, 252, 251]. Con esta idea es posible obtener soluciones analíticas para gotas pequeñas en vez de soluciones numéricas.

El radio de curvatura del ápice, r_o resulta difícil de determinar en la práctica por lo que se necesita otro parámetro geométrico más accesible como el radio máximo, $r_{\text{máx}}$ con el que realizar el escalado de las variables. Este escalado es más robusto en la integración numérica además de ser más coherente con la perturbación a aplicar:

$$\hat{R} \equiv \frac{r}{r_{\text{máx}}} \quad , , \quad \hat{Z} \equiv \frac{z}{r_{\text{máx}}} \quad , , \quad R_o \equiv 2 \frac{r_{\text{máx}}}{r_o}$$

El sistema de ecuaciones 1.30 se puede reescribir como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\widehat{R}}{d\phi} = \frac{\widehat{R} \cos \phi}{R_o \widehat{R} + \varepsilon \widehat{R} \widehat{Z} - \text{sen } \phi} \\ \frac{d\widehat{Z}}{d\phi} = \frac{\widehat{R} \text{sen } \phi}{R_o \widehat{R} + \varepsilon \widehat{R} \widehat{Z} - \text{sen } \phi} \end{array} \right. \quad (1.41)$$

donde ε es el parámetro perturbativo adimensional definido como:

$$\varepsilon \equiv \pm \frac{\Delta \rho g}{\gamma} r_{\text{máx}}^2 = \frac{r_{\text{máx}}^2}{r_o^2} \beta$$

que consiste en una razón entre longitudes al cuadrado: una dependiente de la geometría y otra intrínseca del líquido. Y las condiciones iniciales para resolver el sistema 1.41 serán:

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{R}(0^-) = 0 \quad \forall r_{\text{máx}} \\ \widehat{Z}(0^-) = 0 \\ \widehat{R}\left(\frac{\pi}{2}^-\right) = 1 \quad \text{si } r_{\text{máx}} = r_{\text{ec}} \end{array} \right. , ,$$

El método de perturbaciones consiste en expresar las variables perturbadas como series de potencias de ε :

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{R}(\phi, \varepsilon) \simeq \sum_{i=0}^n a_i(\phi) \varepsilon^i \\ \widehat{Z}(\phi, \varepsilon) \simeq \sum_{i=0}^n b_i(\phi) \varepsilon^i \\ R_o(\varepsilon) \simeq \sum_{i=0}^n c_i \varepsilon^i \end{array} \right. \quad (1.42)$$

donde se puede apreciar la dependencia del radio de curvatura en el ápice con el tamaño de la gota ($r_{\text{máx}}$). Finalmente los coeficientes de las soluciones 1.42 del sistema 1.41 con una perturbación de orden $n = 2$ serán [99]:

$$a_0(\phi) = \text{sen } \phi \quad , , \quad b_0(\phi) = 1 - \cos \phi \quad , , \quad c_0 = 2 \quad (1.43)$$

$$a_1(\phi) = \frac{1}{3} \cos^2 \phi \tan \frac{\phi}{2}$$

$$b_1(\phi) = \frac{1}{3} \cos \phi - \frac{1}{3} \cos^2 \phi + \frac{2}{3} \ln \left(\cos \frac{\phi}{2} \right)$$

$$c_1 = -\frac{1}{3}$$

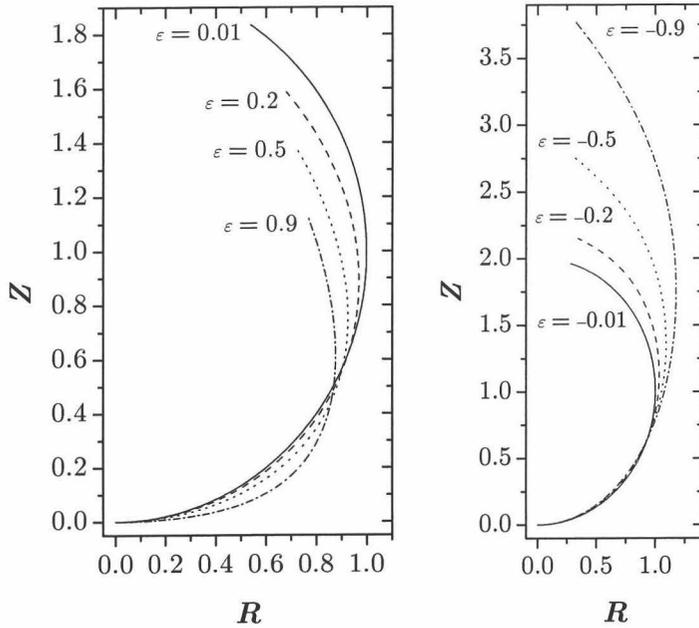


Figura 1.21: Soluciones laplacianas aproximadas mediante el método de perturbaciones

$$\begin{aligned}
 a_2(\phi) &= -\frac{1}{6} \operatorname{sen} \phi \ln(\cos \phi + 1) \\
 &\quad + \frac{1}{36} \frac{\operatorname{sen} 2\phi}{(\cos \phi + 1)^2} (4\cos^3 \phi + 2\cos^2 \phi - \cos \phi + 3) \\
 b_2(\phi) &= \frac{1}{6} \ln 2 + \frac{1}{6} (\cos \phi - 2) \ln(\cos \phi + 1) \\
 &\quad - \frac{1}{18} \cos \phi \frac{\cos \phi - 1}{\cos \phi + 1} (4\cos^2 \phi + 2\cos \phi - 5) \\
 c_2 &= \frac{1}{3} \ln 2 - \frac{1}{6}
 \end{aligned}$$

Los coeficientes 1.43 corresponderán a la perturbación de orden 0, es decir, ausencia de perturbación. En la fig. 1.21 se representan las soluciones 1.42 en la notación 1.27:

$$R = \frac{R_o}{2} \widehat{R} \quad , , \quad Z = \frac{R_o}{2} \widehat{Z}$$

para distintos valores de ε . Se puede apreciar cómo se acentúa la perturbación según aumenta ε , perdiéndose la forma laplaciana, deduciéndose que este método es válido para perturbaciones muy pequeñas.

Los desarrollos 1.42 se pueden expresar como desarrollos en serie de potencias de β al depender unívocamente de ε :

$$R(\phi, \beta) = \sin \phi + \beta \left(\frac{1}{3} \tan \frac{\phi}{2} + \frac{1}{6} \sin 2\phi - \frac{1}{2} \sin \phi \right) \\ + \beta^2 \left[\sin \phi \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{2} \cos \phi - \frac{2}{9} \sin^2 \phi - \frac{1}{3} \ln \left(\cos \frac{\phi}{2} \right) \right) \right. \\ \left. - \frac{1}{3} \ln \cos \frac{\phi}{2} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{9} \tan^2 \frac{\phi}{2} \right) \tan \frac{\phi}{2} \right] + \mathcal{O}(\beta^3)$$

$$Z(\phi, \beta) = 1 - \cos \phi \\ + \beta \left(\frac{1}{3} \sin^2 \phi + \frac{2}{3} \ln \cos \frac{\phi}{2} - \frac{1}{2} (1 - \cos \phi) \right) + \mathcal{O}(\beta^2)$$

y en forma general:

$$Z(R) = 1 - \sqrt{1 - R^2} \mp \frac{1}{3} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - R^2}}{2} \right) \beta + \mathcal{O}(\beta^2)$$

Como a partir del perfil de cualquier gota real se puede extraer la altura, h , el radio de contacto, r_c y el radio máximo, $r_{\text{máx}}$ (que puede o no coincidir con el anterior) entonces resolviendo el *sistema no lineal* siguiente:

$$\begin{cases} R\left(\theta, \frac{r_{\text{máx}}^2}{l_o^2}\right) r_{\text{máx}} = r_c \\ Z\left(\theta, \frac{r_{\text{máx}}^2}{l_o^2}\right) r_{\text{máx}} = h \end{cases}$$

se obtiene el ángulo de contacto, θ y la tensión interfacial, γ . Para el caso particular $\theta \geq \frac{\pi}{2}$ ($r_{\text{máx}} = r_{\text{ec}}$) se podrían resolver los siguientes sistemas:

$$\begin{cases} R\left(\frac{\pi^-}{2}, \frac{r_{\text{ec}}^2}{l_o^2}\right) = 1 \\ Z\left(\theta, \frac{r_{\text{ec}}^2}{l_o^2}\right) r_{\text{ec}} = h \end{cases} \quad , , \quad \begin{cases} R\left(\theta, \frac{r_{\text{ec}}^2}{l_o^2}\right) r_{\text{ec}} = r_c \\ Z\left(\frac{\pi^-}{2}, \frac{r_{\text{ec}}^2}{l_o^2}\right) r_{\text{ec}} = h_{\text{ec}} \end{cases}$$

formados por ecuaciones independientes y donde se utiliza la altura ecuatorial, h_{ec} en vez de la máxima en el último sistema (véase sec. C.2.1).

	Esférica (r_o, r_c)	Elipsoidal ($r_{ec}, \frac{r_{ec}^2}{r_o}, r_c$)
V_0	$\frac{\pi}{12} r_o^3 (8 - 9 \cos \theta + \cos 3\theta)$	$\frac{\pi}{3} r_o h^2 \left[2 \pm \left(1 + \frac{r_o^2}{r_{ec}^2} \tan^2 \theta \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$
h	$r_o (1 - \cos \theta)$	$\frac{r_{ec}^2}{r_o} \left[1 \mp \left(1 + \frac{r_o^2}{r_{ec}^2} \tan^2 \theta \right)^{-\frac{1}{2}} \right]$
θ	$\arcsen \frac{r_c}{r_o}$	$\arctan \frac{\frac{r_c}{r_o}}{1 - \frac{h}{r_o} \frac{r_o^2}{r_{ec}^2}}$
$\frac{r_{m\acute{a}x}}{r_o}$	$\begin{cases} \text{sen } \theta & \theta < \frac{\pi}{2} \\ 1 & \theta \geq \frac{\pi}{2} \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{\tan \theta}{\sqrt{1 + \frac{r_o^2}{r_{ec}^2} \tan^2 \theta}} & \theta < \frac{\pi}{2} \\ \frac{r_{ec}}{r_o} & \theta \geq \frac{\pi}{2} \end{cases}$

Tabla 1.3: Variables geométricas características de las aproximaciones esférica y elipsoidal

1.5.3 Aproximaciones laplacianas

Hasta ahora se ha resuelto la ecuación de Young–Laplace completa o bajo aproximaciones, obteniendo así soluciones verdaderamente laplacianas en un intervalo determinado. En esta sección se exponen algunas *aproximaciones*, de tipo geométrico, al perfil laplaciano ($\beta > 0$) en condiciones extremas y dado que no se resuelve ninguna ecuación no son verdaderas soluciones. Con ello también se pretende deducir las dependencias entre las variables de gotas sésiles a partir de las situaciones extremas que representan dichas aproximaciones.

Aproximación esférica

Los efectos gravitatorios en la forma de una gota son despreciables con gotas pequeñas ($V \lesssim 5 \text{ mm}^3$). En ese caso: $l_o \gg r_o$ y se puede tratar la gota sésil como un segmento esférico de radio r_o y radio de contacto r_c cuyo volumen, altura, radio máximo y ángulo de contacto serán los representados en la tabla 1.3. Es interesante analizar cómo a partir del volumen y el radio máximo (magnitudes accesibles para una gota sésil) es posible estimar el ángulo de contacto y el radio de curvatura en el ápice. El ángulo de contacto se obtiene por medio de la siguiente razón:

$$\frac{3V_0}{4\pi r_{m\acute{a}x}^3} = \begin{cases} \frac{8-9 \cos \theta + \cos 3\theta}{16 \text{sen}^3 \theta} & \theta < \frac{\pi}{2} \\ \frac{8-9 \cos \theta + \cos 3\theta}{16} & \theta \geq \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (1.44)$$

y una vez conocido éste, se accede al radio de curvatura en el ápice a través de la relación $\frac{r_{\text{máx}}}{r_o}$ indicada en la tabla 1.3 (véase la gráfica superior en la fig. 1.22). De lo anterior se deduce que una gota sésil genérica, en el límite $l_o \rightarrow \infty$, cumpliría:

$$\begin{cases} \lim_{l_o \rightarrow \infty} \frac{r_{\text{máx}}}{r_o} = g_1(\theta) \\ \lim_{l_o \rightarrow \infty} \frac{V_0}{r_{\text{máx}}^3} = f_1(\theta) \end{cases}$$

y por extensión apoyándose en razones de Análisis Dimensional, se deduce la existencia de las siguientes relaciones entre variables adimensionales:

$$\begin{cases} \frac{r_{\text{máx}}}{r_o} = g\left(\frac{r_{\text{máx}}}{l_o}, \theta\right) \\ \frac{r_{\text{máx}}}{l_o} = f\left(\frac{V_0}{r_{\text{máx}}^3}, \theta\right) \end{cases} \quad (1.45)$$

que guardan idéntica información que el sistema 1.2 y son en las que se basa la metodología descrita en la sec. C.2.2.

Aproximación elipsoidal

En el caso $l_o \ll r_o$, una gota sésil se podría aproximar por un elipsoide de revolución [236] de semieje mayor r_{ec} , semieje menor $\frac{r_{ec}^2}{r_o}$ y radio de contacto r_c mostrando en la tabla 1.3, el volumen, la altura, el radio máximo y el ángulo de contacto correspondientes. Las relaciones 1.45 se deducen con esta aproximación de una manera más próxima a la situación real ya que según se aprecia en:

$$\frac{3V}{4\pi r_{\text{máx}}^3} = \begin{cases} \frac{r_{ec}}{r_o} \frac{\left(2\sqrt{1+\frac{r_o^2}{r_{ec}^2}\tan^2\theta+1}\right)\left(\sqrt{1+\frac{r_o^2}{r_{ec}^2}\tan^2\theta-1}\right)^2}{4\frac{r_o^3}{r_{ec}^3}\tan^3\theta} & \theta < \frac{\pi}{2} \\ \frac{r_{ec}}{r_o} \frac{\left(2\sqrt{1+\frac{r_o^2}{r_{ec}^2}\tan^2\theta-1}\right)\left(\sqrt{1+\frac{r_o^2}{r_{ec}^2}\tan^2\theta+1}\right)^2}{4\left(\sqrt{1+\frac{r_o^2}{r_{ec}^2}\tan^2\theta}\right)^3} & \theta \geq \frac{\pi}{2} \end{cases}$$

aparece una cuarta variable, la razón entre los semiejes, $\frac{r_{ec}}{r_o}$, que hace las veces de variable intermedia y que refleja la compleja naturaleza iterativa del cálculo del ángulo de contacto y el radio de curvatura en el ápice (véase la gráfica inferior en la fig. 1.22). Para una gota sésil cualquiera, dicha variable

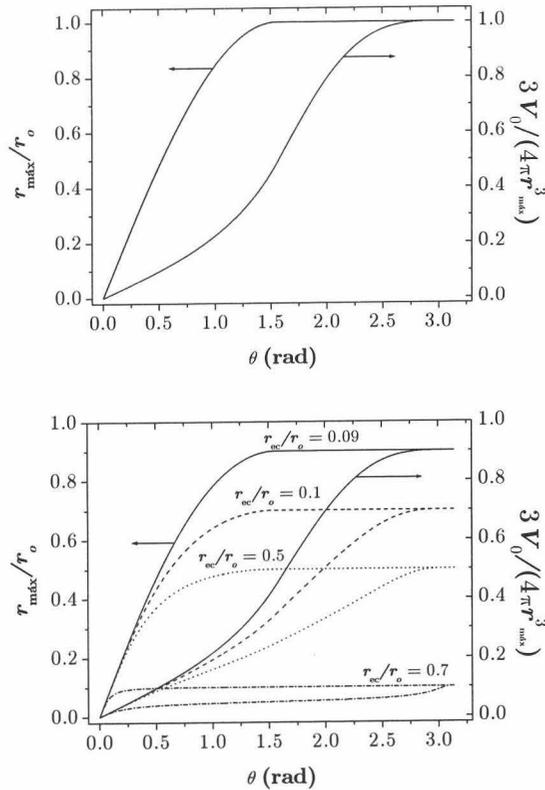


Figura 1.22: Relación entre volumen, radio máximo y ángulo de contacto para las aproximaciones esférica y elipsoidal respectivamente

iteradora guarda toda la información del factor de forma β según se deduce de su comportamiento límite, de la ec. C.1 y de la gráfica 1.23:

$$\lim_{l_o \rightarrow \infty} \frac{r_{\text{ec}}}{r_o} = 1 \Rightarrow \frac{r_{\text{ec}}}{r_o} = f_2 \left(\frac{r_o}{l_o} \right)$$

1.6 Mojabilidad de sólidos

En la industria moderna, la tensión superficial, el ángulo de contacto y la mojabilidad o *mojado* toman un papel fundamental en muchos procesos tecnológicos. En este área existe una estrecha relación entre experimento y teoría, ya que los físicos experimentales están a la espera de los últimos avances teóricos para mejorar el modelo y a la vez, los teóricos buscan la

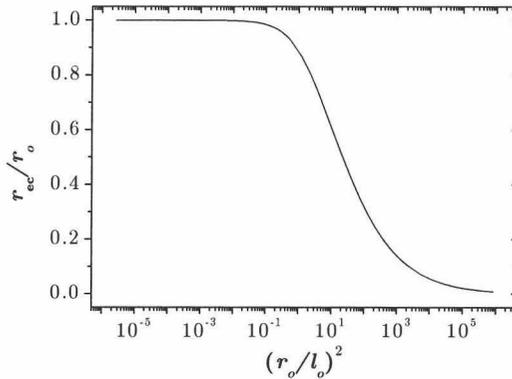


Figura 1.23: Comportamiento de $\frac{r_{ec}}{r_o}$ para una gota sésil, en función de $\left(\frac{r_o}{l_o}\right)^2 = \beta$

verificación experimental de dichas mejoras. Existen numerosos fenómenos controlados por el mojado de superficies (véase fig. 1.24), como la detergencia [68], la flotación, la extracción de crudo y la emulsificación.

Al tratar con sólidos conviene definir el concepto de *superficie sólida ideal* dándole las siguientes propiedades:

1. Lisa y homogénea,
2. químicamente inerte,
3. rígida y
4. orientada horizontalmente (en los experimentos de gotas sésiles o burbujas cautivas).

1.6.1 Ecuación de Young

En 1805, Thomas Young dedujo la condición de equilibrio de una gota sésil sobre una superficie sólida igualando las componentes horizontales de las fuerzas por unidad de longitud que actúan a lo largo de la línea de tres fases (fig. 1.25):

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.46)$$

A esta ecuación se la conoce como *ecuación de Young* (véase la sec. B.1.1) o *ecuación de Young–Gauss* aunque en la bibliografía se suele utilizar erróneamente el nombre de *ecuación de Young–Duprè* (ec. 1.48).

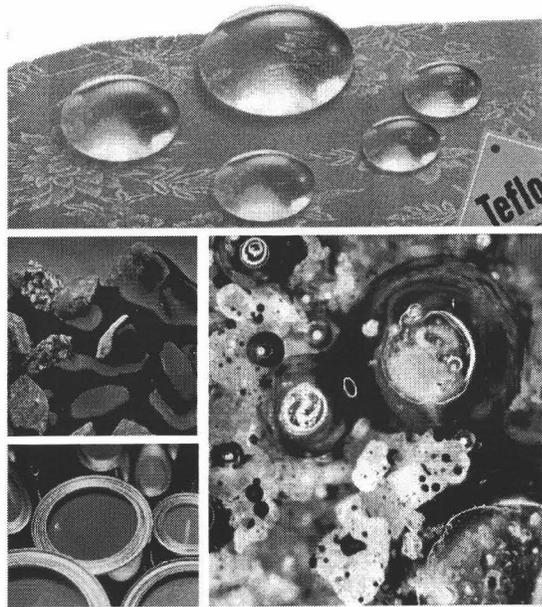


Figura 1.24: Distintas aplicaciones de la mojabilidad: impermeabilización, adhesión, recubrimientos, flotación, extracción y detergencia

El ángulo contacto, θ , se define como el ángulo formado por la tangente a la superficie líquida y la superficie sólida como se muestra en la fig. 1.25 aunque más adelante se dará una definición más formal. Se trata de una magnitud característica del sistema de tres fases y se usa para describir las propiedades lióforas/liófilas de la superficie sólida y su calidad (posible desviación de la idealidad) a través de la ecuación de Young 1.46.

Para dar significado molecular al fenómeno de mojado, en la fig. 1.26 se representan simulaciones con Dinámica Quasimolecular de una gota libre y dos gotas sésiles sobre distintos sustratos. La forma esférica de la primera

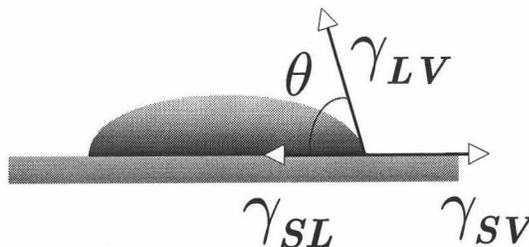


Figura 1.25: Interpretación vectorial de las tensiones interfaciales presentes en la configuración de gota sésil

corroborar el efecto de la tensión superficial (obsérvese que las quasimoléculas de la periferia están más separadas que en el interior de la gota) mientras que el perfil que adoptan las otras dos refleja la dependencia de los parámetros del potencial de interacción líquido-sólido con la energía superficial pasando de moderadamente repulsivo a atractivo. Por otro lado, el ángulo de contacto microscópico en la línea de contacto no coincide con el macroscópico. Esto se debe a que el ángulo de contacto es independiente de la geometría interfacial y por tratarse de una magnitud termodinámica (macroscópica) también será independiente de la naturaleza de las fuerzas entre moléculas siempre que el alcance de éstas sea menor que las dimensiones de la gota. De este modo, el ángulo de contacto no contendrá información sobre el ángulo de contacto microscópico o la forma de la interfaz en el punto de contacto con la superficie.

La energía superficial γ_{SV} hace referencia al sólido en equilibrio con el vapor del líquido, pero normalmente, en sólidos hidrófilos aparece una fina película por condensación de moléculas de líquido evaporadas en la cercanía de la línea de tres fases [243]. Este hecho altera el valor de energía superficial de manera que $\gamma_{SV}^{(0)}$ (superficie limpia) $> \gamma_{SV}$. A la diferencia entre la energía superficial del sólido limpio y la energía superficial del sólido en condiciones reales se denomina presión de extensión y se denota con π_e . Teniendo esto en cuenta este hecho, la ecuación 1.46 se modifica de la siguiente manera:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV}^{(0)} - \pi_e - \gamma_{SL}$$

1.6.2 Concepto de mojado y adhesión

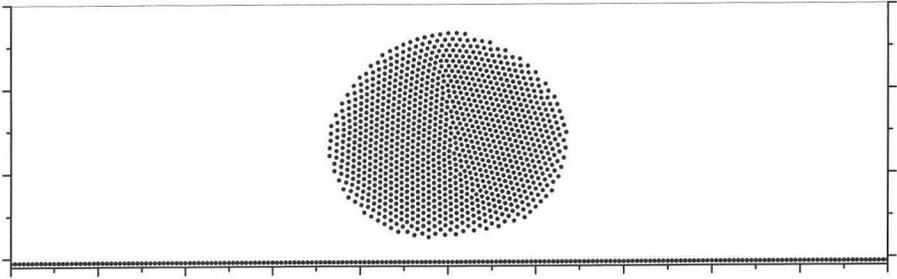
En una situación de *mojado*, un líquido en contacto con un sustrato y otro fluido (p.e. vapor) aumenta su área de contacto con el sustrato a expensas del segundo fluido (fig. 1.27). Mientras que en la *adhesión*, el líquido, que inicialmente no está en contacto con el sustrato, se pone en contacto con el sólido y se adhiere a éste compartiendo un área A . Teniendo en cuenta la ec. 1.9, la energía libre asociada a la interfaz viene dada por:

$$\bar{F} = \gamma A + \sum_{i=1}^n \mu_i \bar{N}_i + C_H \mathcal{H} + C_K \mathcal{K}$$

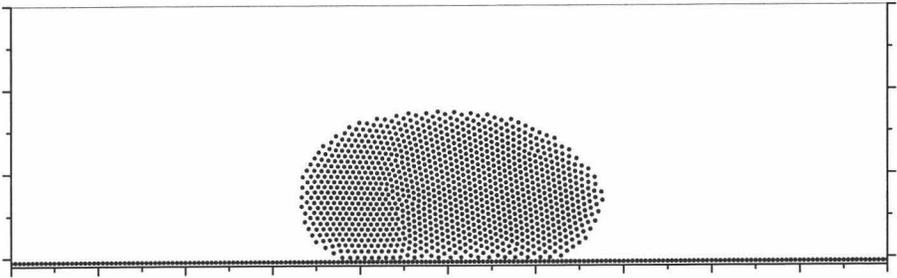
de manera que el cambio de energía libre del sistema tras la adhesión es:

$$\begin{aligned} (\Delta F)_{T,V} &= \bar{F}_{SL} - (\bar{F}_{SV} + \bar{F}_{LV}) = \gamma_{SL} A - (\gamma_{SV} A + \gamma_{LV} A) \\ &= (\gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV}) A \end{aligned}$$

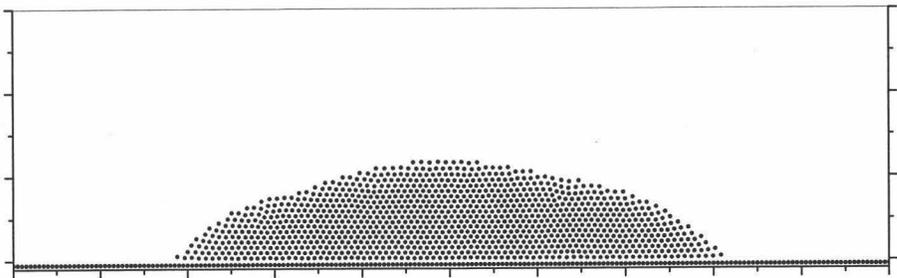
A partir de este resultado se define el *trabajo superficial de adhesión* como



$g = 0$ y sin interacción con la superficie sólida



$g \neq 0$ y superficie hidrófoba



$g \neq 0$ y superficie hidrófila

Figura 1.26: Sección longitudinal de una gota sésil de agua en diferentes condiciones, obtenida mediante simulación utilizando Dinámica quasisimolecular: 1100 partículas-líquidas y 200 partículas-sólidas

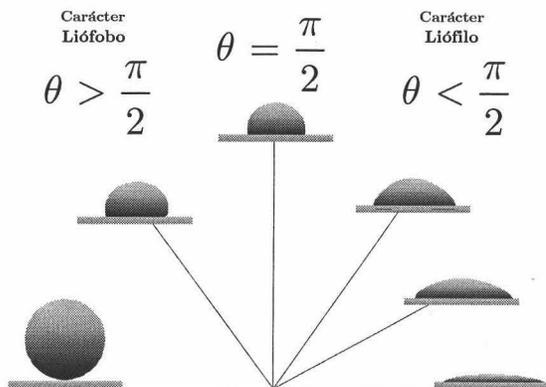


Figura 1.27: Concepto de mojabilidad y su medida

el trabajo reversible máximo necesario para separar la unidad de área de un líquido adherido a un sólido a temperatura y volumen constante:

$$\widehat{W}_{adh} \equiv -\frac{(\Delta F)_{T,V}}{A} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (1.47)$$

resultado al que llegó Duprè en 1869. Como se puede apreciar, una reducción de la tensión interfacial entre el sólido y el líquido promoverá la adhesión al aumentar \widehat{W}_{adh} mientras que una disminución en la tensión superficial del líquido y/o del sustrato provocaría el efecto contrario. Esto explica la pobre adhesión de líquidos a superficies de baja energía superficial, especialmente cuando la naturaleza del líquido y el sólido son muy diferentes. Aplicando la ecuación de Young 1.46 se obtiene la ecuación de Young–Duprè:

$$\widehat{W}_{adh} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (1.48)$$

de donde se deduce que si el ángulo de contacto aumenta y con él la tensión interfacial sólido–líquido, la adhesión disminuirá. En el texto de Young [310], aunque no aparecía ninguna ecuación, el texto describía exactamente la interpretación de la ec. 1.48. A partir de 1.48, el trabajo de auto-adhesión de un líquido se conoce como el trabajo de *cohesión*:

$$\widehat{W}_{coh} \equiv -\frac{(\Delta F)_{T,V}}{A} = 2\gamma_{LV} \quad (1.49)$$

Realmente ésta fue la base de la ecuación de Duprè 1.47 general:

$$-\frac{(\Delta F_{12})_{T,V}}{A} = -\left(\Delta \widehat{F}_{12}\right)_{T,V} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

aunque, originalmente en el trabajo de Duprè [79] aparecía un factor 2 delante de γ_{12} . Esta expresión se puede extender a la interacción entre dos materiales 1 y 2 inmersos en un tercer medio 3 que corresponde a la ec. 1.47:

$$-\frac{(\Delta F_{123})_{T,V}}{A} = -\left(\Delta \widehat{F}_{123}\right)_{T,V} = \gamma_{13} + \gamma_{23} - \gamma_{12}$$

La diferencia entre el trabajo de adhesión de un líquido a un sólido y su trabajo de cohesión es el *coeficiente de extensión* S_{SL} :

$$\begin{aligned} S_{SL} &\equiv \widehat{W}_{adh} - \widehat{W}_{coh} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \\ &= \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \end{aligned} \quad (1.50)$$

de manera que si $\widehat{W}_{adh} < \widehat{W}_{coh}$, el coeficiente de extensión es negativo y $\theta > 0$ luego el líquido no se extiende sobre el sustrato sino que forma gotas, y si $\widehat{W}_{adh} = \widehat{W}_{coh}$, el coeficiente de extensión es nulo y $\theta = 0$ ($\gamma_{LV} > 0$) luego el líquido se extiende espontáneamente sobre el sustrato para formar una película delgada. La situación $\widehat{W}_{adh} > \widehat{W}_{coh}$ corresponderá a una extensión continua donde no tendrá sentido aplicar la ecuación de Young en el coeficiente de extensión.

1.6.3 Ecuación de estado

Como ya se ha mencionado, muchos procesos de la vida cotidiana, tanto biológicos como industriales, tales como el mojado, el recubrimiento o la adhesión dependen de las propiedades superficiales de los sólidos involucrados por lo que el primer paso sea hallar la energía superficial de aquéllos.

A través de la ecuación de Young 1.46 se relaciona el ángulo de contacto con la energía superficial del sólido en contacto con el vapor saturado de líquido, la tensión interfacial de la interfaz sólido-líquido y la tensión superficial líquido-vapor, pero las únicas magnitudes que son accesibles experimentalmente son θ y γ_{LV} . Es necesaria una segunda ecuación que relacione las tres energías superficiales:

$$\gamma_{SL} = f(\gamma_{SV}, \gamma_{LV}) \quad (1.51)$$

A partir de las ecuaciones de Gibbs-Duhem para las tres interfaces 1.11 se deduce:

$$\begin{cases} \gamma_{SL} = \gamma_{SL}(T, \mu) \\ \gamma_{LV} = \gamma_{LV}(T, \mu) \\ \gamma_{SV} = \gamma_{SV}(T, \mu) \end{cases}$$

formando un sistema de tres ecuaciones con dos variables. Luego se demuestra la existencia de una ecuación de estado de la forma 1.51 aunque la Termodinámica no da idea sobre su forma analítica, de ahí que existan distintas ecuaciones de estado [12, 74, 188].

Teoría de London sobre fuerzas de dispersión

La energía potencial asociada a la interacción entre dos moléculas neutras y apolares a una distancia r , se puede determinar aplicando la teoría de perturbaciones de la Mecánica Cuántica, considerando la interacción puramente electrostática y teniendo en cuenta solamente los términos asociados a la interacción entre los dipolos instantáneos de cada molécula. Para el caso de moléculas idénticas i y hasta segundo orden de perturbaciones, la energía potencial de interacción viene dada por la siguiente serie infinita [132]:

$$\phi_{disp}^{ii}(r) = - \sum_{l_1, l_2=1}^{\infty} \frac{C_{l_1 l_2}^{ii}}{r^{2(l_1+l_2+1)}}$$

donde todas las constantes $C_{l_1 l_2}^{ii}$ son positivas. Cuando dichas moléculas (i_1 e i_2) forman parte de partículas coloidales basta con tomar el primer término en la anterior serie siendo la constante:

$$C_{11}^{ii} \equiv \frac{3e^4 \hbar^4}{2m_e^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \sum_{m, n \neq 0} \frac{f_{0m}^{(i_1)} f_{0n}^{(i_2)}}{E_{0m}^{(i_1)} E_{0n}^{(i_2)} (E_{0m}^{(i_1)} + E_{0n}^{(i_2)})} \quad (1.52)$$

donde $E_{0n} \equiv E_n - E_0$ es la energía de excitación del nivel fundamental al n -ésimo de la molécula, ϵ_0 la permitividad en el vacío y f_{0m} la fuerza de oscilador (un concepto cuántico que da idea de la intensidad de la banda de absorción). Como en la mayoría de sistemas de poca población electrónica se cumple que $f_{0m} \simeq n_e \delta_{m1}$ siendo n_e el número de electrones dentro de la molécula y $\delta_{\alpha\beta}$ la delta de Dirac, entonces el coeficiente 1.52 se reduce a:

$$C_{11}^{ii} \simeq \frac{3e^4 \hbar^4}{2m_e^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{n_e^{(i_1)} n_e^{(i_2)}}{E_{01}^{(i_1)} E_{01}^{(i_2)} (E_{01}^{(i_1)} + E_{01}^{(i_2)})}$$

Extrapolando al caso de moléculas distintas i y j aunque con parecido número de electrones:

$$C_{11}^{ij} \simeq 2 \frac{\sqrt{E_{01}^{(i)} E_{01}^{(j)}}}{E_{01}^{(i)} + E_{01}^{(j)}} \sqrt{C_{11}^{ii} C_{11}^{jj}} \quad (1.53)$$

A este tipo de fuerzas, London les llamó *fuerzas de dispersión* ya que $\phi_{disp}(r)$ está expresada en función de las mismas fuerzas de oscilador que aparecen en

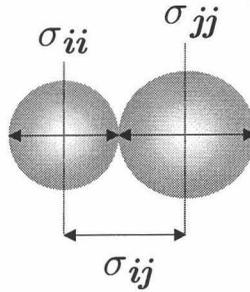


Figura 1.28: Máxima distancia de acercamiento entre moléculas impenetrables (*hard spheres*)

las ecuaciones de la dispersión de luz que relacionan frecuencia con longitud de onda. Al contrario de lo que se piensa, el nombre no proviene de las dispersiones coloidales. La confusión se origina por la fusión de la Mecánica Cuántica y la Termodinámica donde términos como por ejemplo *fase* poseen diferente significado.

La energía potencial resultante se puede reescribir, junto con la condición de impenetrabilidad de la materia (modelo de esferas rígidas), como:

$$\phi_{disp}^{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} +\infty & r_{ij} \leq \sigma_{ij} \\ -\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 & r_{ij} > \sigma_{ij} \end{cases}$$

donde σ_{ij} es la distancia de máximo acercamiento entre moléculas (véase fig. 1.28):

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \tag{1.54}$$

y $\epsilon_{ij} \equiv -\phi_{disp}^{ij}(\sigma_{ij})$, el parámetro de energía que da información de la interacción máxima. En el capítulo 3 se explica que realmente no existe contacto a modo de bolas de billar por lo que a la distancia σ_{ii} habrá que añadirle un factor ($\simeq 2\sigma_{ii}/5$) [140]. Identificando términos se deduce la siguiente relación entre coeficientes:

$$C_{11}^{ij} = \epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6$$

y sustituyendo las expresiones 1.54–1.53 se deduce la siguiente relación entre parámetros de energía:

$$\epsilon_{ij} = 2 \frac{\sqrt{E_{01}^{(i)} E_{01}^{(j)}}}{E_{01}^{(i)} + E_{01}^{(j)}} \left(\frac{2\sqrt{\frac{\sigma_{ii}}{\sigma_{jj}}}}{1 + \frac{\sigma_{ii}}{\sigma_{jj}}} \right)^6 \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$$

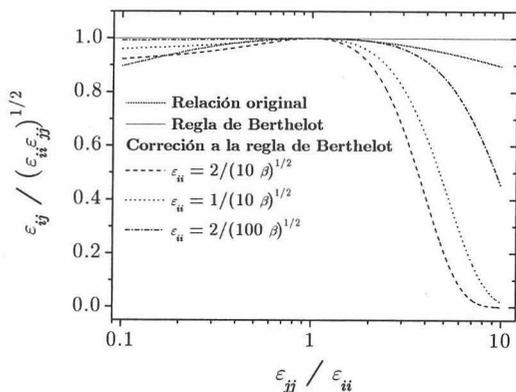


Figura 1.29: $\frac{\epsilon_{ij}}{\sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}} = K(\epsilon_{ii}, \epsilon_{jj})$ en función de $\frac{\epsilon_{jj}}{\epsilon_{ii}}$

mientras:

$$\frac{\sigma_{ii}}{\sigma_{jj}} = \sqrt{\frac{E_{01}^{(j)}}{E_{01}^{(i)}}} \left(\frac{\epsilon_{jj}}{\epsilon_{ii}}\right)^{\frac{1}{6}}$$

luego:

$$\epsilon_{ij} = 2 \frac{\frac{E_{01}^{(j)}}{E_{01}^{(i)}}}{1 + \frac{E_{01}^{(j)}}{E_{01}^{(i)}}} \frac{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}{\left(\frac{1}{2}\epsilon_{ii}^{\frac{1}{6}} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{E_{01}^{(j)}}{E_{01}^{(i)}}}\epsilon_{jj}^{\frac{1}{6}}\right)^6}$$

Si las energías de ionización varían relativamente poco de una molécula a otra entonces [297]:

$$\epsilon_{ij} \simeq \left[\frac{\sqrt{\epsilon_{ii}^{\frac{1}{6}}\epsilon_{jj}^{\frac{1}{6}}}}{\frac{1}{2}\left(\epsilon_{ii}^{\frac{1}{6}} + \epsilon_{jj}^{\frac{1}{6}}\right)} \right]^6 \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (1.55)$$

A partir de aquí se obtiene *la regla de Berthelot* para moléculas similares ($\epsilon_{ii} \simeq \epsilon_{jj}$) con la que se puede obtener el parámetro de energía potencial correspondiente al par $i-j$ a partir de la media geométrica de los parámetros de energía potencial de cada molécula:

$$\epsilon_{ij} \simeq \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (1.56)$$

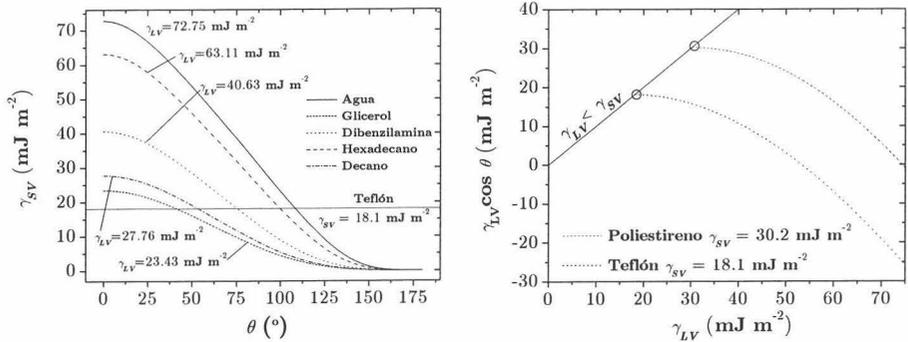


Figura 1.30: Energía superficial de sólidos en contacto con distintos líquidos según el ángulo de contacto y tensión de adhesión en función de la tensión superficial de distintos líquidos sobre un mismo sólido

Si las moléculas son distintas $\epsilon_{ij} \leq \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$ y se sobreestima la intensidad de la interacción $i - j$. Por ello cuando se tratan mezclas debe añadirse un término correctivo de tipo empírico:

$$\epsilon_{ij} = K (\epsilon_{ii}, \epsilon_{jj}) \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (1.57)$$

que sea coherente con el caso $\epsilon_{ii} = \epsilon_{jj}$, que decrezca en función de $|\epsilon_{ii} - \epsilon_{jj}|$ y que sea simétrico. Una opción es:

$$K (\epsilon_{ii}, \epsilon_{jj}) = \exp \left[-\frac{\beta}{4} (\epsilon_{ii} - \epsilon_{jj})^2 \right]$$

donde β es un parámetro empírico (cuyo significado físico vendrá dictado por el grado de fuerzas dispersivas en el medio). Este factor propuesto (fig. 1.29) funciona bien haciéndose casi nulo cuando una de las moléculas posee un parámetro de energía 5 veces mayor que la otra.

El uso de la regla modificada 1.57 se puede extender a magnitudes termodinámicas (macroscópicas) como el trabajo de adhesión:

$$\widehat{W}_{adh} = \sqrt{\widehat{W}_{coh}^S \widehat{W}_{coh}^L} e^{-\frac{\beta}{4} (\widehat{W}_{coh}^S - \widehat{W}_{coh}^L)^2} = 2\sqrt{\gamma_{LV}\gamma_{SV}} e^{-\beta(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2}$$

de manera que utilizando la ecuación de Young–Dupré 1.48 y operando se llega a la ecuación de estado de Neumann [188]:

$$\cos \theta = 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} \exp \left[-\beta(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2 \right] - 1 \quad (1.58)$$

El valor de $\beta = 0.0001247 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{mJ}} \right)^2$ se obtuvo ajustando los datos experimentales de distintos líquidos sobre distintos sólidos ($\gamma_{SV} \lesssim 100 \text{ mJ m}^{-2}$), en la

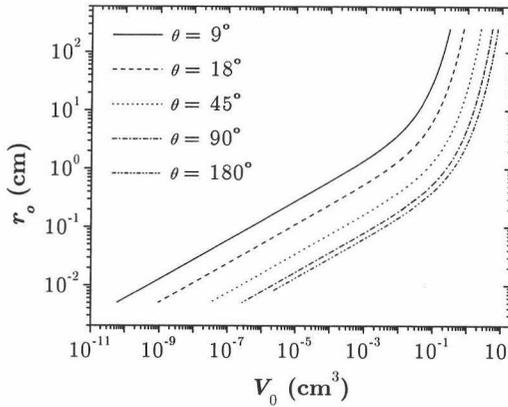


Figura 1.31: Dependencia del radio de curvatura en el ápice con el volumen de una gota sésil de agua: $l_o^{-2} = 13.45 \text{ cm}^{-2}$, sobre distintos sustratos

representación $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ [149] como se aprecia en la gráfica de la derecha de la fig. 1.30. En esta misma figura (gráfica izquierda) se representa la energía superficial de un hipotético sólido para el que uno de los líquidos mostrados forma un ángulo de contacto determinado.

1.6.4 Dependencia del ángulo de contacto con el tamaño

Según se aprecia de los sistemas de la tabla 1.2, el perfil real de una gota sésil con una tensión superficial γ dada dependerá del volumen V_0 y del radio de contacto sobre el sólido r_c (o de la altura h , o del ángulo de contacto θ). A partir de estos dos parámetros se deduce el radio de curvatura del ápice r_o (fig. 1.31) y a continuación se trunca el perfil teórico generado.

El ángulo de contacto viene impuesto por la ecuación de Young según

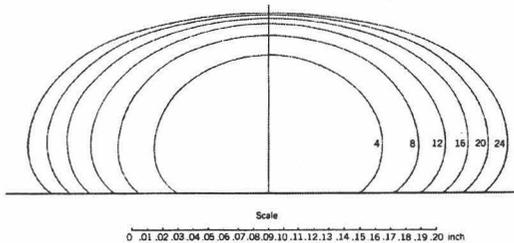


Figura 1.32: Perfil de seis gotas sésiles de mercurio de distinta masa, sobre una superficie de vidrio, según obtuvo Bashforth [13]. El ángulo de contacto fue de 140°

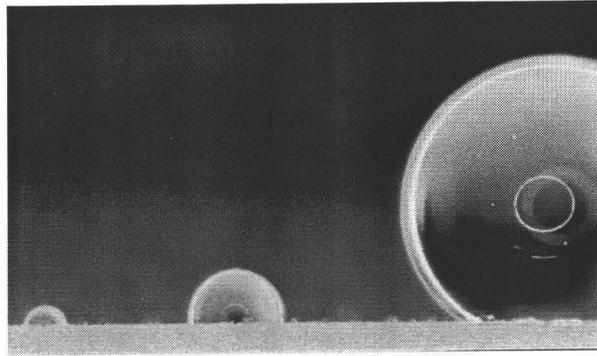


Figura 1.33: Variación del ángulo de contacto con el tamaño

el líquido y el sólido involucrados, considerándose así como una *condición de contorno* al perfil laplaciano asociado a V_0 y l_o , dada esta última por las condiciones físicas (g, T) y la naturaleza del líquido ($\gamma, \Delta\rho$). El sólido “obliga” a formar un ángulo de contacto determinado fijándose así el valor del radio de curvatura en el ápice y con éste el perfil final. De esta forma dos gotas de agua de distinto volumen sobre el mismo sólido, formarán el mismo ángulo de contacto, aunque tendrán distintos valores de r_o y con ellos distintos perfiles (véase fig. 1.32).

Pero en el laboratorio se encuentran situaciones como la de la fig. 1.33, donde se deduce que el ángulo de contacto no sólo depende de las tensiones interfaciales, sino que también depende del *volumen de la gota*. Este fenómeno está relacionado con la tensión lineal que aparece en la condición de equilibrio mecánico para líneas fronteras*, como se muestra en la ecuación B.2, de la misma forma que aparece la tensión interfacial en la ecuación de Young–Laplace para superficies divisoras. La dependencia de θ con el tamaño viene dada de forma implícita con la *ecuación general de Young* B.21b escrita como:

$$\cos \theta = \cos \theta_\infty - \frac{\sigma_{SLV}}{\gamma_{LV}} \frac{1}{r_c} \quad (1.59)$$

donde σ_{SLV} es la tensión lineal a lo largo de la línea de las tres fases y θ_∞ el ángulo de contacto en el límite $\frac{\sigma_{SLV}}{r_c} \rightarrow 0$:

$$\theta_\infty \equiv \arccos \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

El valor teórico de la tensión lineal es $10^{-12} - 10^{-10} \text{ J m}^{-1}$ aunque experimentalmente nunca se ha obtenido por debajo de 10^{-7} J m^{-1} debido a

*Líneas de tres fases

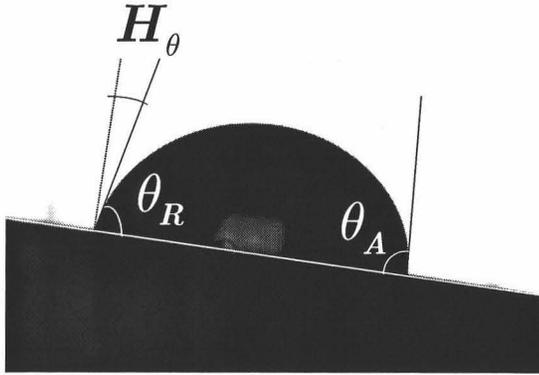


Figura 1.34: Gota sésil de agua sobre una lámina de betún inclinada

lo difícil que es medir verdaderos ángulos de equilibrio (*ángulo de Young*) incluso sobre superficies ideales. El estudio de la dependencia $\cos \theta - \frac{1}{r_c}$ es útil para dar noción de la idealidad de la superficie sólida.

1.6.5 Histéresis en el ángulo de contacto

La forma de una gota de líquido o de una burbuja de gas colocada en o contra una superficie sólida, está controlada por la *energía libre superficial* de las tres interfaces y por la *topografía* del sólido. Aunque el ángulo de contacto de equilibrio depende únicamente de la tensiones interfaciales según la ecuación 1.46, en la práctica se obtiene un intervalo de ángulos, para un sistema dado (y volumen constante), con los que se reproduce un menisco mecánicamente estable. A los extremos de dicho intervalo se les denomina *ángulo de avance* θ_A (máximo) y *ángulo de retroceso* θ_R (mínimo) y a su diferencia *histéresis del ángulo de contacto* H_θ . Esos valores extremos se observan al avanzar* y a continuación, retroceder una gota sobre una superficie sólida (véase fig. 1.34); dando lugar a un proceso termodinámico irreversible. Realmente este fenómeno de histéresis es una manifestación directa de un efecto mucho más importante: la histéresis en la energía de adhesión de dos fases, donde una de las cuales suele ser sólida. La existencia de histéresis e irreversibilidad implica que el sistema se encuentra atrapado en un estado metaestable. Para el caso del ángulo de contacto, la histéresis se puede explicar por la ausencia de equilibrio mecánico, equilibrio químico o una combinación de éstos además de la falta de equilibrio térmico.

Hasta el momento se ha denotado con θ al ángulo de contacto *de Young*

*La fase líquida aumenta su área de contacto con la fase sólida

que representa el ángulo de equilibrio, luego es el que tiene significado termodinámico. Si aparecen efectos de heterogeneidades y rugosidades en el sólido entonces tendrá más sentido definir un ángulo de contacto local $\theta(x, y)$ denotando como θ_Y al ángulo de contacto de Young. Como experimentalmente es difícil acceder al ángulo de contacto local, debe definirse un promediado espacial. Considerando un sólido heterogéneo y rugoso, la energía libre del sistema gota sésil–sustrato en un punto (x, y) es un funcional $F[h(C), z(C)]$ que dependerá de la altura de la interfaz $h(C)$ y de la altura del sustrato $z(C)$ para un contorno determinado C que pase por dicho punto y que minimice dicho funcional. Teniendo en cuenta esto, el promedio espacial del coseno del ángulo de contacto vendrá expresado por [263]:

$$\langle \cos \theta \rangle_{xy} = \frac{\int \int_{A_z} dx dy \sum_{C(x,y)} \cos [\theta(x, y; C)] e^{-\frac{F(h(C), z(C))}{kT}}}{\int \int_{A_z} dx dy \sum_{C(x,y)} e^{-\frac{F(h(C), z(C))}{kT}}} \quad (1.60)$$

Si se supone que el ángulo de contacto no depende de la forma de la gota:

$$\cos [\theta(x, y; C)] \simeq \cos [\theta(x, y)] \quad (1.61)$$

y que las heterogeneidades y/o rugosidades son uniformes, es decir la probabilidad de que la línea de contacto pase por (x, y) es independiente del punto entonces:

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle_{xy} &\simeq \int \int_{A_z} dx dy \cos [\theta(x, y)] \frac{\sum_{C(x,y)} e^{-\frac{F(h(C), z(C))}{kT}}}{\int \int_{A_z} dx dy \sum_{C(x,y)} e^{-\frac{F(h(C), z(C))}{kT}}} \\ &\simeq \frac{\int \int_{A_z} dx dy \cos [\theta(x, y)]}{A_z} \end{aligned}$$

de manera que se define un ángulo efectivo como (véase la sec. F.2):

$$\theta_{ef} \equiv \arccos \langle \cos \theta \rangle_{xy} \quad (1.62)$$

Otra alternativa más práctica es el promedio a lo largo de la proyección horizontal de la línea de contacto C [263], C_z :

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{L_z} \oint_{C_z} \cos [\theta(s)] ds \quad (1.63)$$

En la sec. B.1.1 se le ha dado carácter vectorial a todas las tensiones interfaciales para deducir la ecuación general de Young, pero esto no es estrictamente correcto cuando están presentes fases sólidas. Realmente, la

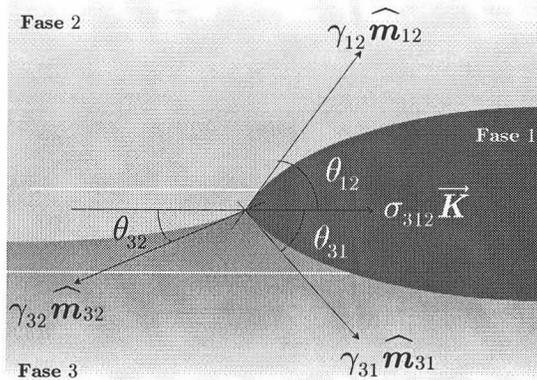


Figura 1.35: Línea de contacto entre tres fases no sólidas, mostrando el equilibrio de fuerzas correspondiente

ecuación 1.59 es un caso extremo de la *relación cuadrilateral de Neumann* [42]:

$$\gamma_{32}\hat{m}_{32} + \gamma_{31}\hat{m}_{31} + \gamma_{12}\hat{m}_{12} + \sigma_{312}\vec{K} = 0 \quad (1.64)$$

a lo largo de la línea de contacto entre tres fases fluidas inmiscibles (dos líquidas como mínimo) 1 – 2 – 3 (véase fig. 1.35). Según la definición B.1, $\hat{m}_{ij} \equiv \hat{N}_{ij} \times \hat{\tau}$ donde \hat{N}_{ij} y $\hat{\tau}$ representan el versor normal a la interfaz ij y el versor tangente a la línea de contacto respectivamente; mientras que \vec{K} es el vector curvatura asociado a la curva espacial que describe la línea de tres fases (véase sec. A.1.1). A partir de la descomposición A.12, en \vec{K} están incluidos los efectos de curvatura normal y geodésica. Las ecuaciones escalares de la relación 1.64 son:

$$\begin{cases} \gamma_{12} \cos \theta_{12} = \gamma_{32} \cos \theta_{32} - \gamma_{31} \cos \theta_{31} - \sigma_{312} \kappa \\ \gamma_{12} \sin \theta_{12} = \gamma_{31} \sin \theta_{31} + \gamma_{32} \sin \theta_{32} \end{cases}$$

El análisis de la ecuación 1.64 va más allá de una mera generalización de la ecuación de Young. Si se hiciera el paso al límite $\theta_{31} = \theta_{32} \rightarrow 0$ entonces se tendría el caso descrito en la fig. 1.25 pero ¡ $\gamma_{12} \sin \theta_{12} = 0!$. El concepto de *sólido rígido* es ideal al tratarse de un modelo pero en la práctica se considera rígido aquél sólido con un tiempo característico de deformación mucho mayor que el tiempo de medida. Como ejemplo, dada la viscoelasticidad del betún, la línea de tres fases en un experimento de gota sésil se deforma para compensar los enormes esfuerzos verticales que la gota ejerce sobre la lámina después de un tiempo notable (véase fig. 1.36). Éste no es más que el fenómeno asociado a la histéresis mecánica que la mayoría de superficies reales manifiestan pero acelerado ya que un sólido rígido tardaría *billones*

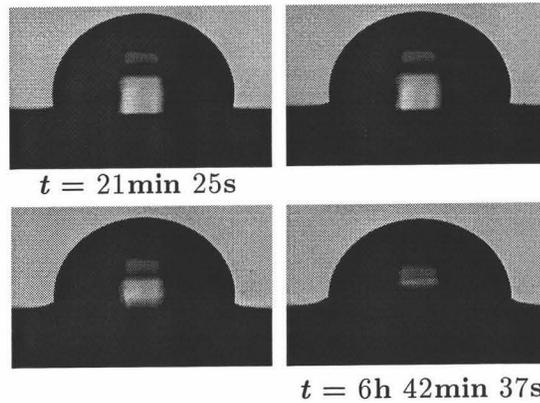


Figura 1.36: Deformación de una lámina de betún tras depositar una gota de agua

de años en adoptar tal configuración (en la situación hipotética de que la gota no se evaporara).

La ecuación local de Young $((x, y) \in C)$ para una gota sésil posada sobre una superficie rugosa y químicamente heterogénea, $z(x, y)$, se puede deducir [263] a partir de la generalización de 1.64 con $\theta_{32} = -\theta_{31}$, $\theta = \theta_{12} + \theta_{31}$ y proyectando los distintos vectores sobre $\hat{m}_{31} = -\hat{m}_{32}$:

$$\gamma_{LV} \cos \theta(x, y) = \gamma_{SV}(x, y) - \gamma_{SL}(x, y) + \hat{m} \cdot \nabla \sigma_{SLV} - \sigma_{SLV}(x, y) \kappa_g(x, y) \quad (1.65)$$

donde $\hat{m} = \hat{m}_{31} = \hat{N}_c \times \hat{r}$ es el versor tangente a la superficie y ortogonal a la línea de contacto C . Debe notarse que en la ecuación anterior aparece la curvatura geodésica de C ($\kappa_g = \vec{K} \cdot \hat{m} = \kappa \cos \theta_{31}$) debido al carácter tridimensional de la línea de tres fases. En el caso de superficies exclusivamente heterogéneas entonces $\kappa_g = \kappa$ y la línea de contacto sería una curva plana de curvatura (ec. A.32):

$$\kappa(x) = \frac{\ddot{y}(x)}{\left(1 + [\dot{y}(x)]^2\right)^{\frac{3}{2}}}, \quad x \in C$$

mientras que para el caso de superficies exclusivamente rugosas:

$$\gamma_{LV} \cos \theta(x, y) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \sigma_{SLV} \kappa_g(x, y)$$

A continuación se exponen algunos modelos de superficies donde se supondrá

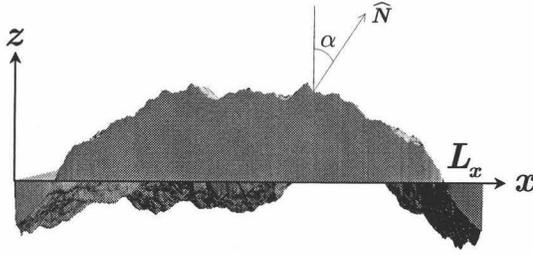


Figura 1.37: Detalle de un perfil rugoso y definición del ángulo de rugosidad α

que la heterogeneidad y la rugosidad siguen la misma simetría. En el caso de superficies que guarden simetría axial geométrica, $z(r)$, como químicamente; la proyección de la línea de tres fases será una circunferencia de radio r_c con una curvatura geodésica igual a:

$$\kappa_g(r_c) = \frac{1}{r_c} \cos \theta_{31} = \frac{1}{r_c \sqrt{1 + \left. \frac{dz}{dr} \right|_{r_c}}}$$

Y la ecuación 1.65 se transformará en:

$$\gamma_{LV} \cos \theta(r_c) = \gamma_{SV}(r_c) - \gamma_{SL}(r_c) + \left(\left. \frac{d\sigma_{SLV}}{dr} \right|_{r_c} - \frac{\sigma_{SLV}(r_c)}{r_c} \right) \frac{1}{\sqrt{1 + \left. \frac{dz}{dr} \right|_{r_c}}}$$

Otra opción son las superficies invariantes ante translaciones en la dirección de y , es decir, $z(x)$ para las que la línea de contacto estará formada por las rectas ($\kappa_g = 0$) paralelas $\pm x_c$. Con ello la ecuación de Young local será:

$$\gamma_{LV} \cos \theta(x_c) = \gamma_{SV}(x_c) - \gamma_{SL}(x_c) + \frac{1}{\sqrt{1 + \left. \frac{dz}{dx} \right|_{x_c}}} \left. \frac{d\sigma_{SLV}}{dx} \right|_{x_c}$$

Finalmente, el modelo más simple es el de superficies lisas y homogéneas ($z = 0$) para las que:

$$\begin{cases} \gamma_{SL}(x, y) = \gamma_{SL} \\ \gamma_{SV}(x, y) = \gamma_{SV} \\ \sigma_{SLV}(x, y) = \sigma_{SLV} \\ \kappa(x) = \frac{1}{r_c} \end{cases}$$

llegando a la ecuación 1.59.

Tras las suposiciones iniciales para definir el promedio espacial del coseno del ángulo de contacto, se deduce que el promedio del término lineal:

$$\begin{aligned} \langle \hat{m} \cdot \nabla \sigma_{SLV} \rangle_{xy} &= \frac{1}{A_z} \int \int_{A_z} dx dy \left(\hat{N}_c \times \hat{\tau} \right) \cdot \nabla \sigma_{SLV} \\ &= \frac{1}{A_z} \int_{A_z} (\hat{\tau} \times \nabla \sigma_{SLV}) \cdot d\vec{A} \\ &= \frac{1}{A_z} \int_V \nabla \cdot (\hat{\tau} \times \nabla \sigma_{SLV}) dV \\ &= 0 \end{aligned}$$

se anula por el teorema de Gauss.

Rugosidad

Con idea de cuantificar la rugosidad media de una superficie *no plana* existen distintos parámetros. El más simple consistiría en la razón entre el volumen ocupado por la superficie rugosa $z = z_0 s(x, y)^*$ respecto el área proyectada en el plano horizontal:

$$\frac{V}{A_z} = z_0 \langle s \rangle_{xy}$$

es decir, la altura media (bidimensional) de dicha superficie. Pero este parámetro no es adecuado ya que podría darse el caso $\langle s \rangle_{xy} = 0$ sin ser plana la superficie. Otros parámetros típicos son la altura media absoluta $z_0 \langle |s| \rangle_{xy}$ o el promedio cuadrático $z_0 \langle s^2 \rangle_{xy}^{1/2}$. En la práctica se elige como plano de referencia, aquél que secciona la superficie de manera que el volumen encerrado por ésta sea nulo: $\langle s \rangle_{xy} = 0$.

El promediado bidimensional $\langle \cdot \rangle_{xy}$ es bastante complejo sustituyéndose por un promediado unidimensional a lo largo de una serie de direcciones principales de la superficie que la caractericen. Ésta es la base de la perfilometría donde se cuantifica la rugosidad de una superficie mediante perfiles *lineales* de rugosidad. En la perfilometría, se toma como referencia aquella línea que divide el perfil en dos partes de igual área de manera que si la línea del perfil viene dada por la función $z_0 s(x, y = cte)$ siendo x un punto de la línea central de longitud L_x (fig. 1.37) entonces la rugosidad se cuantifica con la altura media absoluta $z_0 \langle |s| \rangle$.

Wenzel fue el primer autor en discutir la influencia de la rugosidad superficial sobre el ángulo de contacto [297], introduciendo un factor de rugosidad,

*Ésta será la notación que se va a seguir en esta sección. Los valores extremos serán $\pm z_0$

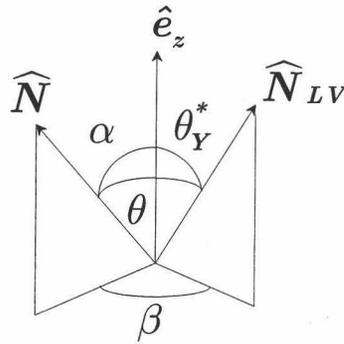


Figura 1.38: Definición de los distintos ángulos involucrados en el mojado de una superficie rugosa

r_W que guarda toda la información de la topografía de una superficie. Este factor se define como el cociente entre el área real (ec. A.8) y la proyección de la misma sobre el plano horizontal:

$$r_W \equiv \frac{A}{A_z} = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} dx \int_0^{L_y} dy \sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2} \quad (1.66)$$

Cuando la superficie sólida no es lisa, aparecen nuevos ángulos a lo largo de la línea de contacto según se aprecia en la fig. 1.38:

- El ángulo de contacto *aparente* o macroscópico, θ_Y^* , formado por el vector normal a la interfaz líquido–vapor y la vertical.
- El ángulo de *rugosidad*, α , formado por el vector normal a la superficie y la vertical. A través de este ángulo y la definición 1.66 se interpreta físicamente r_W como:

$$r_W = \langle \sec \alpha \rangle_{xy} \quad (1.67)$$

es decir, el promedio, a lo largo de toda la superficie, de la secante del ángulo de rugosidad. Otra interpretación alternativa es considerar r_W como el promedio de la razón entre la curvatura y la curvatura geodésica de la línea de contacto.

- El ángulo de *desviación axial*, β , formado por las proyecciones sobre el plano horizontal de los vectores normales mencionados. Un valor no nulo de este ángulo demuestra que los vectores normales y el vector \hat{e}_z no son coplanarios:

$$\hat{e}_z \cdot (\hat{N} \times \hat{N}_{LV}) \propto \sin \beta$$

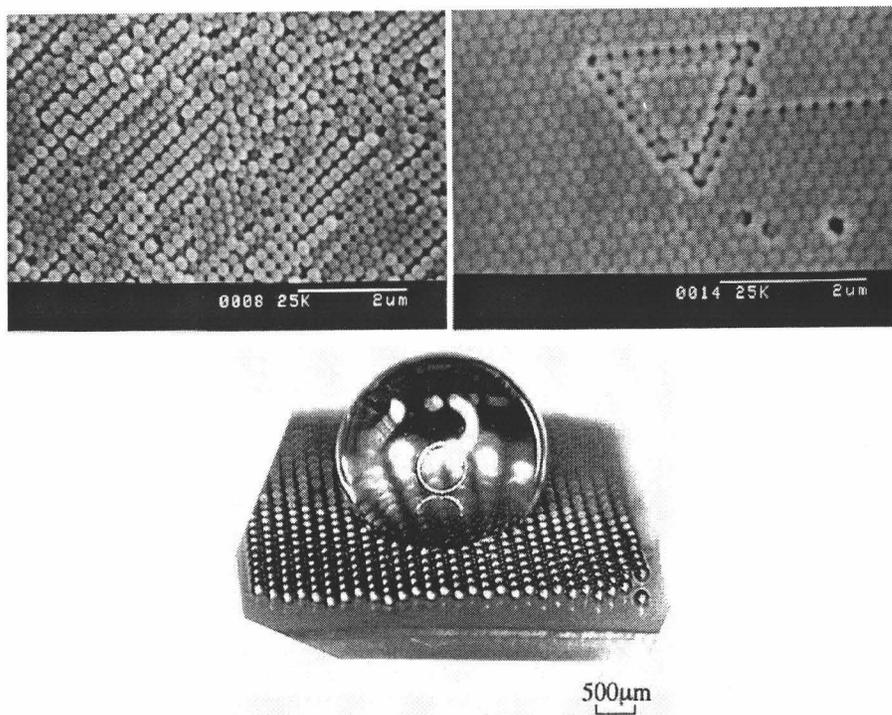


Figura 1.39: Distintas formas de reproducir un empaquetamiento elipsoidal: mediante esferas de látex comprimidas y bolas de acero. Las dos primeras microfotografías pertenecen a la publicación [229] por gentileza de Antonio Martín Rodríguez *et al.*

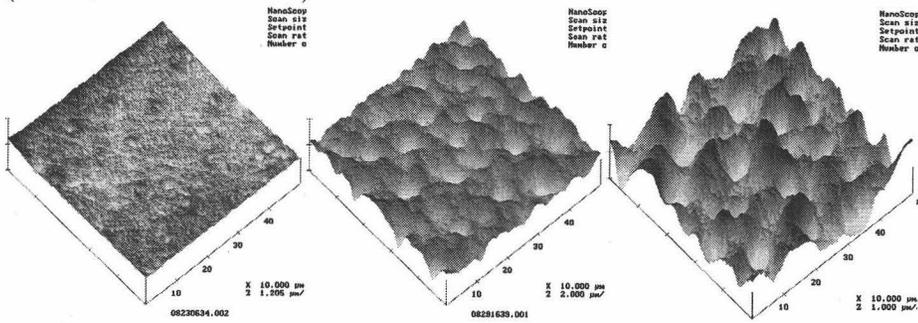
- Y finalmente, el ángulo de contacto *real*, θ , definido como el ángulo formado por los versores normales a la superficie y a la gota en un punto de la línea de contacto. Éste depende de los anteriores según la expresión:

$$\cos \theta = \cos (\theta_Y^* - \alpha) \cos^2 \frac{\beta}{2} + \cos (\theta_Y^* + \alpha) \sin^2 \frac{\beta}{2} \quad (1.68)$$

El ángulo de contacto real puede o no coincidir con el ángulo *intrínseco* o de *equilibrio* θ_Y [172], que dependerá de la tensiones interfaciales, de la tensión lineal y del radio de contacto (o volumen) según la ecuación 1.59, aunque el ángulo físicamente accesible es el *aparente* θ_Y^* . El tratamiento de Wenzel, predice una clara influencia de la rugosidad sobre el ángulo de contacto. Dicho tratamiento considera la existencia de barreras de energía en el movimiento de la línea de contacto de la gota con la superficie debido a la rugosidad superficial produciendo la histéresis del ángulo de contacto.

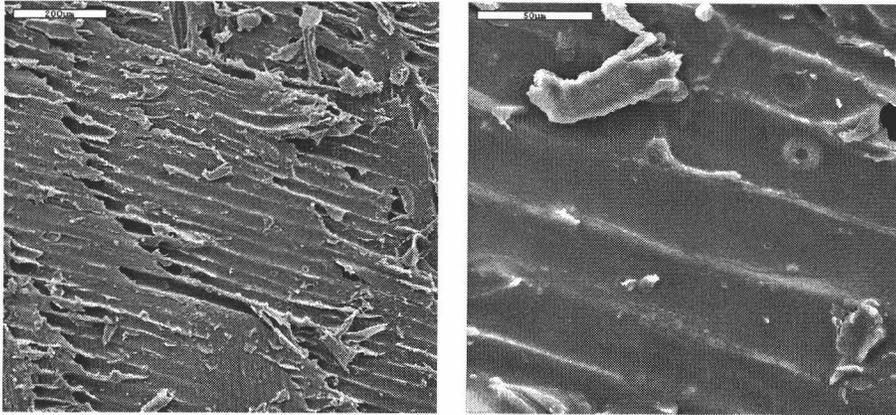
Tratamiento químico sobre dentina ultrapulida

(Microscopía de Fuerzas Atómicas)



Virutas de madera a distintas escalas

(Microscopía SEM)



Pieza cortada de titanio mediante torno

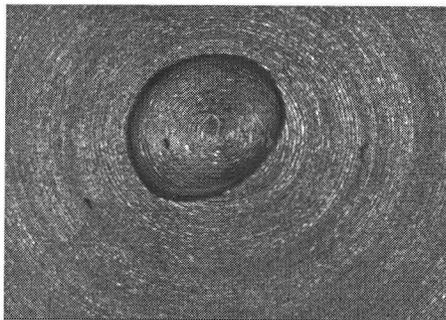
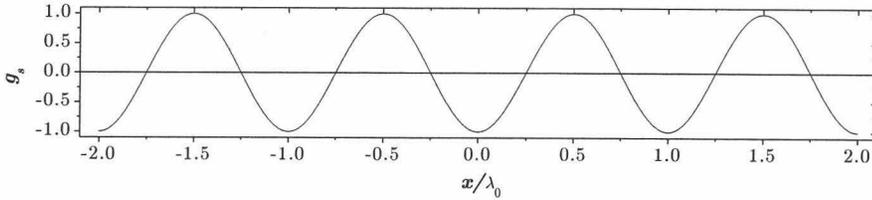
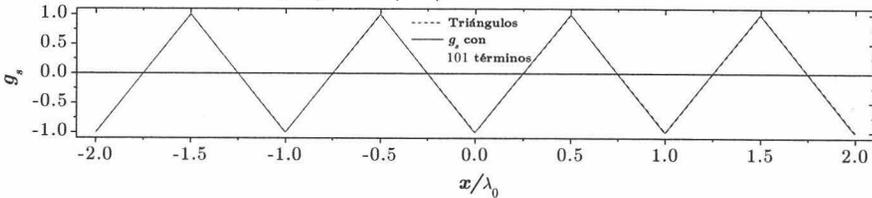


Figura 1.40: Geometrías de superficies reales. Las imágenes de dentina, de madera y titanio son por cortesía de Juan Ignacio Rosales, Patricia Rosales y Conrado Aparicio, respectivamente

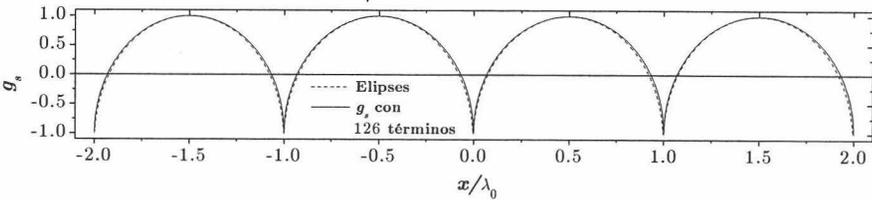
Patrón senoidal: $g_s^{(0)}\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) = -\cos\frac{2\pi x}{\lambda_0}$



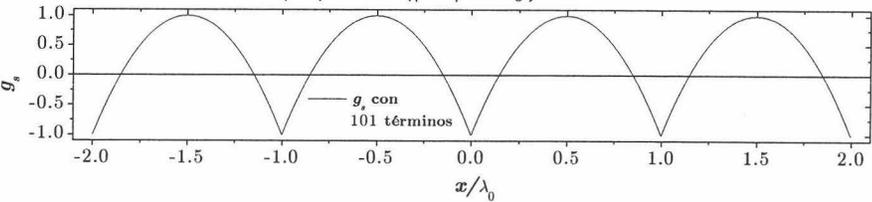
Patrón triangular: $g_s^{(0)}\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) = 4\left|\frac{x}{\lambda_0}\right| - 1$



Patrón elíptico: $g_s^{(0)}\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) = 4\sqrt{\left|\frac{x}{\lambda_0}\right| - \frac{x^2}{\lambda_0^2}} - 1$



Patrón parabólico: $g_s^{(0)}\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) = 8\left(\left|\frac{x}{\lambda_0}\right| - \frac{x^2}{\lambda_0^2}\right) - 1$



Patrón genérico: $g_s^{(0)}\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) = 2^{1+2\nu}\left|\frac{x}{\lambda_0}\right|^\nu\left(1 - \left|\frac{x}{\lambda_0}\right|\right)^\nu - 1$

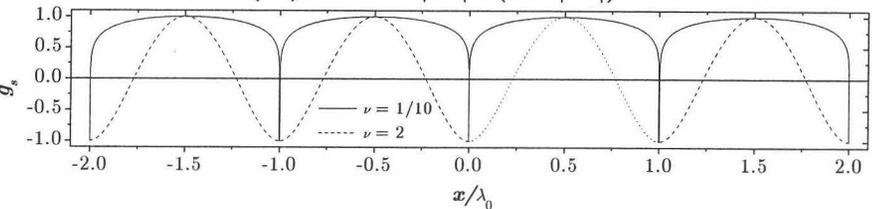
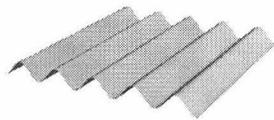


Figura 1.42: Curvas generatrices exactas y aproximadas por sus desarrollos en serie de Fourier

Modelos de superficies rugosas con geometría definida



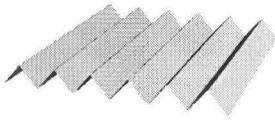
Superficie senoidal 1D



Superficie senoidal 2D



Superficie senoidal axial



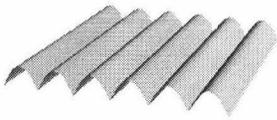
Superficie triangular 1D



Superficie triangular 2D



Superficie triangular axial



Superficie parabólica 1D

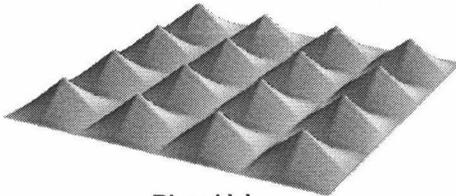


Superficie parabólica 2D

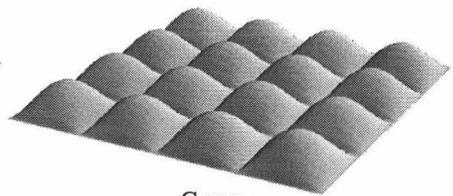


Superficie parabólica axial

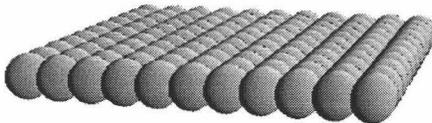
Modelos de empaquetamiento



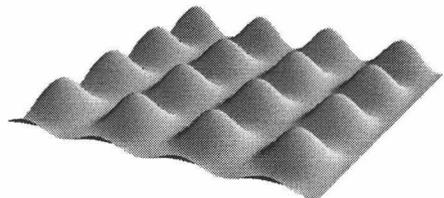
Piramidal



Curvo



Elipsoidal



Senoidal

Modos de empaquetamiento discreto

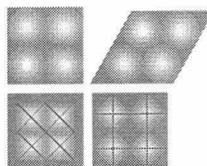


Figura 1.43: Modelos de superficies rugosas. Los modos de empaquetamiento más comunes son los mostrados en el esquema inferior

Superficie	$s(x, y)$
1D	$g_s\left(\frac{x}{\lambda_0}\right)$
Axial	$g_s\left(\frac{1}{\lambda_0}\sqrt{x^2 + y^2}\right)$
2D	$g_s\left(\frac{x}{\lambda_0}\right)g_s\left(\frac{y}{\lambda_0}\right)$
Empaquetada	$\frac{1}{2}\left(g_s\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) + 1\right)\left(g_s\left(\frac{y}{\lambda_0}\right) + 1\right)$

Tabla 1.4: Generación de superficies con distintas geometrías

derivada continua:

$$g_s\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) = \begin{cases} g_s^{(0)}\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) & ,, \quad \left|\frac{x}{\lambda_0}\right| \leq \frac{1}{2} \\ g_s\left(\frac{x}{\lambda_0} - 1\right) & ,, \quad \left|\frac{x}{\lambda_0}\right| > \frac{1}{2} \end{cases}$$

por este motivo se utilizan los desarrollos en serie de Fourier de aquellos patrones que disponen de puntos angulosos. Otra condición a imponer es la homogeneidad de grado 1 sobre la superficie generada ya que si se dilatan o contraen las dimensiones x e y entonces la superficie deberá sufrir idéntica variación. Pero esta condición es difícil de cumplir. En principio los patrones básicos y más simples son el senoidal, el triangular, el elíptico y el parabólico (véase fig. 1.42) que combinándolos según la tabla 1.4 reproducen las superficies que aparecen en la fig. 1.43. En realidad los patrones elíptico y parabólico corresponden al patrón genérico para los casos $\nu = \frac{1}{2}$ y $\nu = 1$ respectivamente mientras que el senoidal es el caso $\nu = 2.37$ ($\varepsilon \leq 0.015$).

Desde el punto de vista teórico, el factor de rugosidad dependerá de la razón $\frac{z_0}{\lambda_0}$ (véase tabla 1.5) ya que las situaciones extremas correspondientes a $z_0 \rightarrow 0$ y $\lambda_0 \rightarrow \infty$ son equivalentes:

$$\lim_{\frac{z_0}{\lambda_0} \rightarrow 0} \theta_Y^* = \theta_Y$$

según se deduce de la ec. 1.69. La tabla 1.5 y las fig. 1.44 muestran los factores de rugosidad teóricos de las configuraciones posibles de los distintos patrones. La superficie elipsoidal tendrá más sentido en su forma achatada ($4z_0 < \lambda_0$) debido a la inevitable compresión durante su fabricación, aunque su factor de rugosidad es igualmente válido para la forma alargada ya que $\operatorname{arcsenh}(ix) = \operatorname{arcsen} x$ y la función \mathbb{E} está definida en el espacio complejo.

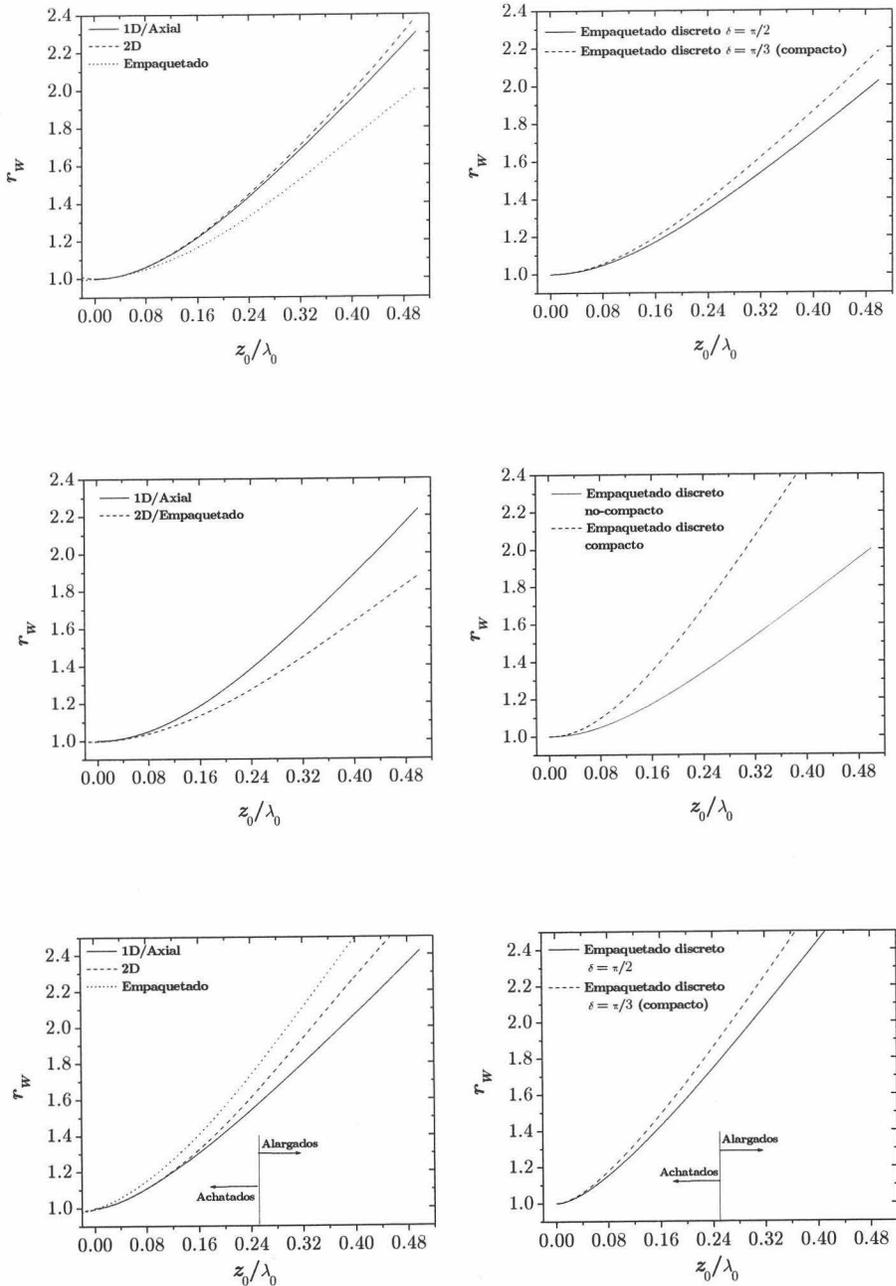


Figura 1.44: Factores de rugosidad de las distintas configuraciones generadas con los patrones senoidal, triangular, elíptico y parabólico

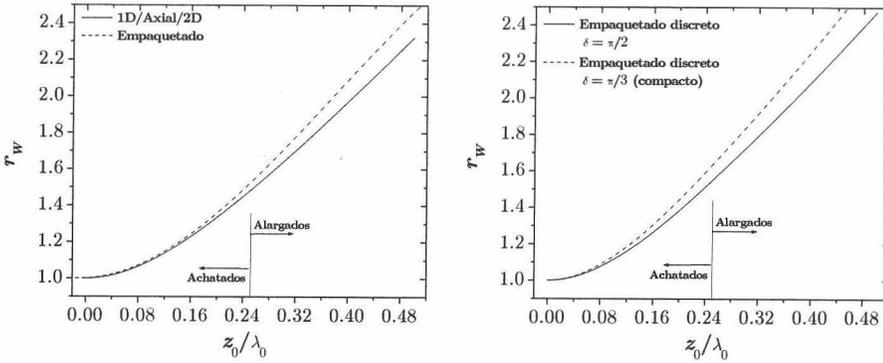


Figura 1.45: Continuación de la fig. 1.44

Patrón	r_W 1D/Axial
Elíptico	$\mathbb{E} \left(\sqrt{1 - \left(\frac{4z_0}{\lambda_0} \right)^2} \right)$
Senoidal	$\frac{2}{\pi} \mathbb{E} \left(2\pi i \frac{z_0}{\lambda_0} \right)$
Triangular	$\sqrt{1 + \left(\frac{4z_0}{\lambda_0} \right)^2}$
Parabólico	$\frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{8z_0}{\lambda_0} \right)^2} + \frac{\lambda_0}{8z_0} \operatorname{arcsenh} \frac{8z_0}{\lambda_0} \right)$
r_W Empaquetado Discreto	
Elíptico	$1 + \frac{\pi}{4 \operatorname{sen} \delta} \frac{\frac{4z_0}{\lambda_0}}{\sqrt{\left(\frac{\lambda_0}{4z_0} \right)^2 - 1}} \operatorname{arcsenh} \sqrt{\left(\frac{\lambda_0}{4z_0} \right)^2 - 1}$
Senoidal	$1 - \frac{\pi}{4 \operatorname{sen} \delta} + \frac{1}{2 \operatorname{sen} \delta} \mathbb{E} \left(2\pi i \frac{z_0}{\lambda_0} \right)$
Triangular	Compacto $\sqrt{1 + 2 \left(\frac{4z_0}{\lambda_0} \right)^2}$
	No Compacto $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + 2 \left(\frac{4z_0}{\lambda_0} \right)^2}$
Parabólico	$1 - \frac{\pi}{4 \operatorname{sen} \delta} + \frac{\pi}{6 \operatorname{sen} \delta} \left(\frac{\lambda_0}{8z_0} \right)^2 \left(\left[1 + \left(\frac{8z_0}{\lambda_0} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} - 1 \right)$

Tabla 1.5: Factor de rugosidad teórico para distintas geometrías. El ángulo δ representa el ángulo entre las aristas de la celda de empaquetamiento discreto. La función $\mathbb{E}(k)$ representa la integral elíptica completa de segunda especie: $\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \varphi} d\varphi$

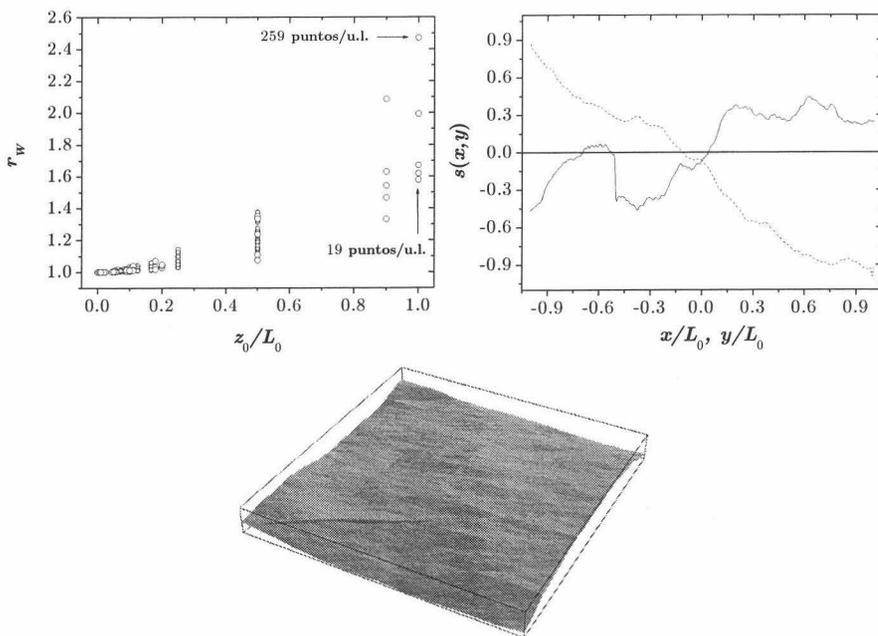


Figura 1.46: Factor de rugosidad, perfiles ortogonales y representación tridimensional de una superficie browniana [170]

Aquellas superficies con simetría de traslación (p.e. madera [142, 283]), simetría axial (p.e. titanio), tipo monte–valle (p.e. dentina [153]) o los empaquetamientos (véase fig. 1.43) pueden contrastarse experimentalmente variando el patrón de simetría (es decir g_s). Pero ¿qué ocurre con aquellas superficies que son anisótropas “por doquier” como por ejemplo los minerales?. Cuando se pretende modelar superficies que no siguen geometría alguna, en ese caso la *superficie browniana* (véase la sec. F.1) puede simular desde un paisaje montañoso hasta una superficie microrrugosa por la propia naturaleza fractal de este tipo de superficies. En la fig. 1.46 se representa el factor de rugosidad de superficies brownianas generadas con distinta densidad de puntos por unidad de longitud en el plano (L_0): desde 19 puntos/u.l. hasta 259 puntos/u.l. y a su vez, para cada densidad lineal de puntos, con diferentes razones $\frac{z_0}{L_0}$ de manera que cada punto está asociado a una superficie nueva. Por el propio origen aleatorio de la superficie se aprecia un intervalo de rugosidades para una misma razón $\frac{z_0}{L_0}$ cuyo ancho aumenta con ésta del mismo modo que según aumenta el número de puntos por unidad de longitud, más escarpada es la superficie y más rugosa. Este modelo, por su propia naturaleza, requiere un tratamiento estadístico.

Existen distintas metodologías [172, 210] para la determinación del án-

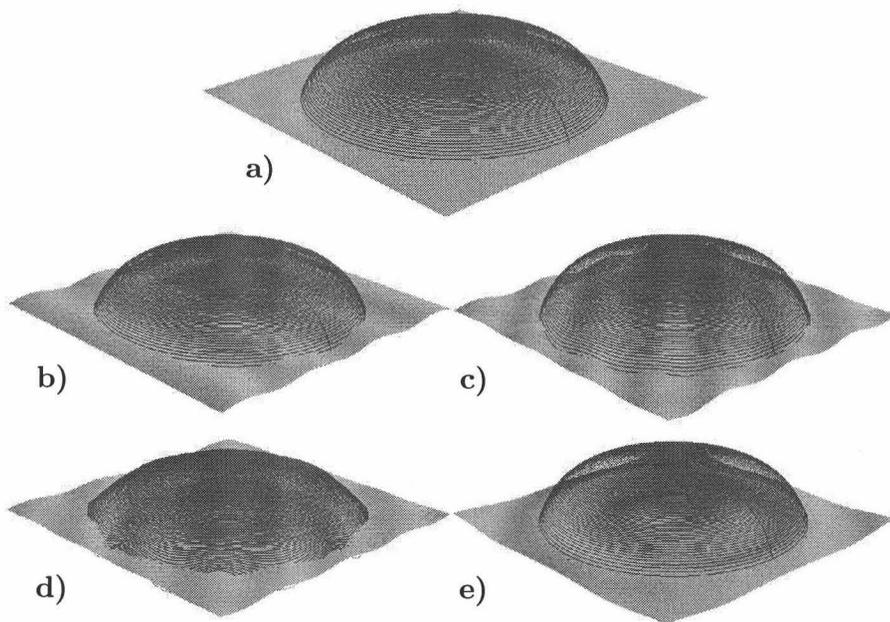


Figura 1.47: Aplicación de la técnica NADSA-D a una gota sésil de agua: ($V_0 = 1 \text{ cm}^3$, $\bar{r}_c = 1.54879 \text{ cm}$) sobre una superficie con distintas geometrías: a) lisa, b) senoidal 1D con contorno elíptico, c) senoidal 2D, d) senoidal 2D con contorno elíptico y e) senoidal axial. $z_0 = 46.4 \mu\text{m}$ $\lambda_0 = 4.64 \text{ mm}$

gulo de contacto local tanto aparente como real. Pero cualquiera de ellas necesita conocer *a priori* la superficie mediante microscopía de fuerzas atómicas [115] o de barrido electrónico apoyándose en medidas de perfilometría. Como ejemplo, en la fig. 1.47 se muestran las interfaces generadas aplicando la técnica descrita en la sec. C.6.

Heterogeneidad

La condición de homogeneidad para una superficie se satisface según la escala [69] (véase fig. 1.48). Del mismo modo que para la rugosidad, una superficie se considera no homogénea cuando sus inherentes heterogeneidades se manifiestan a escala microscópica cuando se utilizan gotas sésiles típicas (y no microgotas). La heterogeneidad es más fácil de modelar [158, 76] que la rugosidad, así supóngase una superficie lisa y heterogénea que dispone de n fracciones por área, f_i , de diferentes sólidos homogéneos. Promediando el coseno del ángulo de contacto local mediante la ecuación 1.65 se obtiene la

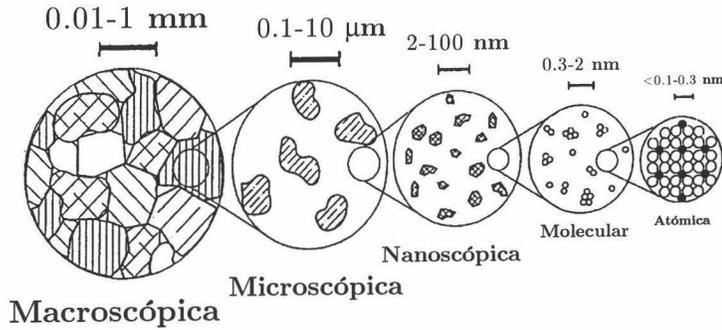


Figura 1.48: Heterogeneidades a distintas escalas. Ilustración de Drelich [69]

ecuación de Cassie [38]:

$$\cos \theta_{ef} = \langle \cos \theta \rangle_{xy} = \sum_{i=1}^n f_i \left(\cos \theta_{Y,i}^{\infty} - \frac{\sigma_{S_iLV}}{\gamma_{LV}} \frac{1}{r_{ci}} \right) \quad (1.70)$$

donde el promedio integral pasa a ser discreto.

La porosidad puede tratarse como un tipo de heterogeneidad extrema, donde los poros corresponderían a un material homogéneo con una energía superficial suficientemente elevada como para que cualquier líquido forme un ángulo de contacto igual a π (véase fig. 1.49). Aplicando este modelo a la ecuación 1.70 se obtiene la *ecuación de Cassie–Baxter* [38]:

$$\cos \theta_{ef} = \sum_{i=1}^{n-1} f_{\bullet,i} \cos \theta_{Y,i} - f_o = \sum_{i=1}^{n-1} f_{\bullet,i} (1 + \cos \theta_{Y,i}) - 1 \quad (1.71)$$

donde $f_{\bullet,i}$ es la fracción de área correspondiente a la zona i –ésima no porosa con respecto al área total.

Para el caso general de una superficie rugosa y heterogénea, se define el factor de rugosidad asociado a la componente i –ésima como:

$$\tilde{r}_{W,i} \equiv \frac{A_i}{A_z} = f_i r_W$$

siendo su media aritmética r_W . Si se aplica este nuevo factor a las ecuaciones 1.69–1.70 se llega a la expresión:

$$\begin{aligned} \cos \theta_{ef} &= \sum_{i=1}^n \tilde{r}_{W,i} \left[\cos \theta_{Y,i}^{\infty} - \frac{\sigma_{S_iLV}}{\gamma_{LV}} \langle \kappa_g \rangle_{xy}^{(i)} \right] + \Delta \rho g \langle z^2 \rangle_{xy} \\ &= \sum_{i=1}^n \tilde{r}_{W,i} \cos \theta_{Y,i} - \sum_{i=1}^n \tilde{r}_{W,i} \frac{\sigma_{S_iLV}}{\gamma_{LV}} \left[\langle \kappa_g \rangle_{xy}^{(i)} - \frac{1}{r_{c,i}} \right] \\ &\quad + \Delta \rho g \langle z^2 \rangle_{xy} \end{aligned}$$

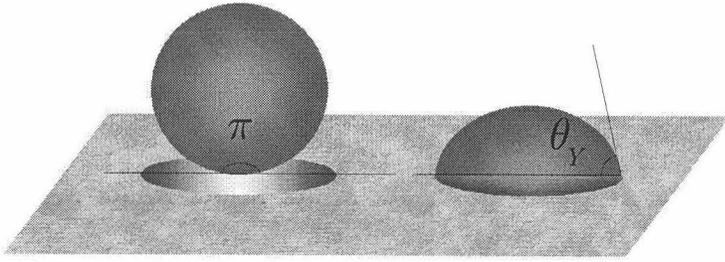


Figura 1.49: Interpretación de la porosidad como un tipo de heterogeneidad extrema

Capítulo 2

Asociación y adsorción de tensioactivos. Electrocínética

2.1 Agentes tensioactivos

Al posar, cuidadosamente, una delgada placa metálica o de PVC (cloruro de polivinilo) sobre una disolución acuosa de tensioactivo, se da una inmediata inmersión de ésta mientras que en ausencia de tensioactivos se mantendría en la superficie. Esto se debe a que el tensioactivo ha reducido la tensión superficial del agua. Esta actividad interfacial aparece por la diferencia relativa entre los trabajos de cohesión del disolvente y el soluto. Según esto, los hidrocarburos son sustancias con cierta actividad superficial ya que el trabajo de cohesión del agua es 144 mJ m^{-2} mientras que el de los hidrocarburos es 44 mJ m^{-2} . Pero también son hidrófobos según se deduce de un simple cálculo del trabajo necesario para extraer un hidrocarburo del

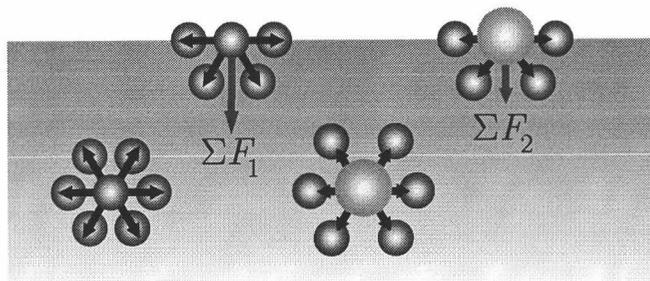


Figura 2.1:

agua:

$$\begin{aligned} W_{adh} &= \gamma_{C_nH_m} + \gamma_{H_2O} - \gamma_{C_nH_m/H_2O} \\ &= 22 + 72 - 51.1 = 42.9 \text{ mJ m}^{-2} \end{aligned}$$

que coincide, aproximadamente, con el trabajo de cohesión de los hidrocarburos, es decir, se necesita el mismo trabajo para extraer un hidrocarburo del agua que para separarlo de otro hidrocarburo. Sin embargo, una sustancia anfifila se disuelve en agua gracias a su grupo hidrófilo (polar) mientras que la actividad superficial se la otorga la cola hidrocarbonada.

La reducción de tensión interfacial es la propiedad principal de los tensioactivos en disolución. Depende directamente de la sustitución de moléculas de disolvente en la interfaz por moléculas de tensioactivo (véase fig. 2.1), y por lo tanto dependerá de la concentración superficial en exceso del tensioactivo, tal y como predice la ecuación de Gibbs 1.13. En interfaces aire–disolución acuosa, las moléculas de tensioactivo adsorbidas, en dicha interfaz, se orientan principalmente con el grupo hidrófilo (liófilo) hacia el agua y el grupo hidrófobo (liófobo) hacia el aire. Cuando las moléculas de tensioactivo reemplazan a las del agua (disolvente) en la interfaz, la interacción en ésta es ahora entre el grupo hidrófilo del tensioactivo y las moléculas de agua de la fase líquida, y entre el grupo hidrófobo y las moléculas de agua en fase vapor. Como dichas interacciones son mucho más fuertes que la interacción original entre moléculas de agua y aire, la energía superficial a lo largo de la interfaz es significativamente reducida al disminuir el trabajo necesario para llevar una molécula de tensioactivo, en comparación con una de agua, hacia la superficie.

Los agentes tensioactivos se pueden dividir en iónicos y no iónicos (véase fig. 2.2). El tensioactivo iónico consta de un grupo liófobo orgánico (lipófilo) y un grupo liófilo (hidrófilo) que puede ser aniónico, catiónico o anfótero (véase fig. 2.2) según el signo de la carga que manifiesta en forma ionizada. Normalmente se considera que la porción lipófila de la molécula es la que

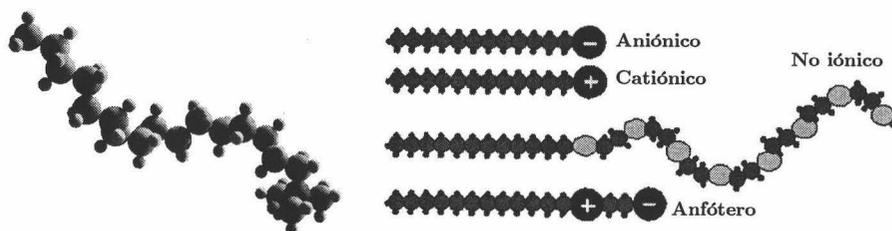


Figura 2.2: Estructura de una molécula de tensioactivo iónico y clasificación de agentes tensioactivos

manifiesta actividad superficial. Como es de suponer, no son compatibles los agentes tensioactivos aniónicos y catiónicos ya que las cargas iónicas tienden a neutralizarse entre sí anulándose la actividad superficial. Los tensioactivos no iónicos son compuestos anfifilos incapaces de disociarse en iones, en medio acuoso. Pueden actuar como catiónicos en disoluciones ácidas por la protonación de sus grupos activos y pueden asociarse con otros agentes no iónicos, aniónicos o catiónicos.

Los agentes tensioactivos constituyen el tipo más importante de emulsivos y estabilizadores. Un emulsivo facilita la formación de gotas de emulsión al reducir la tensión interfacial de los dos líquidos, mientras que un estabilizador evita la coalescencia de las gotas. Muchos emulsionantes son también estabilizadores pero un estabilizador no necesariamente hace las veces de emulsionante. Para estabilizar emulsiones O/W se usan aditivos poliméricos y soles como agentes estéricos y/o se hace uso de la repulsión electrostática entre gotas tras la adsorción de moléculas anfifilas. Los aditivos poliméricos pueden poseer en ciertos casos actividad superficial, pero frecuentemente actúan como agentes protectores, al igual que los soles, formando una barrera física al contacto y coalescencia de las gotas (vía estérica) mientras que la repulsión electrostática tiene una clara influencia estabilizadora.

Los emulsivos son sustancias muy complejas y parece que cuanto más complejas son, con mayor eficiencia/eficacia funcionan (véase pág. 169). Esto se tiene en cuenta en la práctica de formulación y con frecuencia se usan combinaciones de dos o más emulsivos.

2.2 Asociación micelar: interacción “hidrófoba”

Cuando se observa una boya flotando en la superficie del mar, cabría pensar que flota porque la gravedad no ejerce sobre ella ninguna fuerza pero lo que realmente ocurre es que la gravedad “tira” menos de ella que lo que “empuja” el agua. Así se puede entender la *interacción “hidrófoba”**, como un Principio de Arquímedes molecular (véase fig. 2.3). Este tipo de interacción hace referencia a la acentuada atracción entre dos partículas en agua si la interacción partícula-agua es más débil que la interacción agua-agua. Cuando se introduce una partícula en agua, se rodea de moléculas de agua (hidratación) creando una región de baja densidad de moléculas que conlleva una reducción del número de moléculas de agua próximas o lo que es lo mismo, una reducción de enlaces entre moléculas de agua. El ordena-

*Este término puede ser engañoso porque no existe una fobia como tal, realmente las moléculas de disolvente prefieren estar en contacto unas con otras antes que con las partículas que sufren esta interacción

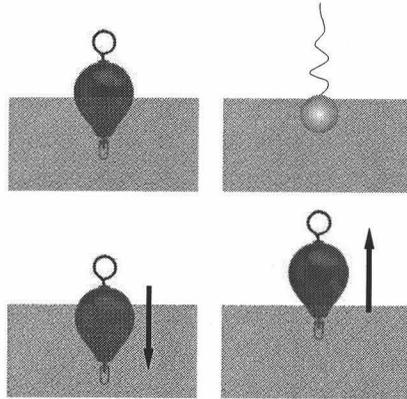


Figura 2.3: La interacción “hidrofóbica” se considera como un Principio de Arquímedes microscópico donde el hecho de que $\rho_{H_2O} > \rho_{boya}$ se traduce como la mayor afinidad entre moléculas de agua que entre moléculas de agua e hidrocarburos

miento de moléculas alrededor de la partícula provoca una disminución de la entropía del agua y con ella un aumento de la energía libre del sistema. Si dos partículas se aproximan, la reducción de energía libre obliga a que las moléculas de agua que las rodean escapen hacia el seno del medio. El origen de este tipo de interacción no está muy claro pero una posible explicación es la peculiar estructura del agua que contiene multitud de huecos de manera que una partícula se considera como un nuevo hueco, disminuyendo así el número de orientaciones que pueden adoptar las moléculas de agua, ordenándose así el sistema.

La interacción “hidrofóbica” es responsable de la asociación espontánea de moléculas de sustancias anfífilas para formar *micelas* (véase fig. 2.4) dispersas en la disolución. Esto ocurre tras superar un determinado valor de concentración a partir del que los monómeros están más próximos y tienden a unirse para minimizar el área hidrocarbonada en contacto con el agua. La micelización es un fenómeno importante no solo porque un gran número de fenómenos interfaciales, como la detergencia y solubilización, depende de la existencia de micelas en disolución, sino que también afecta a otros fenómenos de forma pasiva tales como la reducción de tensión interfacial. En ciertas propiedades físicas, que dependen del tamaño o número de partículas en disolución, representadas en función de la concentración como se muestra en la fig. 2.4, se aprecia un cambio brusco de la pendiente en un determinado intervalo que se caracteriza por una concentración llamada *concentración micelar crítica (CMC)*. Mediante un simple cuentagotas bien calibrado y una balanza de precisión es posible estimar la *CMC* ya que el fenómeno de

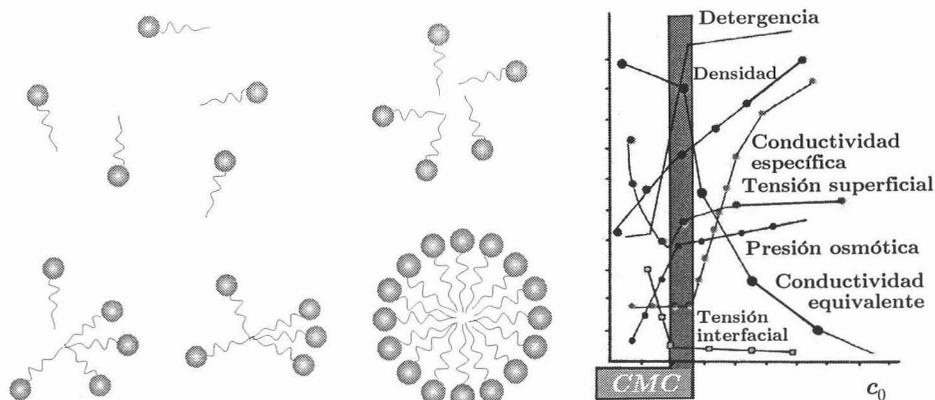


Figura 2.4: Formación de micelas y variación de algunas magnitudes físicas con la concentración de tensioactivo

la formación de gotas se debe a la tensión superficial, y variaciones en ésta se reflejarán en el tamaño de aquéllas. Tras depositar un número constante de gotas de igual volumen, pesar la masa líquida y representarla en función de la concentración de tensioactivo, se apreciaría un cambio brusco de crecimiento correspondiente a la *CMC*, a partir de la cual, la forma y tamaño de la gota se mantendría constante. Del mismo modo ocurriría cuando el número de gotas necesarias para llenar un mismo volumen crece rápidamente según se aumenta la concentración.

Las micelas deben imaginarse no como objetos estáticos, sino como ensamblajes moleculares en constante movimiento y con un continuo intercambio de grupo anfífilos con el seno de la disolución y entre micelas, aunque la micelización también podría considerarse como una separación de fases. Todos los modelos que tratan de explicar el comportamiento micelar consideran a los tensioactivos como *polielectrolitos fuertes**:



cuya disolución micelar está constituida por cationes S^{+z} (monómeros), aniones C^- (contraiones) y micelas $(S_n C_{nz-p})^{+p}$, bajo el siguiente equilibrio químico de asociación–disociación:



En este equilibrio n es el número de agregación micelar, p la carga efectiva micelar y z la valencia del monómero. El equilibrio químico 2.1 refleja

*Macromoléculas que se disocian para dar un ion multivalente y los respectivos contraiones

que para concentraciones superiores a la *CMC* los grupos anfífilos están en forma micelar y existen pocos contraiones libres, mientras que en el intervalo premicelar el tensioactivo estará en forma monomérica, moviéndose libremente en la disolución junto con los contraiones.

Considerando la condición de neutralidad de la disolución:

$$z [S^{+z}] - [C^{-}] + p [(S_n C_{nz-p})^{+p}] = 0$$

junto con la conservación de la materia a partir de una concentración de tensioactivo, $c_0 \geq CMC$:

$$[(S_n C_{nz-p})^{+p}] = \frac{1}{n} (c_0 - [S^{+z}]) \quad (2.2)$$

se puede determinar las concentraciones de contraiones y monómeros mediante el sistema de ecuaciones siguiente:

$$\begin{cases} [C^{-}] = z [S^{+z}] + \frac{p}{n} (c_0 - [S^{+z}]) \\ \frac{1}{K_m} = n \left(\frac{p}{n}\right)^{nz-p} \frac{(c_0 + (\frac{nz}{p} - 1) [S^{+z}])^{nz-p} [S^{+z}]^n}{c_0 - [S^{+z}]} \end{cases} \quad (2.3)$$

donde K_m es la constante de micelización:

$$K_m = \frac{[(S_n C_{nz-p})^{+p}]}{[S^{+z}]^n [C^{-}]^{nz-p}}$$

El sistema 2.3 depende de los parámetros n , p y K_m de la micelización para poder determinar por completo las concentraciones de cada especie. En la región postmicelar, la cantidad de monómeros se mantiene constante con una concentración igual a la *CMC* (se considera el punto micelar crítico como aquél donde no existen micelas pero es inminente su aparición*) mientras aumentan las micelas y los contraiones a un ritmo tal que K_m es aproximadamente constante:

$$\frac{1}{K_m} = \frac{\left(\frac{CMC}{c_0}\right)^n \left(1 + \left(\frac{nz}{p} - 1\right) \frac{CMC}{c_0}\right)^{nz-p}}{\frac{1}{n} \left(1 - \frac{CMC}{c_0}\right)} \left(\frac{p}{n}\right)^{nz-p} c_0^{n(z+1)-p-1} \quad (2.4)$$

* $[(S_n C_{nz-p})^{+p}] = 0$

2.2.1 Conductividad eléctrica de tensioactivos iónicos

La densidad de corriente de la especie i -ésima con carga z_i y concentración c_i en una disolución con m especies vendrá dada por:

$$\vec{J}_i = \rho_i \vec{v}_i = N_A e c_i z_i \vec{v}_i = \mathcal{F} c_i z_i \frac{z_i e}{f_i} \vec{E}$$

donde f_i es el coeficiente iónico de arrastre (constante de proporcionalidad entre la velocidad y la fuerza externa aplicada) y que es característica de cada especie. Con esta expresión se pueden obtener la conductividad iónica y la conductividad iónica molar:

$$\sigma_i \equiv \frac{1}{|\vec{E}|^2} \vec{J}_i \cdot \vec{E} = \mathcal{F} z_i \mu_i c_i \quad , , \quad \Lambda_i \equiv \frac{\sigma_i}{c_i} = \mathcal{F} \frac{z_i^2 e}{f_i} \quad (2.5)$$

extendiendo así a las magnitudes totales de la disolución:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^m \vec{J}_i \Rightarrow \sigma = \sum_{i=1}^m \sigma_i \quad (2.6)$$

De la ec. 2.5 se deduce que la conductividad eléctrica de una disolución a temperatura constante (expresión 2.6), aumenta linealmente con la concentración, al aumentar el número de portadores móviles de carga.

Para el caso de tensioactivos, durante la emigración iónica intervendrán distintas especies dependiendo de la cercanía a la CMC . En la región pre-micelar ($n = 0$ y $p = 0$), esas especies serán las moléculas de tensioactivo disociadas:

$$\sigma_{pre} = \sigma_{S^{+z}} + \sigma_{C^-} = (\Lambda_{S^{+z}} + z\Lambda_{C^-}) c_0 \quad (2.7)$$

mientras que por encima de la CMC intervendrán todas las especies involucradas en la micelización:

$$\begin{aligned} \sigma_{post} &= \sigma_{S^{+z}} + \sigma_{C^-} + \sigma_{(S_n C_{nz-p})^{+p}} \\ &= (\Lambda_{S^{+z}} + z\Lambda_{C^-}) [S^{+z}] + \left(\frac{p}{n} \Lambda_{C^-} + \frac{1}{n} \Lambda_{(S_n C_{nz-p})^{+p}} \right) (c_0 - [S^{+z}]) \end{aligned}$$

Una vez alcanzado el equilibrio micelar $[S^{+z}] = CMC$ se puede reescribir la expresión anterior como:

$$\sigma_{post} = \sigma_{CMC} + \left(\frac{p}{n} \Lambda_{C^-} + \frac{1}{n} \Lambda_{(S_n C_{nz-p})^{+p}} \right) (c_0 - CMC) \quad (2.8)$$

donde se aprecia la condición de continuidad de la conductividad eléctrica. Dado que $p < nz$, a partir de estas expresiones se deduce un decrecimiento

de la conductividad por encima de la *CMC*. Esto se debe a que, durante la micelización, la inclusión de contraiones en las micelas provoca un aumento de la resistencia en la migración de éstas debido a la densa atmósfera iónica circundante con lo que la conductividad crecerá con menor pendiente.

2.2.2 Estimación de la concentración micelar crítica

Las magnitudes físicas más utilizadas para la determinación del valor de la *CMC* son: la conductividad eléctrica, la tensión superficial, el índice de refracción o la intensidad de luz dispersada.

En cuanto a la representación de la conductividad con respecto a la concentración, se suele utilizar $\sigma - c_0$ aunque algunos autores prefieren $\sigma - \sqrt{c_0}$, al obtenerse resultados más exactos. En cualquiera de las anteriores representaciones la *CMC* se identifica con el punto donde cambia el crecimiento de la curva. Existen diversos métodos para su estimación.

1. Intersección de las rectas asintóticas. Este método es aplicable a aquellas situaciones donde el cambio de crecimiento se produce de forma notable, obviando en el ajuste los puntos experimentales de dicho intervalo.
2. Criterio de Phillips [242]. La *CMC* se considera como la concentración correspondiente al máximo cambio en el gradiente de la curva $\sigma - c_0$:

$$\max \left\{ \left| \frac{d^2\sigma}{dc_0^2} \right| \right\} = \left| \frac{d^2\sigma}{dc_0^2} \right|_{c_0=CMC} \Rightarrow \frac{d}{dc_0} \left(\frac{d^2\sigma}{dc_0^2} \right) \Big|_{c_0=CMC} = 0$$

Dicho criterio es aplicable a cualquier propiedad física (como la tensión superficial) al basarse en una propiedad puramente matemática, aunque necesita suficientes puntos experimentales para calcular las derivadas numéricas y dependerá bastante del error experimental.

3. Ajuste de la dependencia de la conductancia diferencial* Λ_d con $\sqrt{c_0}$ a una función de tipo logístico (sigmoide inversa) [235]:

$$\Lambda_d = \Lambda_{d,post} + \frac{\Lambda_{d,pre} - \Lambda_{d,post}}{1 + \left(\sqrt{\frac{c_0}{CMC}} \right)^\alpha}$$

Este ajuste puede utilizarse para comprobar la ecuación de Onsager de electrolitos fuertes, obviando la naturaleza hidrófoba de los tensioactivos.

* $\Lambda_d \equiv \frac{d\sigma}{dc}$

2.2.3 Estimación del grado de ionización micelar

La obtención directa del número de agregación micelar se realiza mediante experimentos de dispersión de luz. Mientras que la carga efectiva micelar, según la expresión 2.4, dependerá de la valencia, del número de agregación y de la razón entre la CMC/c_0 . Al cociente $p/(nz)$ se le denomina *grado de ionización micelar* al dar idea del número de contraiones asociados a una micela (de n monómeros) con respecto al total disponible (tras n disociaciones), y se puede estimar mediante conductimetría de dos formas [242]:

1. Mediante la razón entre las pendientes de las curvas $\sigma - c_0$ post 2.8 y premicelar 2.7:

$$\frac{\Lambda_{post}}{\Lambda_{pre}} = \frac{\frac{p}{n}\Lambda_{C^-} + \frac{1}{n}\Lambda_{(S_n C_{nz-p})^{+p}}}{z\Lambda_{C^-} + \Lambda_{S^{+z}}} = \frac{p}{nz} \frac{1 + \frac{\Lambda_{(S_n C_{nz-p})^{+p}}}{p\Lambda_{C^-}}}{1 + \frac{\Lambda_{S^{+z}}}{z\Lambda_{C^-}}}$$

que para el caso práctico $\Lambda_{C^-} \gg \Lambda_{S^{+z}}, \Lambda_{(S_n C_{nz-p})^{+p}}$ se reduce a:

$$\frac{\Lambda_{post}}{\Lambda_{pre}} \simeq \frac{p}{nz} \quad (2.9)$$

2. Suponiendo que la CMC se alcanza a muy bajas concentraciones (dilución infinita) y micelas esféricas, se puede aplicar la ec. 2.5 junto con la ley de Stokes [228]:

$$\frac{\Lambda_{(S_n C_{nz-p})^{+p}}^\infty}{p^2} = \frac{\mathcal{F}^2}{N_A f_i} = \frac{\mathcal{F}^2}{6\pi\eta r_{mic} N_A}$$

y sustituir en la pendiente postmicelar:

$$\Lambda_{post} = \frac{p}{n}\Lambda_{C^-} + \frac{1}{n}\Lambda_{(S_n C_{nz-p})^{+p}} \simeq \frac{p}{n} \left(\Lambda_{C^-}^\infty + p \frac{\mathcal{F}^2}{6\pi\eta r_{mic} N_A} \right)$$

donde η es la viscosidad del disolvente, $\Lambda_{C^-}^\infty$ la conductividad molar de los contraiones a dilución infinita y r_{mic} el radio hidrodinámico de la micela que podrá aproximarse por la longitud de la cadena hidrocarbonada embebida en la micela.

2.2.4 Geometría micelar

En el ensamblaje micelar, mientras los grupos cabeza se repelen (apantallados por los contraiones embebidos en la micela) y las colas hidrocarbonadas

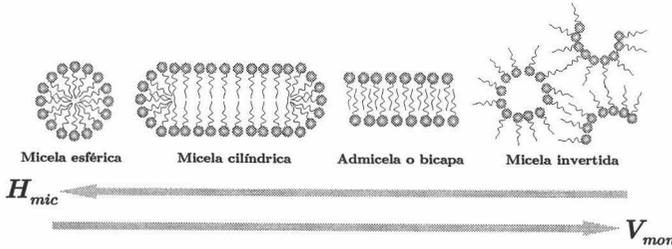


Figura 2.5: Geometrías micelares en función de la curvatura micelar H_{mic}

se atraen, la micela va adoptando una geometría definida (véase fig. 2.5) según el tipo, la estructura y la carga del monómero. La forma más simple es la micela esférica, en la que el radio no puede exceder la longitud efectiva, l_c , de las cadenas hidrocarbonadas que forman la micela. Así, si V_{mon} representa el volumen de una cadena hidrocarbonada embebida en una micela de radio r_{mic} , entonces se cumplirá la desigualdad:

$$\frac{V_{mon}}{A_{mon}} = \frac{r_{mic}}{3} < \frac{l_c}{3} \quad (2.10)$$

donde A_{mon} es la superficie óptima por monómero (véase fig. 2.6). Según Tanford [271, 272]

$$\begin{cases} l_c(n_C) = a_1 \left(n_C - \frac{3}{2}\right) + l_{mín} \\ V_{mon}(n_C, T) = a_2(T) \left(n_C - \frac{3}{2}\right) + V_{mín}(T) \end{cases} \quad (2.11)$$

donde el factor $3/2$ representa, en media, el número de segmentos CH_2 que se encuentran en la fase acuosa y $l_{mín}$ y $V_{mín}(T)$ los parámetros correspondientes al grupo final CH_3 (véase tabla 2.1). Existen distintas formas en la asociación micelar dependiendo de la razón $V_{mon}/(l_c A_{mon})$ que estará relacionada con la curvatura media micelar H_{mic} (véase fig. 2.5 y tabla 2.2).

Mediante las expresiones 2.11 y teniendo en cuenta la desigualdad 2.10 es posible estimar el número de agregación micelar o al menos acotarlo:

$$n = \frac{4\pi r_{mic}^2}{A_{mon}} < \frac{4\pi r_{mic}^2}{3V_{mon}} l_c < \frac{4\pi l_c^3}{3V_{mon}} \quad (2.12)$$

2.3 Adsorción de tensioactivos

El término *adsorción* (que no *absorción*) se refiere a la variación de concentración de un componente *sobre una interfaz*. La Termodinámica define el

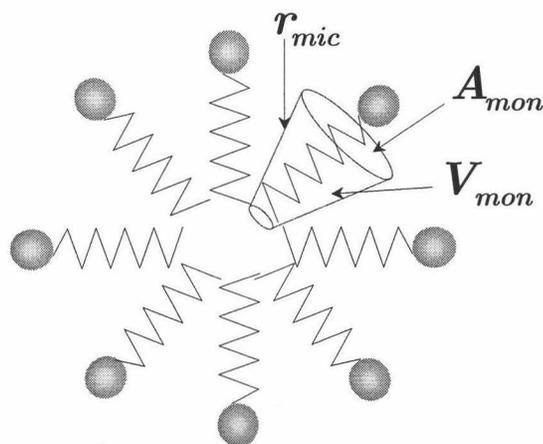


Figura 2.6: Micela esférica y parámetros geométricos característicos

$l_{mín}$ (nm)	$V_{mín}(T)$ (10^{-3} nm ³)	a_1 (nm)	$a_2(T)$ (10^{-3} nm ³)
0.15	$54.6 + 0.124(T - T_1)$	0.1265	$26.9 + 0.014(T - T_1)$

Tabla 2.1: Parámetros para las expresiones 2.11. $T_1 = 298$ K

Geometría	$\frac{V_{mon}}{A_{mon}l_c}$	H_{mic}	Forma de V_{mon}
Esférica	$< \frac{1}{3}$	$\frac{2}{r_{mic}}$	Cono
Cilíndrica	$]\frac{1}{3}, \frac{1}{2}]$	$\frac{1}{r_{mic}}$	Cono truncado
Bicapa flexible, vesícula	$]\frac{1}{2}, 1[$	—	Cono truncado
Bicapa plana	1	0	Cilindro
Micela Invertida	$1 \leq$	< 0	Cono truncado invertido

Tabla 2.2: Geometrías micelares en función del empaquetamiento. Existe una relación aproximada y exacta en algunos casos tal que $\frac{V_{mon}}{A_{mon}l_c} =$

$$1 - H_{mic}l_c + \frac{l_c^2}{3K_{mic}} \quad [132]$$

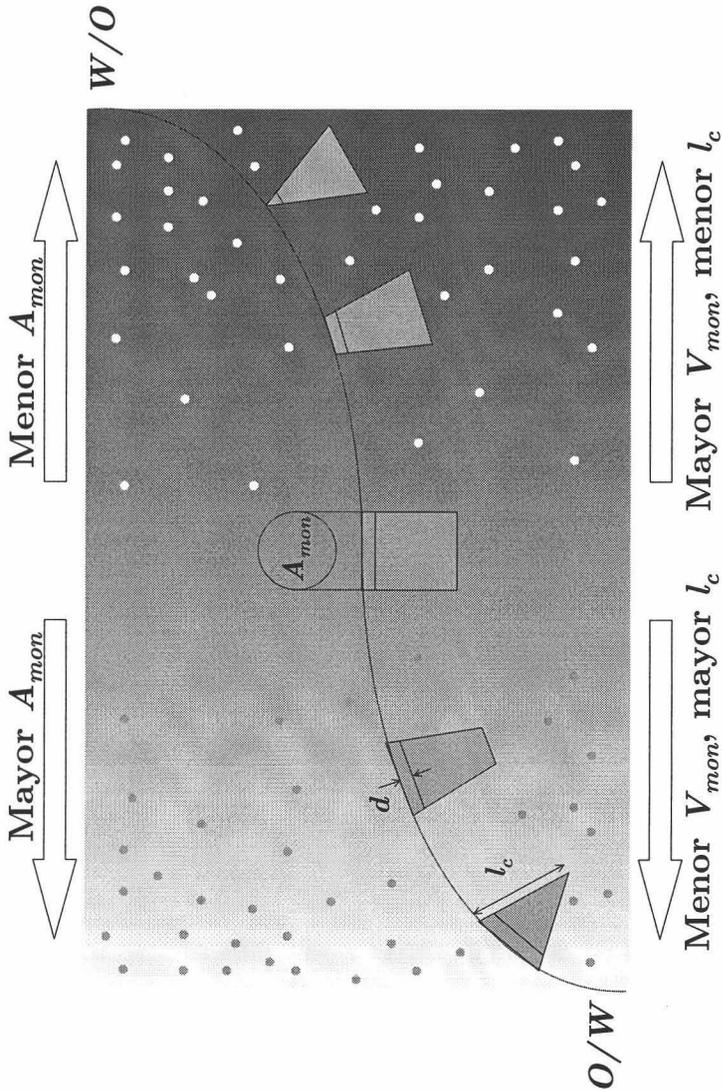


Figura 2.7: Efecto de la estructura molecular y las condiciones de disolución sobre la distintas fuerzas que actúan sobre una molécula anfifílica y el efecto resultante sobre el factor de forma $\frac{V_{mon}}{A_{mon}l_c}$. El empaquetamiento óptimo se debe a la repulsión entre grupos cabeza, a la atracción interfacial y la repulsión entre cadenas. Un aumento en el área A_{mon} implica grupos cabeza mayores y/o más hidratados, menor fuerza iónica, mayor razón $\frac{d}{l_c}$ y menor pH (para los tensioactivos catiónicos). Según disminuye V_{mon} y aumenta l_c las cadenas son simples y saturadas, cortas y la masa molecular de la fase oleaginoso es mayor. Mientras que si aumenta V_{mon} y disminuye l_c , las cadenas son ramificadas e insaturadas, dobles y la temperatura es mayor

proceso de adsorción como un modo de alcanzar el equilibrio en un sistema heterogéneo a través de reacciones simultáneas que aumentan y disminuyen la concentración de los componentes en la interfaz.

2.3.1 Isoterma de Langmuir–von Szyskowski

El potencial químico del componente i –ésimo adsorbido en una interfaz viene dado por [91, 92]:

$$\mu_i = \mu_{\diamond i} + \mathcal{R}T \ln a_i - (\gamma - \gamma_{\diamond}) \mathcal{N}_A A_i$$

donde $\mu_{\diamond i}$ es el potencial químico estándar, a_i la actividad en la interfaz, γ_{\diamond} la tensión interfacial que corresponde a la actividad del estado de referencia coherente con $\mu_{\diamond i}$, y A_i representa el área ocupada por una molécula del componente i –ésimo e independiente de la concentración.

La situación de equilibrio de una disolución líquida con su vapor se refleja en la condición de equilibrio de fases siguiente:

$$\mu_i = \mu_i^{(l)} \Rightarrow \frac{a_i}{a_i^{(l)}} = \exp \left[\frac{\mu_{\blacktriangle i}^{(l)} - \mu_{\diamond i} + (\gamma - \gamma_{\diamond}) \mathcal{N}_A A_i}{\mathcal{R}T} \right]$$

y si se elige un mismo estado de referencia * (al tener el mismo disolvente) entonces [227]:

$$\frac{a_i}{a_{*i}} \frac{a_{*i}^{(l)}}{a_i^{(l)}} = \frac{f_i \bar{x}_i}{(f_i \bar{x}_i)_*} \frac{(f_i^{(l)} x_i^{(l)})_*}{f_i^{(l)} x_i^{(l)}} = \exp \left[\frac{\gamma - \gamma_*}{\mathcal{R}T} \mathcal{N}_A A_i \right] \quad (2.13)$$

donde las fracciones \bar{x} hacen referencia a la interfaz.

Considérese una disolución de tensioactivo ionizable*:



donde S hace referencia al ion orgánico del tensioactivo y C al contraion. Entonces se puede elegir como estado de referencia el estado inminente micelar en la fase líquida para normalizar los datos de adsorción de tensioactivos con colas de distinta longitud. Si además se supone que los coeficientes de actividad son relativamente constantes en la superficie de Gibbs y en disolución a lo largo del intervalo de concentraciones menores que la CMC , que la fuerza iónica es suficientemente alta como para que las concentraciones de los contraiones sean constantes en disolución como en la superficie de

*Es decir, que actúa como electrolito: $a_{\pm} = f_{\pm} x_{\pm}$

Gibbs, y que el grado de recubrimiento en la *CMC* corresponde al de una monocapa[†], entonces de la ecuación 2.13 se llega a:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} \frac{x_{CMC}^{(l)}}{x^{(l)}} = \exp \left[\frac{\gamma - \gamma_{CMC}}{\mathcal{R}T} \mathcal{N}_A A_m \right] \quad (2.14)$$

La constante de equilibrio se define como:

$$K \equiv \exp \left[-\frac{\Delta G^0}{\mathcal{R}T} \right] \quad (2.15)$$

donde se ha introducido el potencial de reacción estándar $\Delta G^0 \equiv \mu - \mu^{(l)}$ asociado al proceso de adsorción (como una reacción donde las moléculas adsorbidas son los productos). En equilibrio (ec. 2.14) y en condiciones de dilución infinita la constante de equilibrio será:

$$K_\infty = \lim_{x^{(l)} \rightarrow 0} \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \frac{x_{CMC}^{(l)}}{x^{(l)}} = \exp \left[\frac{\gamma_0 - \gamma_{CMC}}{\mathcal{R}T \Gamma_m} \right]$$

y con ésta, la expresión que relaciona la concentración superficial en exceso con la tensión interfacial:

$$\Gamma = \Gamma_m K_\infty \frac{x^{(l)}}{x_{CMC}^{(l)}} \exp \left[\frac{\gamma - \gamma_0}{\mathcal{R}T \Gamma_m} \right] \quad (2.16)$$

Por último, si se introduce la ecuación 2.16 en la ecuación de Gibbs 1.13 se obtiene la *isoterma de Langmuir–von Szyskowski* [291]:

$$\gamma = \gamma_0 - \mathcal{R}T \Gamma_m \ln \left[1 + K_\infty \frac{x^{(l)}}{x_{CMC}^{(l)}} \right] \quad (2.17)$$

que también se puede escribir como:

$$\gamma = \gamma_0 + \mathcal{R}T \Gamma_m \ln \left[1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \right]$$

denominada *ecuación de Frumkin* (no confundirla con la isoterma que lleva su nombre). Comparando esta ecuación con 2.17 se deduce la conocida *isoterma de Langmuir* [152]:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{x^{(l)}}{x^{(l)} + \frac{x_{CMC}^{(l)}}{K_\infty}}$$

[†] $A_i = A_m = \frac{1}{\Gamma_m \mathcal{N}_A}$

más conocida en la forma:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{K_L x^{(l)}}{K_L x^{(l)} + 1} \quad (2.18)$$

donde:

$$K_L \equiv \frac{1}{x_{CMC}^{(l)}} K_\infty \quad (2.19)$$

y que en el caso diluido se reduce a la *isoterma de Henry*: $\Gamma = K_H x^{(l)}$ (por analogía a la ley de Henry relacionada con la solubilidad de los gases). No debe sorprender este resultado porque las hipótesis utilizadas hasta el momento coinciden con las de Langmuir (véase sec. 2.3.3).

Todo este formalismo se puede aplicar a interfaces sólido-líquido y sólido-vapor de tal modo que aplicando la ec. 2.16 y la ec. 1.46:

$$\frac{\Gamma_{SV}}{\Gamma_{SV,m}} \frac{\Gamma_{SL,m}}{\Gamma_{SL}} = \exp \left[\frac{\gamma \cos \theta - \gamma_{CMC}}{RT} A_m \right]$$

donde se ha supuesto que A_m es la misma para las dos interfaces. Mediante la relación entre las constantes de equilibrios:

$$\frac{K_{SV,\infty}}{K_{SL,\infty}} = \exp \left[\frac{\gamma_0 \cos \theta_0 - \gamma_{CMC}}{RT} A_m \right]$$

se llega a:

$$\frac{\Gamma_{SV}}{\Gamma_{SL}} = \frac{\Gamma_{SL,m}}{\Gamma_{SV,m}} \frac{K_{SV,\infty}}{K_{SL,\infty}} \exp \left[\frac{\gamma \cos \theta - \gamma_0 \cos \theta_0}{RT} A_m \right] \quad (2.20)$$

2.3.2 Interfaz líquido-vapor

Cinética de adsorción

Muchas propiedades en Física de Superficies dependen del tiempo, como por ejemplo la tensión superficial cuyo estudio dinámico es decisivo en aplicaciones tecnológicas donde los efectos instantáneos son esenciales, (p.e. emulsificación). Además, para optimizar el uso de materiales tensioactivos en las tecnologías noveles se precisa de un conocimiento específico de su comportamiento dinámico en adsorción antes que sus propiedades de equilibrio.

Las propiedades de las disoluciones de tensioactivos son el resultado de la adsorción y la agregación de los grupos anfifilos; de ahí que el estado de

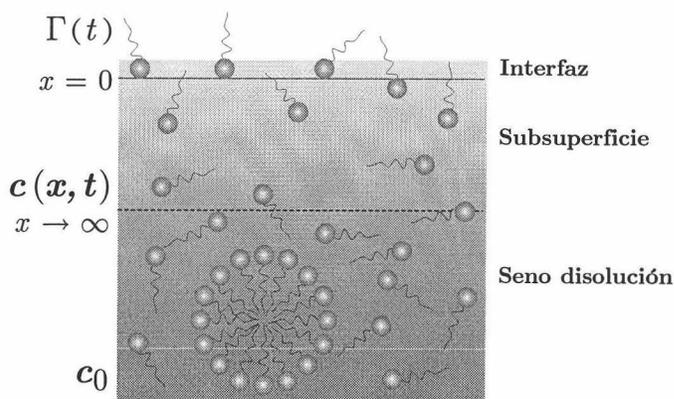


Figura 2.8: Regiones y magnitudes de interés en una interfaz durante la adsorción/desorción

equilibrio esté determinado por el ritmo de difusión, orientación y organización de éstos. Cuando se crea una nueva interfaz, se requiere de cierto tiempo finito para alcanzar el equilibrio entre la concentración superficial y la concentración en el seno de la disolución. Por lo que la tensión interfacial dinámica dependerá del tiempo como de la concentración superficial en exceso. El proceso de adsorción de una disolución acuosa de tensioactivo en la interfaz disolución–aire se divide en dos fases. La primera, debido al gradiente de concentración, consiste en el transporte de las moléculas de tensioactivo desde el seno de la disolución hasta la región próxima a la superficie, lo que se conoce como la fase *difusiva*. Mientras que la segunda consiste en el transporte de dichas moléculas hacia la superficie denominándose fase de *adsorción* propiamente dicha. Es en esta fase donde se busca un equilibrio entre la concentración superficial en exceso y la concentración de la disolución mediante dos procesos (véase fig. 2.8):

1. la transferencia de moléculas entre la interfaz y la capa inmediatamente inferior (*subsuperficie*), de un tamaño del orden del diámetro de las moléculas;
2. y el intercambio de moléculas entre esta capa última y la disolución

El primero es un proceso puramente de adsorción/desorción mientras que el segundo es un proceso de transferencia de masa (difusión y algunas veces convección). Conforme se adsorben las moléculas de tensioactivo en la recién creada interfaz, la concentración en la región subsuperficial disminuye y la difusión tiende a restaurar concentración a costa de la disolución. Según la interfaz se satura, disminuye el tránsito de materia hasta alcanzar el

equilibrio. Dada la complejidad del proceso, se opta por aplicar modelos en función del proceso que ralentice y dicte el ritmo de la adsorción.

Cuando la adsorción está *controlada por difusión* todo el sistema se encuentra en equilibrio químico, es decir, existe un equilibrio termodinámico local entre la subsuperficie y la superficie, con lo que es posible darle sentido dinámico a las pertinentes relaciones termodinámicas. Mientras que en la adsorción *controlada por transferencia* la difusión es muy rápida comparada con la transferencia de moléculas de la subsuperficie a la superficie, que impondrá una barrera energética entre el estado monómero-libre y monómero-activado para llegar a monómero-adsorbido. En el límite $t \rightarrow \infty$ la ecuación cinética debe llevar a las relaciones Termodinámicas.

Adsorción controlada por difusión La ecuación general de transporte de materia [178] es:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) c(\vec{r}, t) = \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)$$

donde el flujo de materia viene dada por:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = D \nabla c(\vec{r}, t)$$

siendo $c(\vec{r}, t)$ la concentración en el punto \vec{r} con respecto a un punto de la superficie y en el tiempo t , y D el coeficiente de difusión. Si se desprecia la existencia de flujos en el seno de la disolución ($\vec{v} = 0$) se obtiene la *segunda ley de Fick*:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(\vec{r}, t)$$

y que en el caso de geometría plana tiene la forma:

$$D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} \quad (2.21)$$

El proceso de adsorción en una gota pendiente es mucho más lento que para interfaces planas ya que el flujo disminuye conforme aumenta el radio, mientras que para una burbuja cautiva, el transporte es hacia el centro y el flujo aumenta según decrece el radio con lo que la adsorción se acelera con respecto al caso de interfaz plana.

La *primera ley de Fick* describe el flujo de tensioactivo desde el seno a la interfaz, durante la adsorción, o en sentido opuesto, durante la desorción,

cuando la concentración superficial instantánea, $\Gamma(t)$, es mayor o menor que la correspondiente al equilibrio:

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} = j(0,t) = D \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (2.22)$$

Las expresiones 2.21–2.22 forman un sistema de ecuaciones diferenciales cuyas condiciones iniciales son:

$$\begin{cases} c(x,0) = c_0 & ,, \quad \forall x \\ \Gamma(0) = 0 \end{cases}$$

que se traducen en el hecho de que inicialmente la disolución es homogénea y que una interfaz recién formada no tiene ningún tensioactivo adsorbido. La condición de contorno sobre la concentración en la disolución vendrá dada por:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c(x,t) = c_{eq}$$

aunque se necesita una segunda condición de contorno que guarde información sobre la concentración en la subsuperficie, $c(0,t)$ [163]:

1. Adsorción sin retro-difusión o para tiempos pequeños. Con la condición $c(0,t) = 0$ y a partir de transformadas de Laplace se deduce:

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (2.23a)$$

$$\Gamma(t) = 2c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2.23b)$$

donde $\operatorname{erf}(x)$ es la función de error definida como $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$. Este mecanismo se basa en la difusión en un sólo sentido como se muestra en la fig. 2.9.

2. Adsorción con retro-difusión: $c(0,t) = \phi(t)$,, $\forall t$:

$$c(x,t) = \phi(t) + [c_0 - \phi(0)] \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] - \int_0^t \phi'(u) \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D(t-u)}} \right] du$$

$$\Gamma(t) = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \left(c_0 \sqrt{t} - \frac{1}{2} \int_0^t \frac{\phi(u)}{\sqrt{t-u}} du \right)$$

$$3. \text{ Adsorción para tiempos grandes: } c(0, t) = \begin{cases} \phi(t) & ,, \quad t < t_0 \\ c_s & ,, \quad t \geq t_0 \end{cases}$$

$$\Gamma(t \geq t_0) = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \left((c_0 - c_s) \sqrt{t} + c_s \sqrt{t_0} - \frac{1}{2} \int_0^{t_0} \frac{\phi(u)}{\sqrt{t_0 - u}} du \right) \quad (2.24)$$

es decir, la solución será superposición de los mecanismos anteriores.

Adsorción controlada por transferencia Puede que el ritmo de adsorción o desorción en la interfaz sea lento o comparable con la velocidad de difusión, entonces $\Gamma(t)$ no tiene por qué estar en equilibrio local con $c(0, t)$. Un posible modelo [40] consiste en conjugar la difusión con procesos de adsorción/desorción mediante la siguiente ecuación cinética:

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} = k_{ads}g(\Gamma)c(0, t) - k_{des}f(\Gamma) \quad (2.25)$$

donde el primer término representa el ritmo de adsorción que depende de la concentración en la subsuperficie y de la concentración superficial en exceso a través de $g(\Gamma)$ mientras que el segundo es el ritmo de desorción que únicamente dependerá de Γ . El significado físico de la ecuación cinética se basa en el efecto hidrófobo (véase sec. 2.2) que experimenta todo tensioactivo: en agua, las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de tensioactivo se encuentran rodeadas por agua de forma estructurada, mientras el complejo activado es la molécula desnuda en agua para finalmente adsorberse en la interfaz líquido-aire (véase fig. 2.10).

Para deducir las funciones g y f de la ec. 2.25 se necesita la isoterma de adsorción ya que si la adsorción fuera reversible entonces la condición de equilibrio quedaría reflejada como:

$$\left. \frac{d\Gamma(t)}{dt} \right|_{t \rightarrow \infty} = 0 \Rightarrow c_{eq} = \frac{k_{des}f(\Gamma_{eq})}{k_{ads}g(\Gamma_{eq})} \quad (2.26)$$

Un caso de interés es aquél donde el ritmo de adsorción depende de la fracción de superficie por recubrir además de $c(0, t)$ y el ritmo de desorción varía proporcionalmente con Γ :

$$\begin{cases} g(\Gamma) = 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \quad ,, \quad f(\Gamma) = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \\ \frac{d\Gamma(t)}{dt} = k_{ads} \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \right) c(0, t) - k_{des} \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \end{cases}$$

siendo Γ_m la concentración superficial en exceso en condiciones de monocapa. Como ocurría con la adsorción controlada por difusión, se necesita

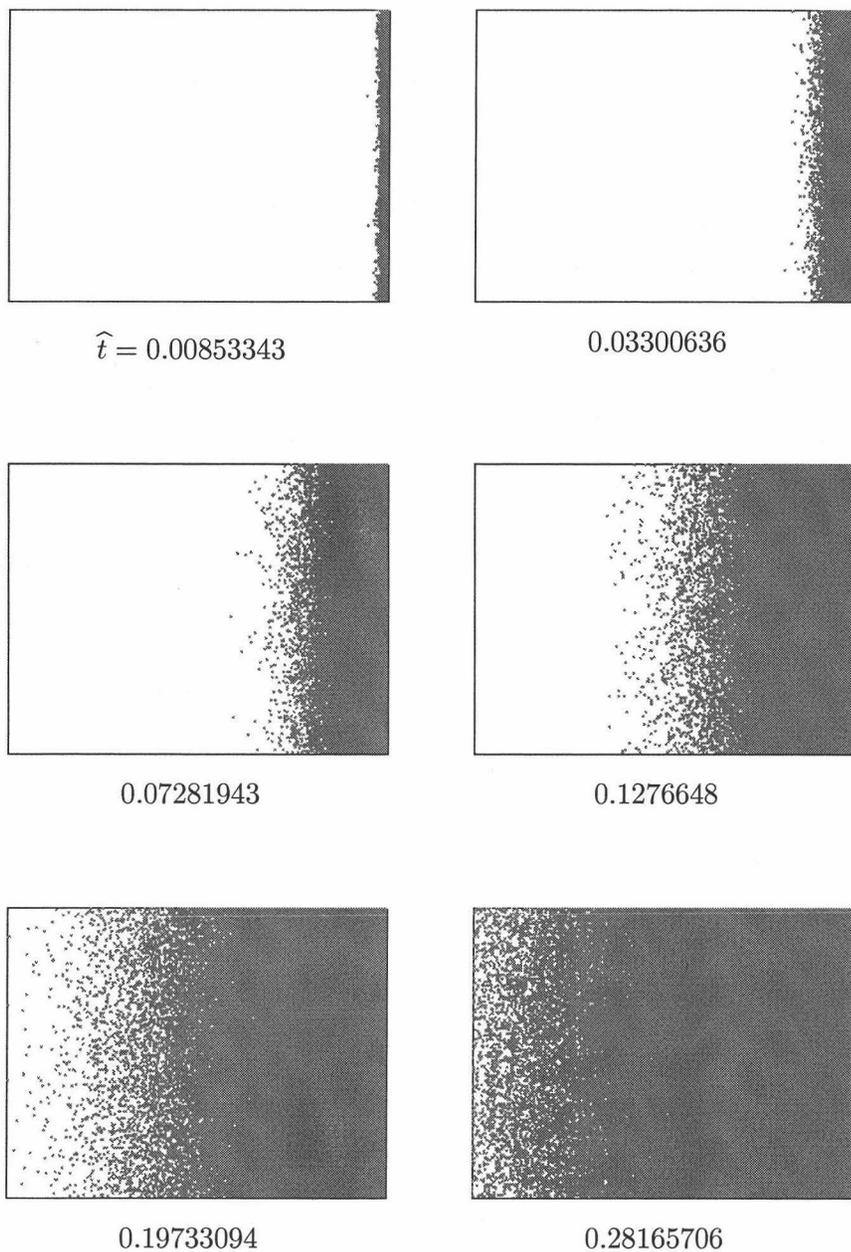


Figura 2.9: Difusión bidimensional sin retro-difusión simulada para distintos tiempos adimensionales (ec. 2.23a). Siendo $\hat{t} \equiv \frac{\sqrt{D}t}{L}$ y la celda rectangular siendo L la distancia longitudinal

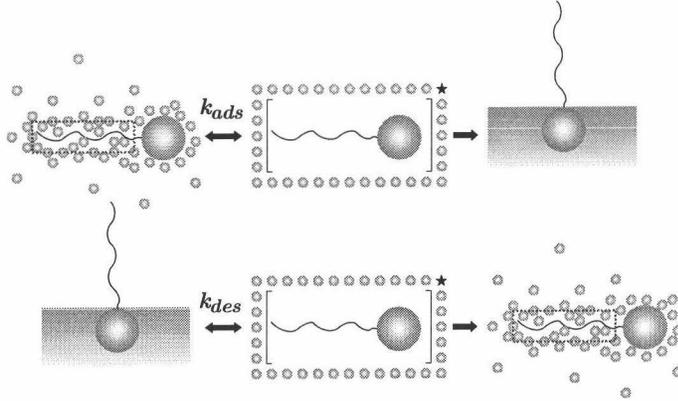


Figura 2.10: Etapas en la adsorción/desorción por transferencia

conocer la concentración en la subsuperficie, $c(0, t)$. Una solución aproximada se basaría en suponer tiempos grandes donde la subsuperficie está saturada, $c(0, t) \simeq c_{eq}$:

$$\Gamma(t) = \Gamma_m \frac{k_{ads} c_{eq}}{k_{ads} c_{eq} + k_{des}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{trans}}} \right) \quad , \quad \tau_{trans} \equiv \frac{\Gamma_m}{k_{ads} c_{eq} + k_{des}} \quad (2.27)$$

dependencia que se corrobora en la simulación [106, 107] de la fig. 2.11 para el caso $k_{des} = 0$.

Ecuación superficial de estado

Un aspecto importante, tanto en tensioactivos puros como mezclados, es la relación entre la tensión superficial γ_{eq} y la concentración superficial en exceso Γ_{eq} , es decir, la llamada *ecuación superficial de estado*. La ecuación superficial de estado más simple es la ec. 2.16, es decir la isoterma de Langmuir–von Szyskowski (ec. 2.17):

$$\gamma_{eq}(\Gamma_{eq}) = \gamma_0 + RT\Gamma_m \ln \left(1 - \frac{\Gamma_{eq}}{\Gamma_m} \right)$$

que para disoluciones diluidas ($\Gamma_{eq} \ll \Gamma_m$) coincide con la correspondiente a una isoterma de Henry:

$$\gamma_{eq}(\Gamma_{eq}) = \gamma_0 - RT\Gamma_{eq} \quad (2.28)$$

Estas ecuaciones superficiales de estado se pueden extender e interpretar como ecuaciones superficiales *cinéticas*:

$$\gamma(t) = \gamma_{eq} + RT\Gamma_m \ln \left(\frac{\Gamma_m - \Gamma(t)}{\Gamma_m - \Gamma_{eq}} \right) \quad (2.29a)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 - RT\Gamma(t) = \gamma_{eq} - RT(\Gamma(t) - \Gamma_{eq}) \quad (2.29b)$$

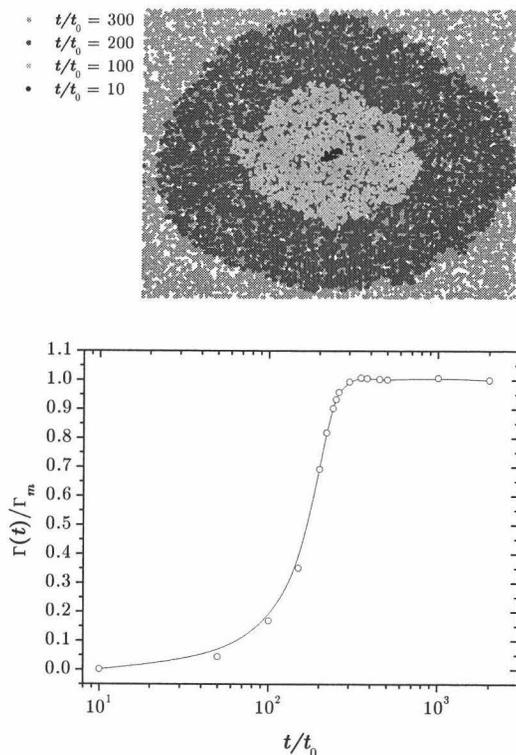


Figura 2.11: Adsorción bidimensional simulada en función del tiempo

Con la ec. 2.29b, se llega a la dependencia explícita $\gamma = \gamma(t)$ mediante las concentraciones superficiales instantáneas obtenidas por difusión (ec. 2.23b):

$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2RTc_0\sqrt{\frac{D}{\pi}}\sqrt{t} \quad (2.30)$$

y por transferencia (ec. 2.27):

$$\gamma(t) = \gamma_0 - \mathcal{R}T\Gamma_{eq}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{trans}}}\right) \quad (2.31)$$

2.3.3 Interfaz sólido-líquido

La adsorción de tensioactivos iónicos sobre sólidos es un fenómeno que controla muchos de los procesos interfaciales como la detergencia, la floculación, la extracción de crudo y la flotación ya que modifican la mojabilidad del sólido y cambian la estabilidad coloidal de dispersiones y emulsiones. La adsorción se ve influenciada por distintas interacciones entre el sólido

(*adsorbente*), el disolvente y las especies disueltas (*adsorbatos*), como las atracciones electrostáticas, los enlaces covalentes, los puentes de hidrógeno o interacciones apolares, las interacciones laterales entre las especies adsorbidas y la deshidratación. En los sistemas reales la adsorción se convierte en un proceso complejo al depender de las propiedades del sólido, la fuerza iónica de la disolución, la composición del tensioactivo, la naturaleza del disolvente, el *pH* y la temperatura del sistema. Conocer bien estos factores que afectan a la cantidad adsorbida así como a la estructura de la capa de adsorción, puede optimizar el uso de los tensioactivos.

Cinéticas de adsorción

La adsorción desde disolución sobre sólidos es un proceso de intercambio, donde su ritmo viene dictado por el transporte hacia la superficie, la adsorción propiamente dicha y la desorción. El formalismo aplicable a la interfaz sólido-líquido es esencialmente el mismo que en la interfaz líquido-vapor. Dado que los procesos de adsorción y desorción son muy rápidos, el sólido no debería sufrir histéresis por porosidad, reactividad química, etc.. y si a esto se le añade el que los métodos habituales (p.e. método por empobrecimiento) para medir concentraciones superficiales en exceso no permiten realizar muestreos en tiempo con facilidad, queda justificado el por qué en la bibliografía apenas existen trabajos sobre cinéticas de adsorción en sólidos.

Para no caer en confusión o en el uso de simbología demasiado compleja, a partir de ahora se van a notar las magnitudes en equilibrio sin el subíndice *eq* ya que no se va a volver a referir a las instantáneas. Una de esas magnitudes será la concentración (tanto fracción molar como molaridad).

Isoterma de Langmuir

En análisis de la adsorción se puede llevar fenomenológicamente o bien a partir de algún modelo. En el último caso, toda adsorción está caracterizada por tres parámetros: la concentración de tensioactivo en la interfaz, la orientación del tensioactivo y la constante de equilibrio que da información del mecanismo. Estos tres parámetros están incluidos en la relación termodinámica $\Gamma = \Gamma(c)$ denominada *isoterma de adsorción*, donde *c* representa la concentración de adsorbato en disolución, *en equilibrio* con la interfaz, y Γ la concentración superficial en exceso. En este mismo capítulo ya se ha presentado la isoterma de Langmuir (ec. 2.18) pero las hipótesis de las que parte se enfatizan a continuación:

1. El sólido debe ser energéticamente homogéneo: cada sitio es equivalente

2. Existe un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las libres en disolución, siendo k_{ads} y k_{des} las constantes de la adsorción y desorción, respectivamente de manera que la constante de equilibrio es $K'_L \equiv \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ (estrictamente no es una constante de equilibrio por no ser adimensional)
3. Existe un máximo en la adsorción que corresponde con la formación de una *monocapa*: cada molécula ocupa un único sitio
4. Se desprecian las interacciones laterales: la molécula se adsorberá independientemente de si alguno de los sitios vecinos está ocupado

La ec. 2.18 se ha deducido desde la Termodinámica pero también es posible deducirla desde la Cinética. Si en la ec. 2.26 se sustituyen las siguientes funciones que dan idea de la velocidad de la adsorción/desorción:

$$\begin{cases} g(\Gamma) = 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \\ f(\Gamma) = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \end{cases}$$

se deduce de nuevo la *isoterma de Langmuir*:

$$K'_L c = \frac{\frac{\Gamma}{\Gamma_m}}{1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m}} \quad , , \quad K'_L = \frac{K_L}{c_*} \quad (2.32)$$

donde K_L es la constante de la ec. 2.18, $c_* \equiv \rho_d/M_m$ es la concentración molar del disolvente* y se ha supuesto concentraciones diluidas ($c \ll c_*$). Según la def. 2.15 y $x_{CMC} \simeq 1$ (ec. 2.19, $K_L \simeq K_\infty$), la constante K'_L estará relacionada con ΔG_{ads}^0 , la energía de adsorción estándar por mol bajo dilución infinita:

$$\Delta G_{ads}^0 = -\mathcal{R}T \ln (K'_L c_*) \quad (2.33)$$

El hecho de que muchos sistemas muestren comportamiento tipo Langmuir, incluso cuando las mencionadas hipótesis no se cumplen (como la inevitable interacción lateral de moléculas de tensioactivo), se debe a la mutua compensación de diversos factores que varían la forma de la isoterma.

Cuando un tensioactivo catiónico se adsorbe en una superficie hidrófila (normalmente negativa) se pueden distinguir cuatro etapas (véase fig. 2.12) conforme aumenta la concentración en el seno de la disolución [234]:

Para el agua a $T = 20^\circ\text{C}$, $c_ = 55.46 \text{ M}$

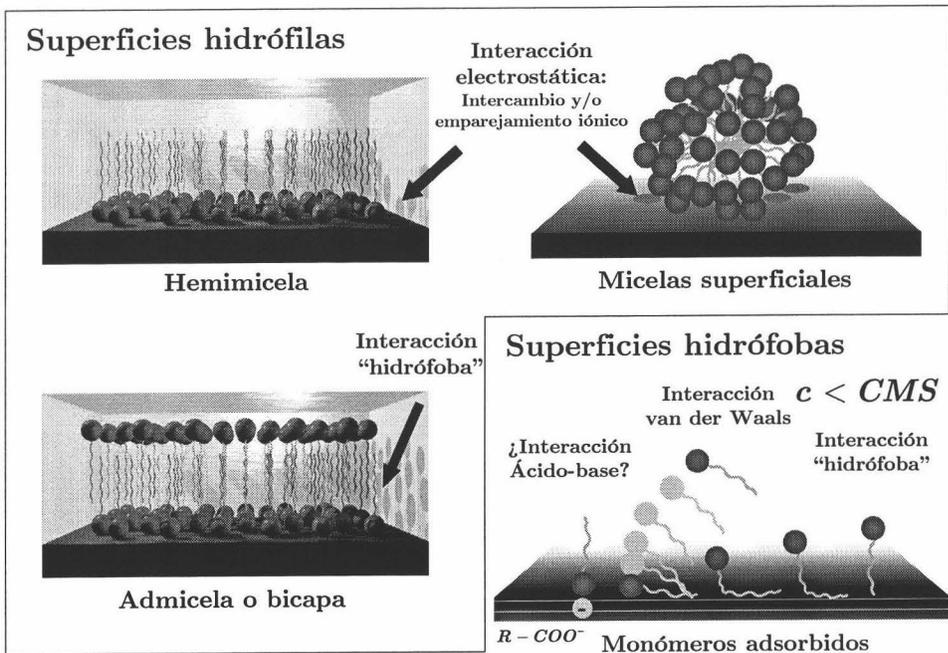


Figura 2.12: Fases en la adsorción de tensioactivos sobre superficies hidrófilas e hidrófobas

1. Por intercambio iónico, el tensioactivo empieza a adsorberse con su grupo cabeza dirigido hacia la superficie
2. Compensación de carga por emparejamiento iónico debido a la formación de *hemimicelas* o micelas superficiales (concentración micelar superficial CMS). Se alcanza una primera meseta[†] en la isoterma que se interpreta como una saturación inicial donde aunque aumente la concentración de monómeros, no existe adsorción.
3. Según se aumenta la concentración, por encima de la CMS , la adsorción es favorecida por la interacción atractiva "hidrófoba" entre las colas de los tensioactivos de la disolución y los adsorbidos, disponiendo los primeros sus grupos cabeza hacia el seno de la disolución invirtiéndose así la carga del adsorbente. A ese tipo de asociaciones micelares en forma de segunda capa de tensioactivos sobre la hemimicela se le conoce como *admicela* o *bicapa* [112]
4. Por interacciones electrostáticas, se atenúa la adsorción y se llega a la segunda y última meseta donde se satura la interfaz por completo

[†]En francés, *plateau*

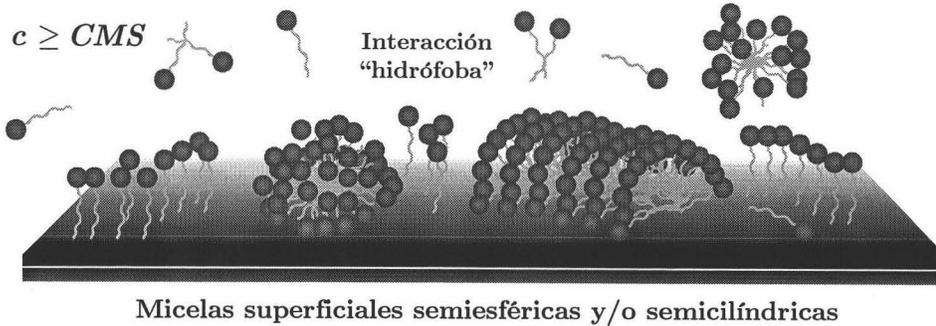


Figura 2.13: Formación de micelas superficiales con distintas geometrías (semiesféricas o semicilíndricas, buscando siempre el máximo área de contacto con el sólido hidrófobo [112]

apareciendo un equilibrio entre las bicapas de tensioactivo formadas en la superficie y los monómeros y micelas en disolución

Cuando el sólido es hidrófobo (véase fig. 2.12), las interacciones que conducen a la adsorción pueden ser de origen químico dando lugar a la formación de un complejo superficial, o de corto alcance como las fuerzas de van der Waals. En el último caso, una vez adsorbida la molécula de tensioactivo y según aumenta la concentración superficial, se acomoda con su cola hidrófoba vertical a la superficie y en contacto directo con ésta. Esto se debe a la interacción “hidrófoba” que puede llegar a ser más fuerte que la repulsión electrostática con tensioactivos de cadena larga al poner en juego una energía por grupo $-\text{CH}_2-$ entre kT y $2kT$. Esta interacción no se trata de una atracción energética entre molécula adsorbato y sólido adsorbente sino de una expulsión entrópica por el disolvente tendiendo las colas hidrófobas a asociarse con distintas geometrías sobre el sólido (véase fig. 2.13). Este tipo de interacción se ve atenuada con la disminución de la temperatura, al contrario que ocurre con los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de van der Waals (interacciones y enlaces energéticos).

Un tipo de isoterma que tiene en cuenta la heterogeneidad superficial es la *isoterma generalizada de Langmuir* [87, 10]:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \left(\frac{(K'_L c)^n}{(K'_L c)^n + 1} \right)^{\frac{m}{n}} \quad (2.34)$$

donde los exponentes m y n dan idea del ancho de la distribución de sitios superficiales. Cuando $m = n \in [0, 1]$ se obtiene la isoterma Langmuir-Freundlich, con $n = 1$ la isoterma generalizada Freundlich y con $m = n = 1$,

la isoterma de Langmuir. Y una posible isoterma que contemple el equilibrio y la formación de micelas superficiales entre monómeros libres y monómeros adsorbidos se puede interpretar como la combinación de dos equilibrios: una primera adsorción de un único monómero sobre la superficie, K'_1 y la asociación de los $n - 1$ restantes con éste último, K'_2 [316, 315, 116]:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{K'_1 c \left(\frac{1}{n} + K'_2 c^{n-1} \right)}{1 + K'_1 c (1 + K'_2 c^{n-1})} \quad (2.35)$$

Efecto de la adsorción en la mojabilidad

Existen multitud de metodologías orientadas al análisis de la influencia de la adsorción en la mojabilidad. Existen los métodos gráficos [292], los que suponen que la ecuación de Young 1.46 se cumple en cada instante suponiendo una adsorción cuasiestática [32, 179]:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL}(c, t) = \gamma_{LV}(c, t) \cos \theta(c, t)$$

etc... Pero la mayoría se basan en la combinación de la ecuación de Gibbs 1.13 para un sistema monocomponente (suponiendo que el contraion del tensioactivo apenas interviene en la adsorción o que existe un electrolito de intercambio en exceso) con la de Young 1.46 [227, 164, 119]. En una primera aproximación, este formalismo puede dar una idea cualitativa de qué adsorción predomina:

$$\left(\frac{\partial \gamma_{LV} \cos \theta}{\partial \ln x} \right)_T = -\mathcal{R}T (\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}) \quad (2.36a)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma_{LV} \cos \theta}{\partial \gamma_{LV}} \right)_T = \frac{\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}} \quad (2.36b)$$

donde a $\gamma_{LV} \cos \theta$ se le suele denominar *tensión de adhesión*. Con la ec. 2.36b se obtiene información de la razón entre la diferencia de adsorción de tensioactivo en las interfaces sólido-vapor y sólido-líquido, con la adsorción en la interfaz líquido-vapor [230, 146]. Así, en el caso de que:

$$0 < \left(\frac{\partial \gamma_{LV} \cos \theta}{\partial \gamma_{LV}} \right)_T < 1 \Rightarrow \Gamma_{SV} > \Gamma_{SL}$$

y si se supone que $\Gamma_{SL} > \Gamma_{LV}$, debido al área disponible, entonces se deduce $2\Gamma_{SL} > \Gamma_{SV} > \Gamma_{SL}$.

Desarrollando la ec. 2.36a se llega a la expresión:

$$\Gamma_{LV} \cos \theta = \Gamma_{SV} - \Gamma_{SL} + \frac{\gamma_{LV}}{\mathcal{R}T} \left(\frac{\partial \cos \theta}{\partial \ln x} \right)_T$$

con la que se puede analizar el proceso de adsorción sobre sólidos hidrófilos:

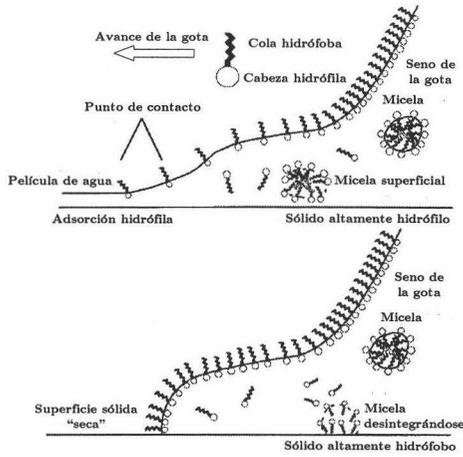


Figura 2.14: Mojado microscópico de disoluciones de tensioactivo sobre sólidos de distinta naturaleza

1. Las moléculas de tensioactivo se adsorben antes de la compensación de carga, con sus grupos-cabeza y colas cerca de la superficie debido a la atracción coulombiana y las interacciones específicas entre los tensioactivos y los grupos superficiales. Esto produce una disminución de la carga neta superficial y un aumento de la hidrofobicidad del mineral:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \ln x} \right)_T > 0 \Rightarrow \Gamma_{SV} < \Gamma_{SL} + \Gamma_{LV} \cos \theta$$

2. Formación de hemimicelas donde el ángulo de contacto es independiente de la concentración:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \ln x} \right)_T = 0 \Rightarrow \Gamma_{SV} = \Gamma_{SL} + \Gamma_{LV} \cos \theta$$

3. Disminución de la hidrofobicidad:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \ln x} \right)_T < 0 \Rightarrow \Gamma_{SV} > \Gamma_{SL} + \Gamma_{LV} \cos \theta$$

En el caso de sólidos hidrófobos se puede afirmar que apenas existe adsorción en la interfaz sólido-vapor porque no se favorece la formación de ninguna fina película de agua (véase fig. 2.14) y por razones energéticas, ya que existe una barrera de energía que impide al tensioactivo, adsorbido en las cercanías de la línea de tres fases, atravesar la interfaz desde la fase acuosa a la fase de vapor [119]. El trabajo necesario para separar las partes

liófila (grupo cabeza, gc) y liófila (hidrocarbonada, hc) de una molécula de tensioactivo en medio acuoso es:

$$\widehat{W} = \widehat{W}_{adh}^{hc/a} + \widehat{W}_{adh}^{gc/a} - \Delta\widehat{F}_{gc/hc}$$

donde $\Delta\widehat{F}_{gc/hc} = -\widehat{W}_{adh}^{gc/hc}$ es el trabajo necesario para formar una molécula de tensioactivo luego:

$$\widehat{W} = 2(\gamma_{hc} + \gamma_{gc} + \gamma_a) - \gamma_{hc/a} - \gamma_{gc/a} - \gamma_{gc/hc}$$

Como la energía superficial *in vacuo* del grupo cabeza es mayor que su energía interfacial en medio acuoso y la energía interfacial de la cadena hidrocarbonada en agua será mayor que la energía interfacial del tensioactivo en el vacío entonces:

$$\widehat{W} \geq 2(\gamma_{hc} + \gamma_a) + \gamma_{gc} - 2\gamma_{gc/hc}$$

que resulta ser un valor positivo y elevado. De esta forma se puede despreciar, en la ec. 2.36a, la adsorción en la interfaz sólido-vapor:

$$\Gamma_{SL} \simeq \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma_{LV} \cos \theta}{\partial \ln x} \right)_T \quad (2.37)$$

y realizar la experiencia como si se tratara de una interfaz líquido-vapor.

Y en el caso de la existencia de la película acuosa (véanse las superficies hidrófilas en la fig. 2.14) deberá aplicarse la ecuación 2.20 y la correspondiente isoterma. Así suponiendo que las adsorciones sólido-líquido y sólido-vapor siguen una isoterma de Langmuir y que el área ocupada por molécula en ambas interfaces coincide, se obtendría la siguiente expresión:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{LV}^0 \cos \theta_0 + RTT_m \ln \left(\frac{1 + K_{SL}x}{1 + K_{SV}x} \right) \quad (2.38)$$

2.4 Doble capa eléctrica

Se denomina *doble capa eléctrica* (véase fig. 2.15) al modelo de atmósfera iónica que rodea una partícula coloidal en disolución, que dependerá del tipo y concentración de especies iónicas presentes (véase ec. 2.42). Debido al tamaño finito de los iones, a la posibilidad de gradientes de la permitividad relativa del medio (reestructuración del agua) y a la existencia de otras interacciones de corto alcance entre iones y partícula como fuerzas de van der Waals; existe una primera capa denominada *capa de Stern* adyacente a la superficie de la partícula donde prevalecen condiciones distintas a las

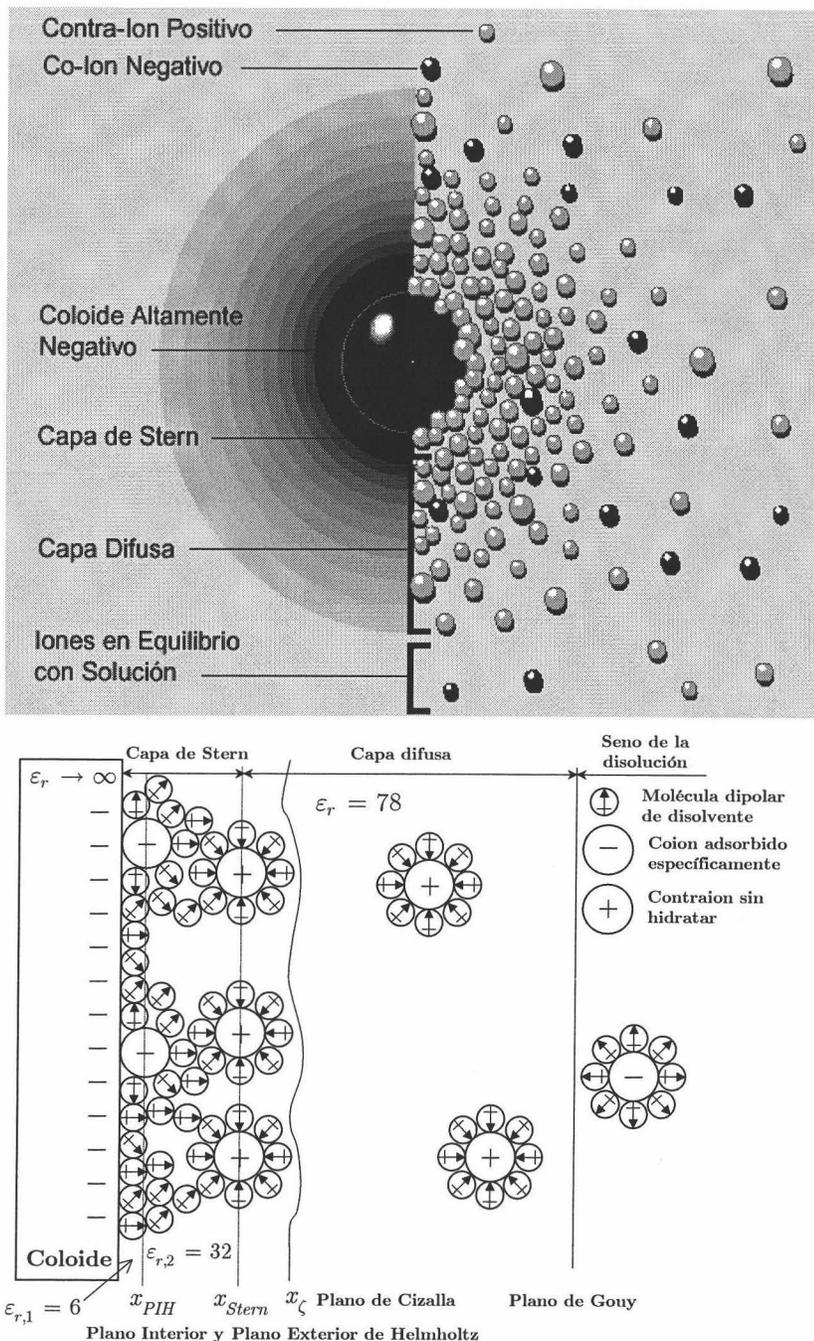


Figura 2.15: Visualización de la estructura interna de la doble capa eléctrica. En la ilustración inferior aparecen coines adsorbidos a la superficie específicamente. Esto es posible cuando el tamaño de los iones es pequeño y las fuerzas de van der Waals importantes

del resto de doble capa y pueden encontrarse tanto contraiones como coiones. Según el espesor de esta capa, el tamaño de los iones y su facilidad para deshidratarse, éstos podrán introducirse en la capa de Stern *adsorbiéndose específicamente*, en caso contrario la capa de Stern carecerá de carga (como ocurre para partículas poco cargadas). Existe un primer plano: *plano interior de Helmholtz*, que limita la región donde se localizan los iones (deshidratados) y moléculas de disolvente adsorbidos sobre la superficie y, que corresponderá con el plano de máximo acercamiento. A la frontera de la capa de Stern se le denomina *plano exterior de Helmholtz*, tal que entre éste y el interior se localizan los primeros contraiones (ya hidratados) no adsorbidos. La capa de Stern repele los contraiones atraídos por la partícula mientras que la propia partícula repele a los coiones que intentan acercarse. Éste equilibrio dinámico forma la *capa difusa* de contraiones donde tienen comportamiento browniano. Éstos disfrutan de una concentración elevada cerca de la capa de Stern, que va disminuyendo con la distancia hasta alcanzar el equilibrio con la concentración de contraiones del seno de la disolución. De forma similar, aunque contraria, en la capa difusa hay un déficit de coiones, cuyo número aumenta gradualmente al alejarse del coloide, debido a que las fuerzas electrostáticas repulsivas de éste son apantalladas por los contraiones, hasta alcanzar el equilibrio con la disolución. Finalmente, a la frontera entre doble capa y seno de la disolución se le llama *plano de Gouy*.

El número local de iones i por unidad de volumen viene dado por la distribución de Boltzmann (equilibrio químico):

$$n_i = n_i^\infty \exp \left[-\frac{w_i}{kT} \right] \quad (2.39)$$

donde n_i^∞ representa la concentración en el seno de la disolución y w_i el trabajo necesario para llevar el ion i desde el seno de la disolución ($\psi = 0$) hasta un punto de la doble capa donde el potencial electrostático es ψ (potencial de campo medio). La *aproximación de Poisson-Boltzmann* considera la disolución ideal con propiedades dieléctricas uniformes y al ion *puntual* con lo que se ignoran las energías involucradas por el desplazamiento de otros iones o la creación de huecos en el disolvente, o cualquier efecto que el ion podría tener sobre la estructura local del disolvente o la distribución iónica. Así, el único trabajo realizado al traer el ion cerca de la superficie de la partícula, es el trabajo eléctrico que se realiza sobre o por el ion conforme éste se mueve en respuesta al campo eléctrico:

$$w_i = z_i e \psi$$

Considerando los iones distribuidos (ec. 2.39) desde el plano exterior de Helmholtz hasta el seno de la disolución (donde $\epsilon_r = cte$ y el potencial es

puramente electrostático), en la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \rho(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_{i=1}^N z_i e n_i^\infty \exp\left[-\frac{z_i e}{kT} \psi\right] \quad (2.40)$$

se llega a la *ecuación de Poisson-Boltzmann* que puede reescribirse en forma adimensional ($y \equiv e\psi/kT$) como:

$$\nabla^2 y = -\kappa^2 \sum_{i=1}^N \frac{n_i^\infty z_i}{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2} \exp[-z_i y] \quad (2.41)$$

donde:

$$\kappa^2 \equiv \frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_{i=1}^N n_i^\infty \frac{z_i^2 e^2}{kT} \quad (2.42)$$

siendo κ^{-1} la *longitud de Debye*. La *aproximación de Debye-Hückel* consiste en suponer energías electrostáticas pequeñas comparadas con la energía térmica ($|z_i y| \ll 1$) de manera que se puede linealizar la ec. 2.41:

$$\nabla^2 y \simeq -\kappa^2 y$$

en cuyo caso la densidad de carga alrededor de un *ion* esférico de carga uniforme $z_i e$ y radio a será:

$$\rho(r > a) = -\kappa^2 \varepsilon_r \varepsilon_0 \psi(r) = -\frac{z_i e}{4\pi} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{(\kappa a + 1) r} \kappa^2 \quad (2.43)$$

y su distribución de carga radial:

$$\frac{dq}{dr} = 4\pi r^2 \rho(r) = -z_i e \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{\kappa a + 1} \kappa^2 r$$

que tendrá un máximo en $r = \kappa^{-1}$. Por lo tanto la longitud de Debye se interpreta como el espesor de la doble capa eléctrica ya que, en media, cada ion que forma la atmósfera circundante a la partícula coloidal, estará rodeado del resto de iones situados a una distancia κ^{-1} . Otra interpretación es considerar la ec. 2.43 como la densidad de carga de una partícula coloidal esférica de manera que:

$$\kappa = \frac{\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle}{1 - \left\langle \frac{a}{r} \right\rangle}$$

donde $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$ representa el promedio de la inversa de la distancia desde el centro de la partícula. De esta forma cuando $\kappa a \gg 1$ entonces $\left\langle \frac{2a}{r} \right\rangle \gg 1$ con lo que la doble capa eléctrica se concentrará en una región muy delgada ocurriendo todo lo contrario para $\kappa a \ll 1$ y $\left\langle \frac{2a}{r} \right\rangle \ll 1$.

2.5 Electroforesis

Un fenómeno electrocinético es la consecuencia del movimiento relativo tangencial de una fase con respecto a la otra cuando la interfaz está cargada. La *electroforesis* es el fenómeno electrocinético que aparece cuando una partícula coloidal inmersa en una solución electrolítica se mueve debido a la aplicación de un campo eléctrico externo \vec{E}_∞ . La partícula en movimiento, que arrastrará consigo iones y moléculas del disolvente adyacentes a su superficie, definirá una segunda superficie envolvente que separará el medio no adherido del solidario a ella. La tangente a esta superficie, la *superficie de cizalladura o cizalla*, tendrá asociada una determinada diferencia de potencial eléctrico con respecto al seno de la disolución, accesible experimentalmente mediante la velocidad relativa de la partícula \vec{v}_e . A dicha diferencia de potencial se le conoce como *potencial ζ o electrocinético*. La magnitud que se determina experimentalmente mediante electroforesis es la *movilidad electroforética* definida como el escalar que multiplica al vector campo eléctrico para obtener la velocidad relativa:

$$\vec{v}_e = \mu_e \vec{E}_\infty$$

Este escalar dependerá del tamaño de la partícula y de la fuerza iónica de la disolución. Nótese que no es posible acceder a través de medidas electroforéticas a ningún tipo de información referente a la región delimitada por la superficie tangente al plano de cizalla y la superficie de la partícula. De ahí que el potencial ζ dé idea de la carga de la unidad cinética y no de la carga que posee la partícula. Es generalmente aceptado que el plano de cizalla se encuentre fuera de la capa de Stern, perteneciendo a la capa difusa.

Sea una partícula* esférica de radio hidrodinámico a_h y carga uniformemente distribuida q , en una disolución electrolítica, y con un potencial superficial ψ_0 igual a:

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a_h}$$

Por encontrarse en un medio de viscosidad η , según la ley de Stokes generalizada, la partícula de viscosidad η_p , sufrirá una fuerza:

$$\vec{F}_v = -6\pi\eta a_h \vec{v}_e \frac{\frac{2}{3} + \frac{\eta_p}{\eta}}{1 + \frac{\eta_p}{\eta}}$$

*en el sentido de unidad cinética: partícula y parte de la doble capa que se encuentra limitada por el plano de cizalla

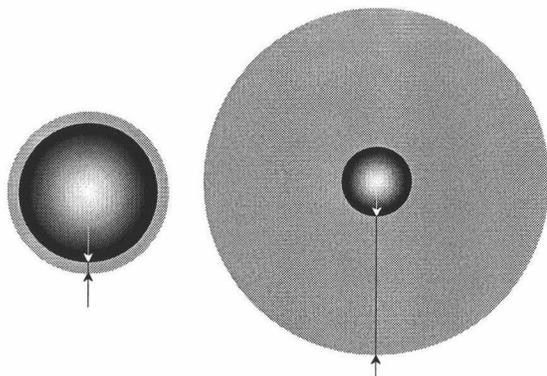


Figura 2.16: Situación de deslizamiento ($\kappa a \gg 1$) y adherencia ($\kappa a \ll 1$) que llevan a los casos límite de Smoluchowski y de Hückel, respectivamente

donde \vec{v}_e es la velocidad de la partícula relativa al fluido. Si se aplica un campo eléctrico \vec{E}_∞ a la disolución, éste ejercerá una fuerza sobre la partícula:

$$\vec{F}_e = 4\pi\epsilon_r\epsilon_o a_h \zeta \vec{E}_\infty$$

de manera que en el caso estacionario $\vec{F}_e = -\vec{F}_v$, la velocidad de la partícula será:

$$\vec{v}_e = \frac{\frac{2}{3} + \frac{\eta_p}{\eta}}{1 + \frac{\eta_p}{\eta}} \frac{\epsilon_r\epsilon_o}{\eta} \zeta \vec{E}_\infty$$

con lo que la movilidad electroforética vendrá dada por:

$$\mu_e = \frac{\frac{2}{3} + \frac{\eta_p}{\eta}}{1 + \frac{\eta_p}{\eta}} \frac{\epsilon_r\epsilon_o}{\eta} \zeta$$

y que tendrá dos formas extremas dependiendo de si la superficie de la partícula está en condiciones de *deslizamiento* ($\eta_p \gg \eta$) o de *adherencia* ($\eta_p \ll \eta$):

$$\mu_e = \begin{cases} \frac{\epsilon_r\epsilon_o}{\eta} \zeta & \eta_p \gg \eta \\ \frac{2\epsilon_r\epsilon_o}{3\eta} \zeta & \eta_p \ll \eta \end{cases} \quad (2.44)$$

que corresponden a una situación donde $\kappa a \gg 1$ (doble capa eléctrica delgada) conocida como *ecuación de Smoluchowski* [290] y $\kappa a \ll 1$ (doble

	$f_1(\kappa a)$
Exacta	$1 - e^{\kappa a} (5E_7(\kappa a) - 2E_5(\kappa a))$
Ohshima	$\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \left(1 + \frac{5}{2\kappa a(1+2e^{-\kappa a})}\right)^{-3}$
$\kappa a \lesssim 15$	$\frac{2}{3} + \frac{(\kappa a)^2}{24} - \frac{5(\kappa a)^3}{72} - \frac{(\kappa a)^4}{144} + \frac{(\kappa a)^5}{144} + \left(1 - \frac{(\kappa a)^2}{12}\right) \frac{(\kappa a)^4}{12} e^{\kappa a} E_1(\kappa a)$
$\kappa a \gtrsim 55$	$1 - \frac{3}{\kappa a} + \frac{25}{(\kappa a)^2} - \frac{220}{(\kappa a)^3} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\kappa a)^4}\right)$

Tabla 2.3: Función de Henry. E_n representa la integral exponencial de orden n : $E_n(x) \equiv x^{n-1} \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t^n} dt \quad n \geq 1$

capa eléctrica espesa) conocida como *ecuación de Hückel* [130] (véase fig. 2.16).

Las condiciones fenomenológicas de deslizamiento y adherencia deben tratarse más formalmente, a través de la resolución de las ecuaciones que gobiernan un fenómeno electrocinético. En la demostración de Hückel, se había ignorado la deformación del campo eléctrico alrededor de la partícula mientras que Smoluchowski supuso que el campo era uniforme y tangencial a la superficie de la partícula. Henry [126] calculó la fuerza por unidad de volumen que actúa sobre la doble capa debido al campo eléctrico suponiendo que la doble capa no se deforma. Debido a que la atmósfera iónica y con ella el fluido cercano a la partícula se mueven en sentido contrario al de la partícula, el arrastre debido al flujo electrosmótico afectará a la velocidad de la partícula. A este efecto se le conoce como *efecto de retardo*. Este efecto es despreciable cuando los efectos electrocinéticos se minimizan: $\kappa a \gg 1$ y es notable en caso contrario: $\kappa a \ll 1$. El efecto de retardo conecta las ecuaciones de Smoluchowski y Hückel mediante la ecuación:

$$\mu_e = f_1(\kappa a) \frac{\varepsilon_r \varepsilon_o}{\eta} \zeta \tag{2.45}$$

siendo $f_1(\kappa a)$ la función de Henry. En la tabla 2.3 se muestran la expresión exacta [126], los desarrollos en serie de potencias en casos extremos y una aproximación de Ohshima [196] que facilita el cálculo con un error relativo máximo por debajo del 1% (véase fig. 2.17).

Normalmente se definen las siguientes magnitudes reducidas:

$$\hat{\mu}_e \equiv \frac{3\eta e}{2\varepsilon_r \varepsilon_o kT} \mu_e \quad , , \quad \hat{\zeta} \equiv \frac{e\zeta}{kT} \tag{2.46a}$$

$$m_i \equiv \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_o}{3\eta D_i} \left(\frac{kT}{e}\right)^2 = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_o \mathcal{R}T z_i^2}{3\eta \Lambda_i^\infty} = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_o \mathcal{R}T}{3\eta \mathcal{F}e} f_i \tag{2.46b}$$

con las que la ec. 2.45 queda de la forma:

$$\widehat{\mu}_e = \frac{3}{2} f_1(\kappa a) \widehat{\zeta}$$

La magnitud reducida m_i (def. 2.46b) es la movilidad iónica reducida del ion i -ésimo donde intervienen el coeficiente de difusión D_i , la conductancia iónica molar límite (a dilución infinita) $\Lambda_i^{\infty*}$ y el coeficiente iónico de arrastre f_i , y que son equivalentes según la relación de Einstein y la ec. 2.5:

$$\frac{1}{f_i} = \frac{D_i}{kT} = \frac{\Lambda_i^{\infty}}{\mathcal{F} z_i^2 e}$$

El caso más simple es el de un único electrolito, en ese caso se denotará por m_+ la movilidad iónica reducida de los *coiones* y por m_- la movilidad iónica reducida de los *contraiones*. En este caso la movilidad electroforética dependerá de:

$$\widehat{\mu}_e = f(\kappa a, \widehat{\zeta}, z_+, m_+, z_-, m_-)$$

dejando patente que el papel de los coiones y contraiones no es intercambiable. Y cuando el electrolito es simétrico $z_+ = z_- = z$ ($z > 0$) se eligen las siguientes magnitudes reducidas:

$$\widetilde{\mu}_e \equiv z \widehat{\mu}_e \quad , , \quad \widetilde{\zeta} \equiv z \widehat{\zeta} \quad , , \quad \widetilde{m}_{\pm} \equiv \frac{m_{\pm}}{z^2}$$

y en ese caso:

$$\widetilde{\mu}_e = f(\kappa a, \widetilde{\zeta}, \widetilde{m}_+, \widetilde{m}_-)$$

La relación 2.45, es válida para potenciales $\zeta < 25$ mV para los que la doble capa apenas se deforma durante el movimiento de la partícula en la electroforesis. La deformación de la doble capa eléctrica por la aplicación del campo eléctrico, se debe a dos efectos superpuestos: el efecto de retardo y el *efecto de relajación* en el que por el propio movimiento de la partícula, la atmósfera iónica adopta una forma asimétrica por razones inerciales obligando a los iones a reagruparse constantemente para hacer coincidir el centro de carga positiva con el de carga negativa. Debido a este efecto de polarización de la doble capa, para cualquier valor de κa y de potencial ζ no excesivamente bajo, la movilidad depende de κa y ζ de una forma muy

*que está relacionado con la conductancia iónica equivalente límite por la relación $z_i \Lambda_i^{\infty} = \Lambda_{i,eq}^{\infty}$

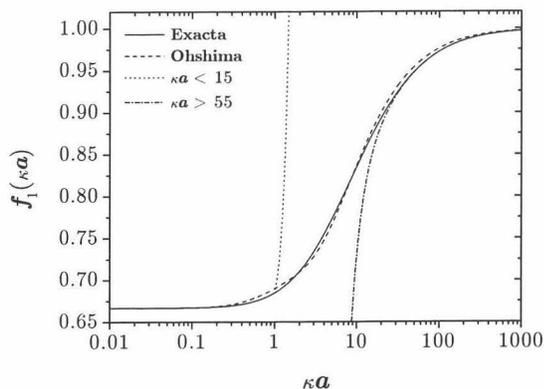


Figura 2.17: Función de Henry $f_1(\kappa a)$

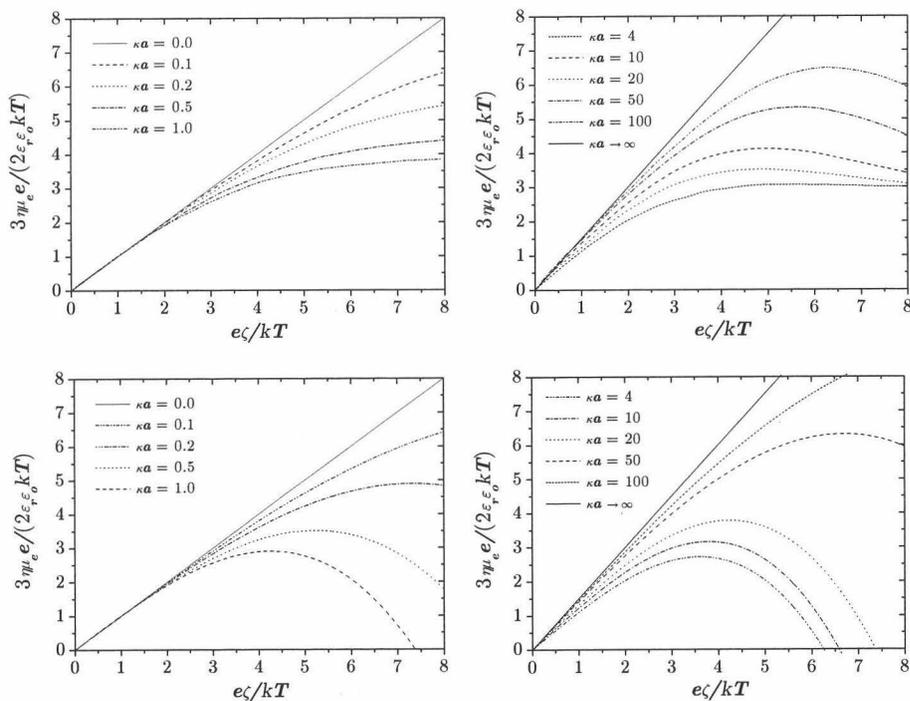


Figura 2.18: Movilidad electroforética reducida de una partícula esférica en una disolución de KCl a 25°C ($m_+ = 0.176$, $m_- = 0.169$) en función del potencial ζ reducido para distintos valores de κa . La primera fila corresponde al método de O'Brien y White y la segunda a la expresión de Booth

compleja. La resolución exacta del problema electroforético la presentaron O'Brien y White [191] mediante cálculo numérico aunque antes Wiersema *et al.* [299] sentaron las bases del mismo problema computacional. Es en estas soluciones donde se observa un máximo en la movilidad electroforética para $\kappa a \geq 2.75$ y potenciales $\zeta \geq 125$ mV (véase fig. 2.18) debido al efecto de relajación, es decir, lejos de las regiones de validez de las ec. 2.44–2.45. La partícula según más cargada está (mayor potencial ζ), mayor velocidad adquiere acelerándose el flujo tangencial de contraiones en la doble capa, y como éste pretende igualar el potencial alrededor de la partícula, el movimiento de ésta se retarda. La existencia de este máximo implica que para un mismo valor de μ_e existen dos posibles valores para ζ aunque siguiendo criterios apriorísticos relacionados con la carga del sistema, se elegirá uno u otro, teniendo en cuenta que sistemas con $\zeta > 250$ mV apenas existen. Una forma de evitar esta ambigüedad es añadiendo un nuevo electrolito que pronuncie el efecto de relajación, desplazando la curva.

Teniendo en cuenta el efecto de relajación, han sido muchos investigadores los que han intentando obtener expresiones analíticas que mejorasen la función de Henry. Así Overbeek [200] y Booth [26] a partir de un método basado en perturbaciones, expresaron la movilidad electroforética en potencias de ζ hasta orden 3 y 4, para electrolito simétrico:

$$\tilde{\mu}_e^{\text{Ov}} = \frac{3}{2} f_1(\kappa a) \tilde{\zeta} - \left(f_{3,2}(\kappa a) - f_{3,1}(\kappa a) + \frac{\tilde{m}_+ + \tilde{m}_-}{2} f_{3,4}(\kappa a) \right) \tilde{\zeta}^3 \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_e^{\text{B}} = \frac{3}{2} f_1(\kappa a) \tilde{\zeta} + (g_{3,1}(\kappa a) + 3(\tilde{m}_+ + \tilde{m}_-) g_{3,2}(\kappa a)) \tilde{\zeta}^3 \\ + 3(\tilde{m}_+ - \tilde{m}_-) g_4(\kappa a) \tilde{\zeta}^4 \end{aligned} \quad (2.48)$$

y para electrolito antisimétrico:

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_e^{\text{Ov}} = \frac{3}{2} f_1(\kappa a) \hat{\zeta} + (z_- + z_+) f_2(\kappa a) \hat{\zeta}^2 - (z_+ z_- f_{3,1}(\kappa a) \\ + (z_+^2 + z_+ z_- + z_-^2) f_{3,2}(\kappa a) - (z_+ + z_-)^2 f_{3,3}(\kappa a) \\ + \frac{z_+ m_+ - z_- m_-}{z_+ - z_-} f_{3,4}(\kappa a)) \hat{\zeta}^3 \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_e^{\text{B}} = \frac{3}{2} f_1(\kappa a) \hat{\zeta} + (z_- + z_+) f_2(\kappa a) \hat{\zeta}^2 + ((z_+^2 + z_+ z_- + z_-^2) g_{3,1}(\kappa a) \\ + 6 \frac{z_+ m_+ - z_- m_-}{z_+ - z_-} g_{3,2}(\kappa a)) \hat{\zeta}^3 + 6 \frac{z_+^2 m_+ - z_-^2 m_-}{z_+ - z_-} g_4(\kappa a) \hat{\zeta}^4 \end{aligned} \quad (2.50)$$

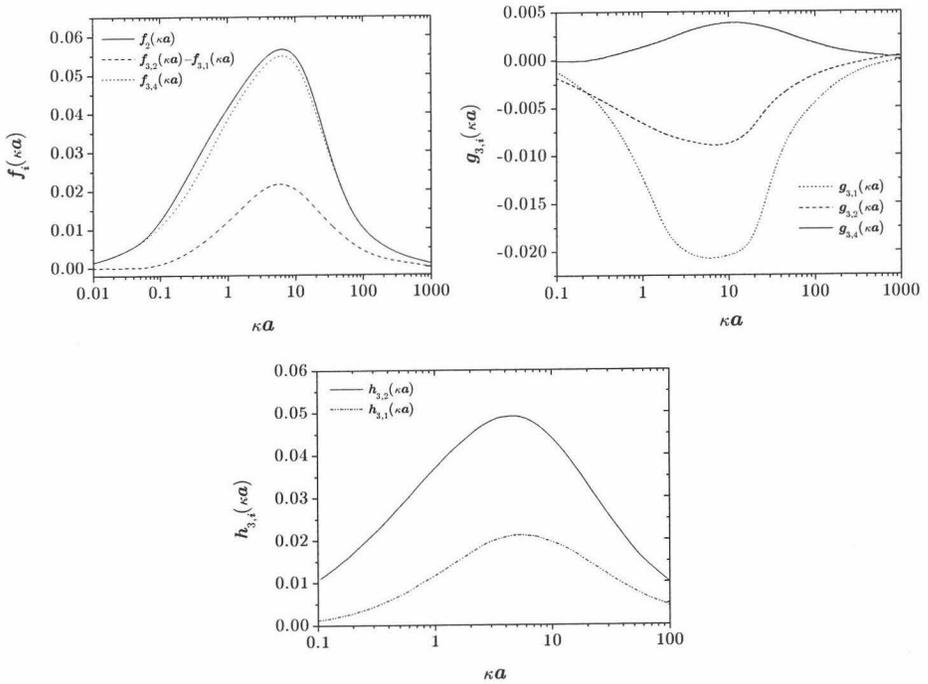


Figura 2.19: Funciones de κa que aparecen en las expresiones de Overbeek, Booth y Ohshima

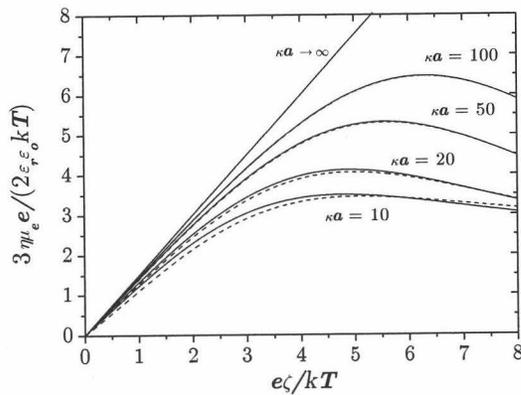


Figura 2.20: Comparación de la movilidad electroforética reducida $\hat{\mu}_e$ de O'Brien y White (línea continua) y la aproximada (línea discontinua) de Ohshima para $\kappa a \geq 10$. $m_+ = 0.176$, $m_- = 0.169$

Ohshima	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	n
$h_{3,1}(\kappa a)$	0.011	0.400	0.520	0.18	0.208	0.25	7.40	3
$h_{3,2}(\kappa a)$	0.029	0.179	0.929	3.90	0.166	-1.38	0.32	3

Tabla 2.4: Coeficientes de las funciones $h_{3,i}(\kappa a)$ de Ohshima

donde cada función se representa en la fig. 2.19 salvo $f_{3,3}(\kappa a)$ y $f_{3,1}(\kappa a)$ ya que Overbeek no las mostraba en su publicación [200] argumentando que, de los términos de $\tilde{\zeta}^3$ predomina el último. Aunque corrigen la ecuación de Henry, por la naturaleza del método en serie, estas expresiones están limitadas a potenciales bajos (fig. 2.18).

Ohshima *et al.* [199] desarrollaron una relación exacta hasta orden $\frac{1}{\kappa a}$ aplicable a cualquier valor de ζ y $\kappa a \geq 10$ y una aproximación a ésta, más manejable (véase fig. 2.20). Desafortunadamente, el desarrollo asintótico de la movilidad en potencias de $\frac{1}{\kappa a}$ no tiene sentido para $\kappa a < 10$.

Finalmente Ohshima [198] ha replanteado el tratamiento que hicieron Overbeek y Booth pero ajustando las funciones correspondientes a una función del tipo:

$$h(\kappa a) = c_1 \kappa a \frac{1 + c_2 \kappa a + c_3 e^{-c_4 \kappa a}}{(1 + c_5 \kappa a + c_6 e^{-c_7 \kappa a})^n}$$

con las que ha llegado a la expresión para electrolito simétrico:

$$\tilde{\mu}_e^{\text{Oh}} = \frac{3}{2} f_1(\kappa a) \tilde{\zeta} - \left(h_{3,1}(\kappa a) + \frac{\tilde{m}_+ + \tilde{m}_-}{2} h_{3,2}(\kappa a) \right) \tilde{\zeta}^3 \quad (2.51)$$

donde las distintas funciones están definidas en la tabla 2.4 y representadas en la fig.2.19. Identificando términos en el desarrollo en serie de μ_e , es posible relacionar las funciones de Overbeek y Booth con las de Ohshima (véase tabla 2.5) aunque en ciertas regiones pueden diferenciarse hasta un 20% [299].

Ohshima	$h_{3,1}(\kappa a)$	$h_{3,2}(\kappa a)$	—
Booth	$-g_{3,1}(\kappa a)$	$-6g_{3,2}(\kappa a)$	$g_4(\kappa a)$
Overbeek	$f_{3,2}(\kappa a) - f_{3,1}(\kappa a)$	$f_{3,4}(\kappa a)$	—

Tabla 2.5: Equivalencia entre funciones de Ohshima, Booth y Overbeek

Existen otras alternativas como la de Dukhin–Semenikhin, quienes considerando el caso de doble capa eléctrica delgada ($\kappa a \geq 150$) [249] llegaron a una compleja expresión [248] para electrolito simétrico $z - z$:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_e^{\text{D-S}} = & \frac{3}{2}\tilde{\zeta} \left[1 - f\left(\tilde{\zeta}, \tilde{m}_{\pm}, \kappa a\right) \left\{ 2 \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{4} + \right. \right. \\ & + \frac{3}{2}\tilde{m}_{\pm} \left(\mp \frac{4}{\tilde{\zeta}} e^{\mp \tilde{\zeta}/4} \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{4} \pm 1 \right) \frac{\tilde{\zeta}}{2 \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{2}} + 4 \ln \cosh \frac{\tilde{\zeta}}{4} (1 + \\ & \left. \left. + \frac{3}{2}\tilde{m}_{\pm} \left(\pm \frac{4}{\tilde{\zeta}} e^{\mp \tilde{\zeta}/4} \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{4} - 1 \right) \frac{\tilde{\zeta}}{2 \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{2}} \right) \right\} \right] \quad (2.52) \end{aligned}$$

donde la función f viene dada por la expresión:

$$\begin{aligned} f\left(\tilde{\zeta}, \tilde{m}_{\pm}, \kappa a\right) \equiv & 2 \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{2} \left[\kappa a + 8 \sinh^2 \frac{\tilde{\zeta}}{4} + \right. \\ & \left. + 6\tilde{m}_{\pm} \left(\mp \frac{4}{\tilde{\zeta}} e^{\mp \tilde{\zeta}/4} \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{4} + 2 \ln \left(1 \pm \tanh \frac{\tilde{\zeta}}{4} \right) \right) \right]^{-1} \end{aligned}$$

Los términos que contengan el signo \pm , por simplificar, deben sustituirse por la suma de idénticos términos pero con signo opuesto. O'Brien y Hunter [190] simplificaron la expresión 2.52 despreciando aquellos términos que menos peso aportaban en un orden de $1/(\kappa a)$ ($\tilde{m}_+ = \tilde{m}_-$):

$$\tilde{\mu}_e^{\text{O-H}} = \frac{3}{2}\tilde{\zeta} \frac{\frac{\kappa a}{1+3\tilde{m}_-} - \frac{2 \ln 4}{\tilde{\zeta}} \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{2}}{2e^{\tilde{\zeta}/2} + \frac{\kappa a}{1+3\tilde{m}_-}}$$

Si el plano de cizalla se desplazara hacia el seno de la disolución, el potencial ζ lógicamente disminuiría y además aumentaría la probabilidad de conducción iónica entre el plano de cizalla y el plano exterior de Helmholtz dando lugar a una reducción *anómala* en la movilidad electroforética. Si no se tiene en cuenta este último efecto, el potencial ζ calculado estará infravalorado. Se introdujo este efecto en la expresión 2.52 mediante dos variables adicionales, el potencial en el plano exterior de Helmholtz (lo que se conoce como *potencial difuso* ψ_d) y la razón, p , entre los coeficientes de

difusión de los iones cerca de la partícula y en el seno [78]:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_e^{\text{D-S}} = & \frac{3}{2}\tilde{\zeta} \left[1 - g\left(\tilde{\zeta}, \tilde{m}_{\pm}, \kappa a, zy_d, p\right) \left\{ (*)_1 + 2 \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{4} + \right. \right. \\ & + \frac{3}{2}\tilde{m}_{\pm} \frac{\tilde{\zeta}}{2 \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{2}} \left(\mp \frac{4}{\tilde{\zeta}} e^{\mp \tilde{\zeta}/4} \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{4} \pm 1 \right) + 4 \ln \cosh \frac{\tilde{\zeta}}{4} ((*)_2 + 1 + \\ & \left. \left. + \frac{3}{2}\tilde{m}_{\pm} \frac{\tilde{\zeta}}{2 \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{2}} \left(\pm \frac{4}{\tilde{\zeta}} e^{\mp \tilde{\zeta}/4} \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{4} - 1 \right) \right) \right\} \right] \quad (2.53) \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{cases} (*)_1 = p \sinh \frac{\tilde{\zeta} + zy_d}{2} \sinh \frac{\tilde{\zeta} - zy_d}{2} \\ (*)_2 = p \cosh \frac{\tilde{\zeta} + zy_d}{2} \sinh \frac{\tilde{\zeta} - zy_d}{2} \end{cases}$$

y:

$$\begin{aligned} g\left(\tilde{\zeta}, \tilde{m}_{\pm}, \kappa a, y_d, p\right) \equiv & 2 \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{2} \left[2(*)_1 + \kappa a + 8 \sinh^2 \frac{\tilde{\zeta}}{4} + \right. \\ & \left. + 6m_{\pm} \left(\mp \frac{4}{\tilde{\zeta}} e^{\mp \tilde{\zeta}/4} \sinh \frac{\tilde{\zeta}}{4} + 2 \ln \left(1 \pm \tanh \frac{\tilde{\zeta}}{4} \right) \right) \right]^{-1} \end{aligned}$$

de manera que la expresión 2.53 cuando $p = 0$ ó $\psi_d = \zeta$, se reducirá a 2.52.

Como se observa en la fig. 2.21, la movilidad electroforética de Dukhin y Semenikhin (ec. 2.53) es mayor que la movilidad electroforética de O'Brien y White cuando $p > 0$. El hecho de que, en determinadas circunstancias, la solución de O'Brien y White no reproduzca los resultados experimentales y exista una evidente disparidad entre potenciales ζ medidos mediante distintas técnicas electrocinéticas, no es novedoso [141]. Chow y Takamura, utilizando emulsiones de betún en agua [47] y partículas de látex [46], observaron que la solución numérica de O'Brien y White sobreestima el efecto de relajación para $1 < \kappa a < 100$ y $|\zeta| > 100$ mV debido a la densidad de grupos fuertes superficiales de las primeras y a cuestiones de rugosidad [261] que alteran la posición x_{ζ} , la densidad de carga superficial y la conductividad superficial de las segundas. Como alternativa [65], se pueden aplicar las ecuaciones 2.49–2.50–2.51 en dichas condiciones donde proporcionan valores de potencial ζ mayores que los de O'Brien y White tal y como se aprecia en la fig. 2.18. Por otro lado, este tipo de ecuaciones resuelven el problema de la aproximación de Ohshima para $\kappa a < 10$, para potenciales bajos.

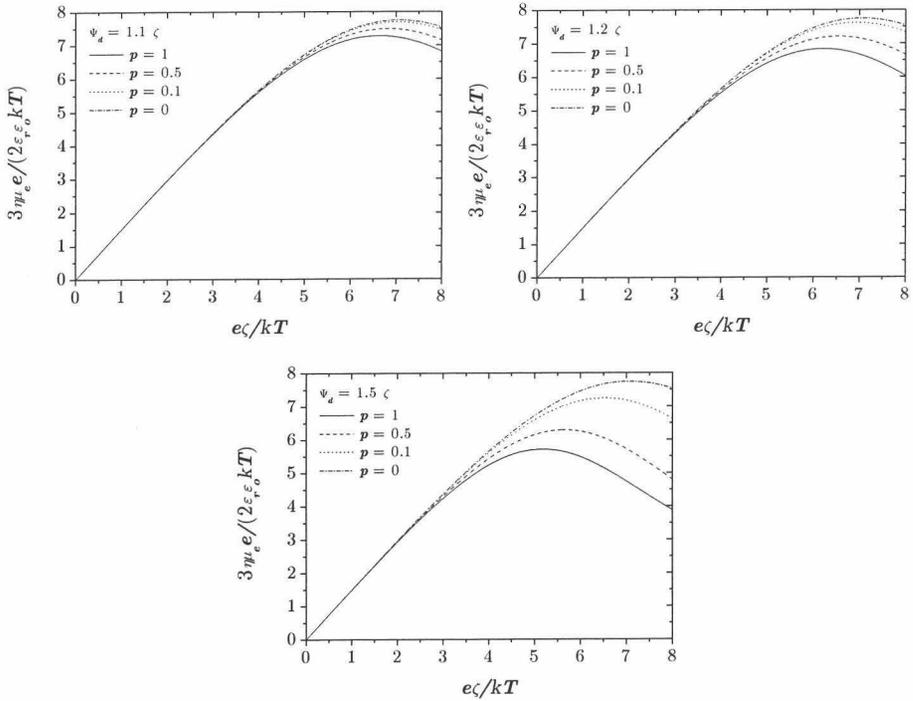


Figura 2.21: Movilidad electroforética reducida de una partícula esférica en una disolución de KCl a 25°C ($m_+ = 0.176$, $m_- = 0.169$) en función del potencial ζ reducido para $\kappa a = 200$ y teniendo en cuenta la conducción superficial iónica *anómala* con distintos valores de p y ψ_d

Debe notarse que, por simplicidad, en todas las expresiones analíticas se utiliza un único electrolito. La generalización a más especies es compleja aunque existen aproximaciones, considerando movilidades iónicas y valencias *efectivas* para los contraiones y coiones:

$$\begin{aligned}
 m_{\pm}^{ef} &\equiv \frac{\sum_{i=1}^{N_{\pm}} n_{\pm i}^{\infty}}{\sum_{i=1}^{N_{\pm}} \frac{n_{\pm i}^{\infty}}{m_{\pm i}}} & \text{ó} & \quad m_{\pm}^{ef} \equiv \frac{\sum_{i=1}^{N_{\pm}} n_{\pm i}^{\infty} m_{\pm i}}{\sum_{i=1}^{N_{\pm}} n_{\pm i}^{\infty}} \\
 z_{\pm}^{ef} &\equiv \frac{\sum_{i=1}^{N_{\pm}} z_{\pm i} n_{\pm i}^{\infty}}{\sum_{i=1}^{N_{\pm}} \frac{n_{\pm i}^{\infty}}{z_{\pm i}}} & \text{ó} & \quad z_{\pm}^{ef} \equiv \frac{\sum_{i=1}^{N_{\pm}} z_{\pm i} n_{\pm i}^{\infty}}{\sum_{i=1}^{N_{\pm}} n_{\pm i}^{\infty}}
 \end{aligned}$$

o bien por extensión (véase tabla 2.6).

$\frac{z_+^2 m_+ - z_-^2 m_-}{z_+ - z_-}$	$\frac{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^3 m_i}{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2}$
$\frac{z_+ m_+ - z_- m_-}{z_+ - z_-}$	$\frac{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2 m_i}{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2}$
$z_+ + z_-$	$\frac{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2}$
$z_+^2 + z_+ z_- + z_-^2$	$\frac{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^4}{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2}$
$-z_+ z_-$	$\frac{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2}{\sum_{i=1}^N n_i^\infty}$
$(z_+ + z_-)^2$	$\frac{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^4}{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2} - \frac{\sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2}{\sum_{i=1}^N n_i^\infty}$

Tabla 2.6: Extensión de los coeficientes de las expresiones de Booth, Overbeek y Ohshima para más de un electrolito

2.6 Densidad de carga superficial

La forma de adquirir carga una fase dieléctrica (sólida o líquida) inmersa en un líquido polar es mediante adsorción específica de iones o la disociación de grupos superficiales disociables, o ambas. De esta forma se diferencian los iones ligados a la superficie por enlaces covalentes, tras la disociación, de los adsorbidos mediante fuerzas columbianas (después de perder moléculas de disolvente de la capa de hidratación) o de corto alcance que forman la capa de Stern.

Según el modelo más general de doble capa eléctrica, existen tres regiones bien diferenciadas: superficie¹–plano interior de Helmholtz²–plano exterior de Helmholtz³–plano de Gouy (véase fig. 2.15), cuyos primeros planos tienen asociada una densidad de carga superficial. Estas densidades cumplirán la condición de neutralidad:

$$\sigma + \sigma_{\text{Stern}} + \sigma_d = 0 \quad (2.54)$$

donde:

$$\sigma_d \equiv \frac{1}{A_H} \int_{V_0} \rho(\vec{r}) dV \quad (2.55)$$

es la densidad de carga superficial de la capa difusa siendo V_0 el volumen de la disolución, A_H el área del plano exterior de Helmholtz y $\rho(\vec{r})$ la densidad de carga de la disolución desde dicho plano. Según la geometría del problema la expresión 2.55 se transformará en una integral simple (véase tabla 2.7).

Plano indefinido	$\int_{0^+}^{+\infty} \rho(x) dx$
Esfera de radio a	$\frac{1}{a^2} \int_{a^+}^{\infty} r^2 \rho(r) dr$
Cilindro indefinido radio a	$\frac{1}{a} \int_{a^+}^{\infty} r \rho(r) dr$

Tabla 2.7: Densidad superficial de carga de la capa difusa para distintas geometrías

2.6.1 Modelo de Grahame

Dado que el potencial a lo largo de la capa de Stern no puede calcularse mediante la ec. 2.41 ha de buscarse métodos alternativos. Uno de ellos es considerar que la carga está localizada sobre los distintos planos de separación (modelo de capa compacta de Helmholtz). De esta forma las regiones 1 y 2 actúan como condensadores (plano paralelos) con las siguientes capacidades efectivas asociadas:

$$C_1 = \frac{\epsilon_{r,1}}{x_{PIH}} \epsilon_0 = \frac{\sigma}{\psi_0 - \psi_{PIH}}$$

$$C_2 = \frac{\epsilon_{r,2}}{x_{Stern} - x_{PIH}} \epsilon_0 = \frac{\sigma + \sigma_{Stern}}{\psi_{PIH} - \psi_d}$$

donde x_{PIH} y x_{Stern} son las posiciones del plano interior y exterior de Helmholtz, ψ_{PIH} el potencial asociado al plano interior, ψ_0 el potencial superficial y $\epsilon_{r,i}$ las permitividades relativas de cada región. La densidad σ_{Stern} se calcula mediante la expresión 2.70 pero aplicada a iones.

2.6.2 Modelo de grupos superficiales disociables

El modelo de grupos superficiales disociables [125] supone que sobre la superficie de la partícula existen N_s grupos químicos en equilibrio con otras especies iónicas de la disolución mediante la constante K_a^s [266] y que son los que le confieren la totalidad de la carga a la partícula ($\sigma_{Stern} = 0$). Como ejemplo apúntese el betún [47] cuya carga viene dada a pH ácido por los grupos carboxilo disociados en su superficie:

$$\sigma = -e \frac{N_{RCOO^-}}{A} = \sigma_{m\acute{a}x} \frac{N_{RCOO^-}}{N_s} \tag{2.56}$$

donde N_{RCOO^-} es el número de grupos carboxilo disociados y A el área total. Haciendo el paso al límite desde la superficie hasta la disolución, la constante de acidez superficial será:

$$K_a^s = K_a \quad , , \quad \frac{N_{RCOO^-}}{N_{RCOOH}} = \frac{[RCOO^-]_s}{[RCOOH]_s}$$

donde $[\cdot]_s$ representa la concentración superficial y según 2.39:

$$K_a = \frac{N_{\text{RCOO}^-}}{N_{\text{RCOOH}}} [\text{H}^+] e^{-\frac{e\psi_0}{kT}} = \frac{[\text{H}^+]}{\frac{N_s}{N_{\text{RCOO}^-}} - 1} e^{-\frac{e\psi_0}{kT}}$$

haciendo uso de la ec. 2.39. Sustituyendo en la ec. 2.56, se deduce la relación final de la densidad superficial reducida con el pH y N_s (a través de $\sigma_{\text{máx}}$):

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{máx}}}{1 + 10^{pK_a - pH} e^{-\frac{e\psi_0}{kT}}} \quad (2.57)$$

Si se define la capacidad reguladora de carga como:

$$C_{\text{reg}} \equiv \frac{d\sigma}{d\psi_0} \quad (2.58)$$

se llega a la expresión:

$$C_{\text{reg}} = \sigma_{\text{máx}} \frac{10^{pK_a - pH}}{\left(1 + 10^{pK_a - pH} e^{-\frac{e\psi_0}{kT}}\right)^2} e^{-\frac{e\psi_0}{kT}}$$

Puede darse la situación en la que algún ion presente en la disolución reaccione con los grupos superficiales (*ion determinante en el potencial*) como por ejemplo el calcio del CaCl sobre el betún:

$$\sigma = e \frac{N_{\text{RCOOCa}^+} - N_{\text{RCOO}^-}}{A} = \sigma_{\text{máx}} \frac{N_{\text{RCOO}^-}}{N_s} \left(1 - \frac{N_{\text{RCOOCa}^+}}{N_{\text{RCOO}^-}}\right)$$

cumpliendo con los siguientes equilibrios y relaciones:

$$K_{\text{Ca}} = \frac{N_{\text{RCOO}^-}}{N_{\text{RCOOCa}^+}} [\text{Ca}^{2+}] e^{-2\frac{e\psi_0}{kT}}$$

$$K_a = \frac{N_{\text{RCOO}^-}}{N_{\text{RCOOH}}} [\text{H}^+] e^{-\frac{e\psi_0}{kT}}$$

$$\frac{N_{\text{RCOO}^-}}{N_s} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)} e^{-\frac{e\psi_0}{kT}} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{K_{\text{Ca}}} e^{-2\frac{e\psi_0}{kT}}}$$

Finalmente la densidad de carga será:

$$\sigma = \sigma_{\text{máx}} \frac{1 - \frac{[\text{Ca}^{2+}] e^{-2\frac{e\psi_0}{kT}}}{K_{\text{Ca}}}}{1 + 10^{(pK_a - pH)} e^{-\frac{e\psi_0}{kT}} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{K_{\text{Ca}}} e^{-2\frac{e\psi_0}{kT}}} \quad (2.59)$$

de manera que el punto donde la carga se anula se alcanzará cuando la concentración de iones calcio cumpla $[\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{Ca}}$ ($pK_{\text{Ca}} \simeq 0.8$).

2.6.3 Modelo de Gouy–Chapman

Para evitar la capa de Stern en la resolución de la ec. 2.41, la superficie real de la partícula debe sustituirse por el plano exterior de Hemholtz de manera que el radio se sustituirá por $a^* \equiv a + x_{Stern}$, la densidad superficial de carga de la partícula será $\sigma + \sigma_{Stern}$ y por último el potencial superficial ψ_0 será ψ_d . De la electroneutralidad del sistema partícula–capa difusa–disolución 2.54 se llega a que $\sigma_d = -\sigma - \sigma_{Stern}$ y a partir de la ecuación de Poisson y la ec. 2.55 se deduce la relación entre densidad de carga superficial de la capa difusa y el potencial:

$$\sigma_d = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{A_H} \int_{V_0} \nabla^2 \psi dV$$

Esta expresión se puede resolver considerando geometría esférica y haciendo una serie de aproximaciones [197] para llegar a una relación entre σ y el potencial difuso ψ_d válida para $\kappa a^* \geq 0.5$:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_d = -f(y_d) \left(1 + \frac{4}{\kappa a^* [f(y_d)]^2} \int_0^{y_d} f(y) dy \right. \\ \left. + \frac{4}{(\kappa a^*)^2 [f(y_d)]^2} \int_0^{y_d} \frac{1}{f(y)} dy \int_0^y f(u) du \right)^{\frac{1}{2}} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{(\kappa a^*)^3} \right) \end{aligned} \quad (2.60)$$

donde se definen las siguientes magnitudes reducidas:

$$\hat{\sigma}_d \equiv \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0 \kappa kT} \sigma_d \quad , \quad y \equiv \frac{e\psi}{kT}$$

mientras que la función f viene dada por:

$$f(y) \equiv (1 - e^{-y}) \sqrt{\frac{2 \sum_{i=1}^N n_i^\infty (e^{-z_i y} - 1)}{(1 - e^{-y})^2 \sum_{i=1}^N n_i^\infty z_i^2}}$$

donde el término $1 - e^{-y}$ se introduce para que el signo de $f(y)$ coincida con el de y . Como ejemplo, en el caso de electrolito simétrico $z - z$:

$$\hat{\sigma}_d = -\frac{2}{z} \left[\sinh \frac{zy_d}{2} + \frac{2}{\kappa a^*} \tanh \frac{zy_d}{4} \right] \quad (2.61)$$

mientras que el potencial reducido será:

$$\tanh \frac{zy}{4} = \frac{2e^{-\kappa x} \tanh \frac{zy_d}{4}}{1 + \sqrt{1 - \frac{1+2\kappa a^*}{(1+\kappa a^*)^2} \tanh^2 \frac{zy_d}{4}}}$$

En el caso de geometría plana ($\kappa a^* \gg 1$), a partir de la ec. 2.60 se llega a:

$$\hat{\sigma}_d \simeq -f(y_d) \quad (2.62)$$

y el potencial reducido se obtiene integrando en [197]:

$$\kappa x = \int_y^{y_d} \frac{d\xi}{f(\xi)} \quad (2.63)$$

siendo x la distancia que existe desde la superficie hasta el punto ($a^* \gg x$). También es posible definir una capacidad asociada a la capa difusa:

$$C_d \equiv -\frac{d\sigma_d}{d\psi_d} \quad (2.64)$$

que utilizando 2.61 resulta:

$$C_d = \varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \cosh \frac{zy_d}{2} \left(1 + \frac{1}{\kappa a^*} \left[\cosh \frac{zy_d}{4} \right]^{-3} \right)$$

mediante la ec. 2.61.

Conocida σ mediante valoración potenciométrica (pág. 185), σ_{Stern} por análisis de adsorción específica (véase sec. 2.7) y x_{Stern} , se puede conocer el potencial difuso gracias a la relación 2.60 y junto a la ec. 2.63 se accede a $y(x)$.

A partir de un experimento de electroforesis se estima el potencial ζ y con éste el espesor de la capa de fluido inmóvil adyacente a la superficie de la partícula (plano de cizalla):

$$\hat{\zeta} = y(x_\zeta) \quad (2.65)$$

que define la unidad cinética: formada por la partícula y parte de doble capa eléctrica. De este modo a partir de la relación experimental $\zeta - pH$ y utilizando x_ζ como parámetro libre se puede deducir $\psi_d - pH$ y $\sigma - pH$. Aunque el razonamiento seguido es el lógico, en un experimento electrocinético, la partícula manifiesta una densidad superficial de carga $|\sigma_{ec}| < |\sigma|$, un radio efectivo igual a $a + x_\zeta$ (hidrodinámico) y un potencial superficial igual a ζ . El problema está en ¿cómo determinar σ_{ec} ?. La disparidad entre lo que se observa en electrocinética comparado con lo correspondiente a la partícula en sí se puede ver en las distintas definiciones de condición de neutralidad:

- Punto de carga nula:

$$\sigma = 0 \quad (2.66)$$

- *Punto isoelectrico:*

$$\mu_e = 0 \leftrightarrow \zeta = 0 \quad (2.67)$$

que se puede traducir en $\sigma_{ec} = 0$.

Para superficies lisas, el plano de cizalla está desplazado no más de una o dos capas moleculares desde la superficie por lo que se podría suponer $\psi_d \simeq \zeta$, por lo menos para disoluciones con fuerzas iónicas y potenciales superficiales no muy altos, e incluso en esos casos extremos, aunque no se dé coincidencia numérica, sí existirá paralelismo en la tendencia.

2.6.4 Modelo de Gouy–Chapman–grupos superficiales disociables

Si se supone que no existe adsorción específica $\sigma_{Stern} = 0$ entonces $\psi_d = \psi_{PIH} = \psi_0$ y $x_{Stern} = x_{PIH} = 0$ con lo que $C_1, C_2 \rightarrow \infty$ y $C_{reg} = C_d$. Particularizando para el caso de un único electrolito simétrico $z - z$ ($z > 0$) en la ec.2.62:

$$\hat{\sigma}_d = -\frac{2}{z} \sinh \frac{zy_0}{2} = -\hat{\sigma}$$

y sustituyendo en 2.57 en forma reducida:

$$y_0 = \ln \left[\frac{10^{pK_a - pH}}{\hat{\sigma}_{\text{máx}} - \frac{2}{z} \sinh \frac{zy_0}{2}} \frac{2}{z} \sinh \frac{zy_0}{2} \right] \quad (2.68)$$

se llega a una ecuación trascendente en y_0 . Resolviendo la ec. 2.63 se obtiene:

$$y(x) = \frac{2}{z} \ln \left[\frac{1 + \tanh \frac{zy_0}{4} e^{-\kappa x}}{1 - \tanh \frac{zy_0}{4} e^{-\kappa x}} \right]$$

con la que se expresa $\hat{\zeta}$ en función de x_ζ e y_0 :

$$\hat{\zeta}(x_\zeta, y_0) = \frac{2}{z} \ln \left[\frac{1 + \tanh \frac{zy_0}{4} e^{-\kappa x_\zeta}}{1 - \tanh \frac{zy_0}{4} e^{-\kappa x_\zeta}} \right] \quad (2.69)$$

y a su vez dado que y_0 depende de $\hat{\sigma}_{\text{máx}}$ y pH (véase ec. 2.68), se pueden estimar los parámetros $\frac{N_s}{A}$ y x_ζ ajustando los datos de movilidad electroforética (potencial ζ) a la ec. 2.69. De esta forma conocidos *a priori* $\frac{N_s}{A}$ y x_ζ para un sistema contrastado, es posible calcular el potencial ζ teórico y contrastarlo con el experimental según la conversión utilizada $\mu_e - \zeta$ así como tener acceso a ψ_0 .

2.7 Efecto de la adsorción en el comportamiento electrocinético

La adsorción de tensioactivos modifica las propiedades superficiales de la partícula (véase fig. 2.22) por lo tanto también modificará su potencial ζ . Existen distintos modelos [250] que relacionan la variación de las propiedades eléctricas de la interfaz con la adsorción de tensioactivos pero quizás el más interesante sea el dirigido a superficies hidrófobas.

Suponiendo que el tensioactivo no actúa como ion determinante en el potencial ni altera a éstos, la densidad de carga superficial de la partícula no cambiará tras la adsorción. Por contra, el tensioactivo puede afectar a la adsorción específica como sigue:

$$\sigma_{Stern} - \sigma_{Stern}^0 = \Delta\sigma_{Stern} = z_t e N_{Stern}^{m\acute{a}x} \frac{K'_{SL} c}{1 + K'_{SL} c} \quad (2.70)$$

donde se ha supuesto una adsorción tipo Langmuir (ec. 2.32). En $N_{Stern}^{m\acute{a}x}$ representa el número máximo de sitios disponibles (para la molécula de tensioactivo), z_t la valencia del tensioactivo y K'_{SL} la constante de equilibrio relacionada con ΔG_{ads}^0 (ec. 2.33). Esta energía se puede descomponer como:

$$\Delta G_{ads}^0 = \mathcal{F} z_t \psi + \Delta G_{H_2O}^0 + \Delta G_H^0 + \Delta G_{cad-cad}^0 + \Delta G_{cad-sup}^0 + \Delta G_{quím}^0 \quad (2.71)$$

en todas las interacciones posibles: la electrostática, la de hidratación, por puentes de hidrógeno, la “hidrófoba” y el enlace covalente. Una de éstas o una combinación serán las responsables de la adsorción específica. Por neutralidad se deduce que la variación de densidad de carga en la capa difusa sigue la dependencia 2.70:

$$\Delta\sigma_d = -z_t e N_{Stern}^{m\acute{a}x} \frac{K'_{SL} c}{1 + K'_{SL} c}$$

Finalmente, aplicando la aproximación de Debye-Hückel sobre la ec. 2.61:

$$\Delta\sigma_d \simeq -\varepsilon_r \varepsilon_o \kappa \Delta\psi_d \left(1 + \frac{1}{\kappa a} \right)$$

y dado que ψ_d sigue la misma tendencia que ζ :

$$\zeta(c) = \zeta^0 + (\zeta_{m\acute{a}x} - \zeta^0) \frac{K'_{SL} c}{1 + K'_{SL} c} \quad , \quad \zeta_{m\acute{a}x} \equiv \zeta^0 + \frac{z_t e N_{Stern}^{m\acute{a}x} a}{\varepsilon_r \varepsilon_o (\kappa a + 1)} \quad (2.72)$$

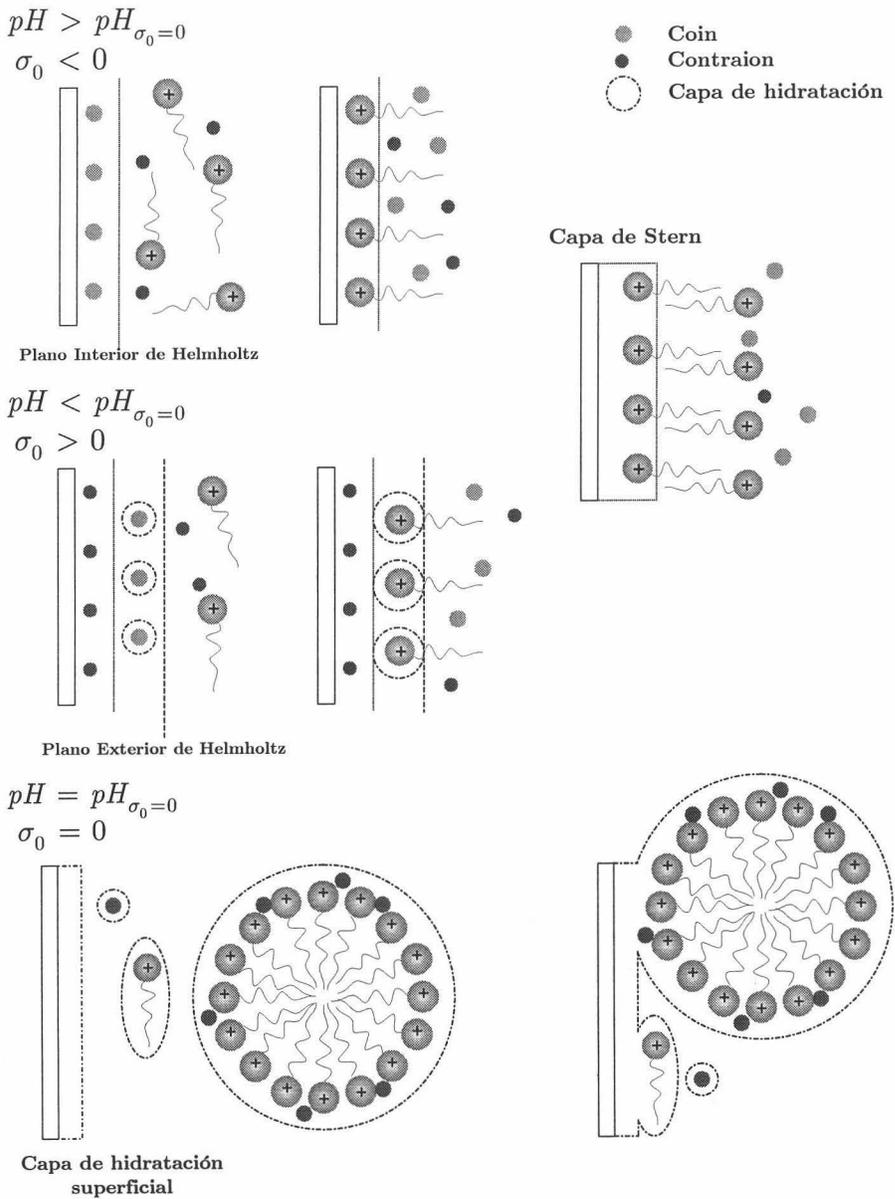


Figura 2.22: Posibles mecanismos de adsorción en función de las condiciones de carga superficial del adsorbente. Cuando éste está cargado y existe adsorción específica, el mecanismo principal es el intercambio/emparejamiento iónico aunque se dará en regiones distintas según el signo de la carga. Y cuando el adsorbente está descargado, se promoverá la adsorción mediante interacción "hidrófoba" y fuerzas de Van der Waals

donde ζ^0 es el potencial zeta en ausencia de tensioactivo. De esta ecuación se pueden extraer algunos parámetros a partir de medidas electrocinéticas, en el punto isoelectrico $\zeta(c_{iso}) = 0$ (ec. 2.67):

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{iso} = -\frac{\zeta^0}{K'_{SL}\zeta_{m\acute{a}x}} \\ \left. \frac{d\zeta}{d \ln c} \right|_{c_{iso}} = -\frac{\zeta^0 \zeta_{m\acute{a}x}}{\zeta_{m\acute{a}x} - \zeta^0} \end{array} \right. \quad (2.73)$$

Utilizando el modelo de Grahame, haciendo uso de la distribución 2.39 y suponiendo que la interacción "hidrófoba" entre colas hidrocarbonadas predomine en la descomposición. 2.71 entonces la densidad de adsorción en el plano de cizalla será:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\zeta}(c) &= 2r_{eq}N_A n(x_{\zeta}) \\ &= 2r_{eq}c \exp \left[-\frac{z_i e \zeta(c)}{kT} - \frac{\Delta G_{cad-cad}^0}{\mathcal{R}T} \right] \end{aligned}$$

siendo r_{eq} el radio equivalente de la molécula de tensioactivo. En el punto isoelectrico c_{iso} vendrá dada por:

$$c_{iso} = \frac{\Gamma_{\zeta}(c_{iso})}{2r_{eq}} \exp \left[n_C \frac{\Delta G_{CH_2-CH_2}^0}{\mathcal{R}T} \right] \quad (2.74)$$

donde $\Delta G_{cad-cad}^0 = n_C \Delta G_{CH_2-CH_2}^0$ con n_C longitud de la cadena.

Capítulo 3

Caracterización interfacial de los tensioactivos, los áridos y el betún

3.1 Tensioactivos catiónicos

Desde el punto de vista termodinámico, las emulsiones son sistemas inestables. El extraordinario aumento del área interfacial, producido en la dispersión de un líquido en otro, provoca un incremento tal de la energía libre interfacial del sistema que la tendencia de las gotas de emulsión es la de fusionarse entre sí y alcanzar la completa separación de fases (rotura), situación en la que el área interfacial es mínima y el sistema es estable. En teoría, la energía mínima requerida para producir una emulsión entre dos líquidos 1 y 2 es $\Delta\Omega_0 = \gamma_{12}\Delta A$ donde ΔA es el aumento de área deseado. Pero, para contrarrestar el gradiente de presión originado por fuerzas capilares suponiendo esferas de radio r (ec. 1.1):

$$|\nabla P| = \frac{2\gamma_{12}}{r^2}$$

se necesitaría una energía 1000 veces mayor que $\Delta\Omega_0$. Esto se puede conseguir sometiendo la mezcla a velocidades de cizalla de 10^7 ciclos s^{-1} (en el caso del agua, $\eta \simeq 10^{-3}$ Pa s), produciendo turbulencias con lo que mucha de la energía aportada se disipa en forma de calor. La potencia de entrada por unidad de volumen sería tan elevada que tan solo se necesitarían 0.03 s para que el sistema comenzase a hervir. En la práctica, dicha cizalla sólo es mantenida en distintas regiones y durante tiempos pequeños. Con la presencia de un tensioactivo se reduce la tensión interfacial, reduciendo la energía

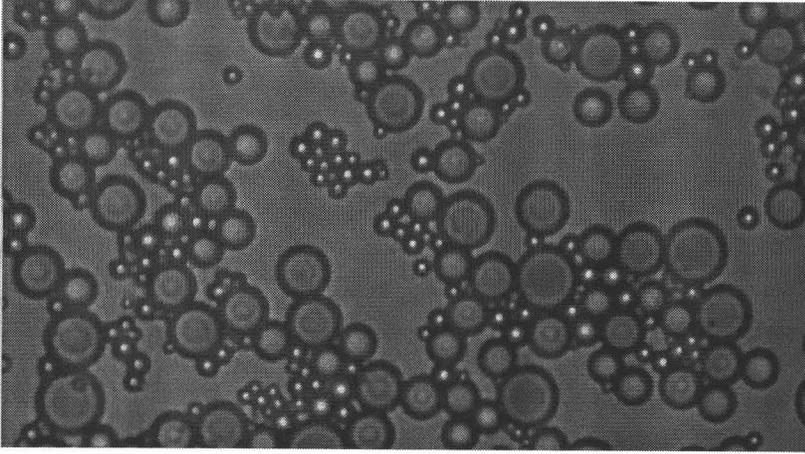


Figura 3.1: Microfotografía de una dispersión bituminosa floculando

de emulsificación:

$$\Delta\Omega_{ef} = \Delta\Omega_0 + \Delta\gamma_{12}A$$

Este agente emulsionante al mismo tiempo hace las veces de estabilizador modificando las propiedades de las interfaces al dotarlas de carga eléctrica para prevenir el contacto entre las gotas emulsionadas, retardando su floculación y su coalescencia (véase fig. 3.1). Pero el papel de los tensioactivos en la tecnología de emulsiones en frío, no termina en simples estabilizadores y emulsionantes. Las disoluciones de tensioactivo también actúan como líquidos *hidrofobizadores* sobre las superficies minerales promoviendo, tras la rotura, la adhesión del ligante (betún) sobre el sustrato, para finalmente dar lugar a la cohesión de la mezcla asfáltica.

Dado que la mayoría de superficies naturales están cargadas negativamente, si se pretende conferir carácter hidrófobo a dichas superficies usando tensioactivos, los más adecuados para este propósito son los catiónicos. Estos tensioactivos adsorben con su grupo cabeza (hidrófilo, cargado positivamente) hacia la superficie negativa por atracción electrostática y su grupo hidrófobo orientado en la dirección normal a la superficie, para así repeler el agua. Los tensioactivos catiónicos son los emulsionantes más empleados en carreteras tanto con áridos de naturaleza silíceo como caliza.

Casi todos los agentes tensioactivos pueden servir como emulsionantes, sin embargo, como cada industria tiene sus propias exigencias, existe un inmenso mercado de emulsivos y estabilizadores de emulsiones. Algunos de los más empleados (y vendidos) son los diversos tipos de pemulen[®] (BFGoodrich) el cual estabiliza cremas faciales, emulsiones con liposomas, bálsamos

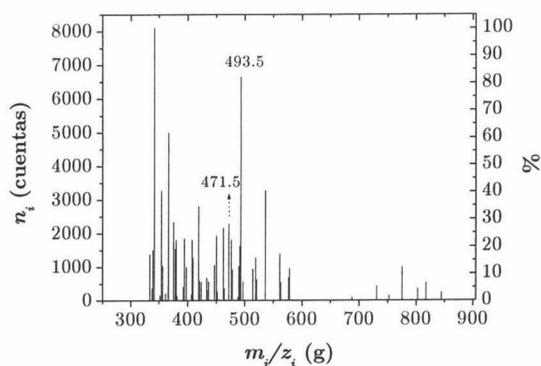


Figura 3.2: Espectrograma de masas de alta resolución para el tensioactivo E4

para después de afeitarse y agua de colonia libre de alcohol. Otros emulsivos muy comunes son los llamados span[®] (lipófilos) y tween[®] (hidrófilos). Para emulsiones de betún existe una amplia gama: diamine[®] OLB (Akzo Nobel), polyram[®] y dinoram[®] (Ceca), etc...

3.1.1 Composición química

Como emulsionantes catiónicos se suelen utilizar compuestos de amonio cuaternario, sales de amonio y aminas grasas (C_{16} – C_{22}) [230]. Las sales de poliaminas, los derivados de n -alquil propilendiamina (C_{12} – C_{18}) o etilendiamina como los cloruros de n -alquiltrimetilamonio, alquilamidoaminas (C_{16} – C_{18}).., son los más utilizados aunque los emulsionantes comerciales suelen ser mezclas de varios compuestos derivados a partir de grasas animales y aceites como por ejemplo de los ácidos grasos de sebo y de pino.

En este trabajo se van a estudiar cuatro tensioactivos catiónicos denotados por E1, E2, E3 y E4. El único que es de fórmula conocida es el E1 (Fluka 99.5 %) mientras que el resto son derivados de aminas grasas con algunas masas moleculares medias conocidas (las de E2 y E3). Para determinar la masa molecular media del tensioactivo E4 se realizó un experimento de espectrometría de masas de alta resolución mediante un espectrómetro MICROMASS modelo AUTOSPEC–Q de triple sector (EBE) del Centro de Instrumentación Científica [55] de la Universidad de Granada, obteniendo el espectrograma de la fig. 3.2. En éste se observa que de los picos más intensos asociados a los correspondientes iones monovalentes ($z_i = 1$) y a sus isótopos, los señalados corresponden a los isótopos sodio e hidrógeno desplazados una misma masa molecular $M_{m,E4}$. En la tabla 3.1 se muestran los datos de cada tensioactivo.

	Compuesto	M_m (g mol ⁻¹)
E1	Cloruro de octadeciltrimetilamonio	348.05
E2	Alquil propilendiamina	340
E3	Poliamina grasa	440
E4	Diamina grasa (¿Poliamido–amina?)	470

Tabla 3.1: Estructura y masa molecular de los tensioactivos catiónicos E1, E2, E3 y E4

Aunque los cuatro tensioactivos son catiónicos, cada uno tiene propiedades específicas sobre todo como emulsionantes. Así pues, el E2 es un emulsivo catiónico para emulsiones bituminosas de rotura media y rápida, el E3 se utiliza para rotura lenta mientras que el E4 está diseñado para producir emulsiones de rotura lenta de estabilidad mejorada tanto al almacenamiento y transporte como a la rotura. Teniendo esto en cuenta, a lo largo de este trabajo se utilizará el tensioactivo E1 como modelo por su estructura simple, conocida y por la bibliografía existente sobre sales de amonio cuaternario; mientras que del resto se estudiarán aquellas magnitudes más apropiadas y relacionadas con la finalidad de su diseño.

3.1.2 Tensioactivo en forma iónica y carga efectiva por catión

Para que un tensioactivo iónico actúe como tal debe estar en su forma ionizada y en el caso de los catiónicos, su parte hidrófila o grupo cabeza deberá estar protonada. Las especies no–protonadas son menos solubles en agua y más activas superficialmente que las cargadas. Para los tensioactivos basados en aminas, dicho grupo cabeza suele ser una base fuerte por lo que el grado de ionización o protonación del tensioactivo está controlado por el pH . Como se busca que predomine la forma protonada del tensioactivo, deberá cumplirse la desigualdad $pH < pK_a$ [234] para lo que habrá que acidular, así a pH ácido el tensioactivo estará en la configuración catiónica.

Dado el aspecto sólido–pastoso y líquido viscoso, a temperatura ambiente, de los tensioactivos industriales (E2, E3 y E4), se calentaban para su manejabilidad, dispersión y por aumentar la superficie de contacto en la dilución. La solubilización se facilitaba añadiendo ácido clorhídrico (Panreac 35 %, Scharlau 33 %), calentando (para romper los puentes de hidrógeno) la disolución y agitando. Una vez ajustado el pH de la disolución al valor deseado, se mantenía la agitación a 50 °C durante 15 – 30 min. Cuando las disoluciones pasaban de opacas a transparentes era indicio de la casi

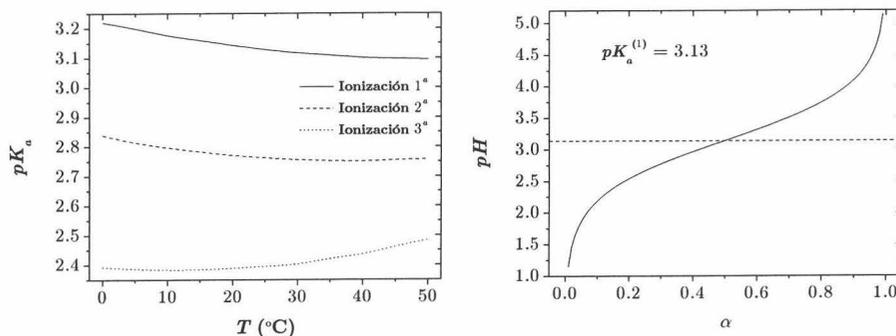


Figura 3.3: Constantes de acidez para distintas ionizaciones [295] y evolución del pH del ácido cítrico en función de su grado de disociación

total ionización del tensioactivo. En el calentamiento previo no se superaban los 105 °C para evitar la descomposición. Para evitar variaciones en el pH se utilizó una disolución de ácido cítrico hidratado (Panreac 99.5%) 1 mM y agua demineralizada Millipore MILLI-Q (0.054 μS). Este ácido con algunos aditivos, se utiliza como solución tampón comercial (Panreac pH 4.00 ± 0.02). El ácido cítrico es un ácido tetraprótico orgánico relativamente débil (en su primera ionización algo más fuerte que el acético) de fórmula:



cuyas constantes de acidez asociadas a las tres primeras ionizaciones se representan en la fig. 3.3. En una primera disociación del ácido se cumple la relación:

$$pH = pK_a^{(1)} - \log \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

donde α es el grado de disociación y cuando el ácido hace las veces de tampón entonces:

$$\alpha \simeq \frac{1}{2} \Rightarrow pH = pK_a^{(1)}$$

como se aprecia en la gráfica derecha de la fig. 3.3. Luego del ácido cítrico utilizado estarán disociado 0.5 mmoles por litro.

El tensioactivo E1 es una sal de amonio cuaternario cuya característica principal es que su carga positiva no se ve afectada por cambios en el pH del medio ($pK_a \simeq 10 - 11$) de manera que una disolución tampón fijará el pH independientemente de la cantidad de sal utilizada, sin necesidad de ajustarlo añadiendo ácido como se procede con los otros tensioactivos. Esta

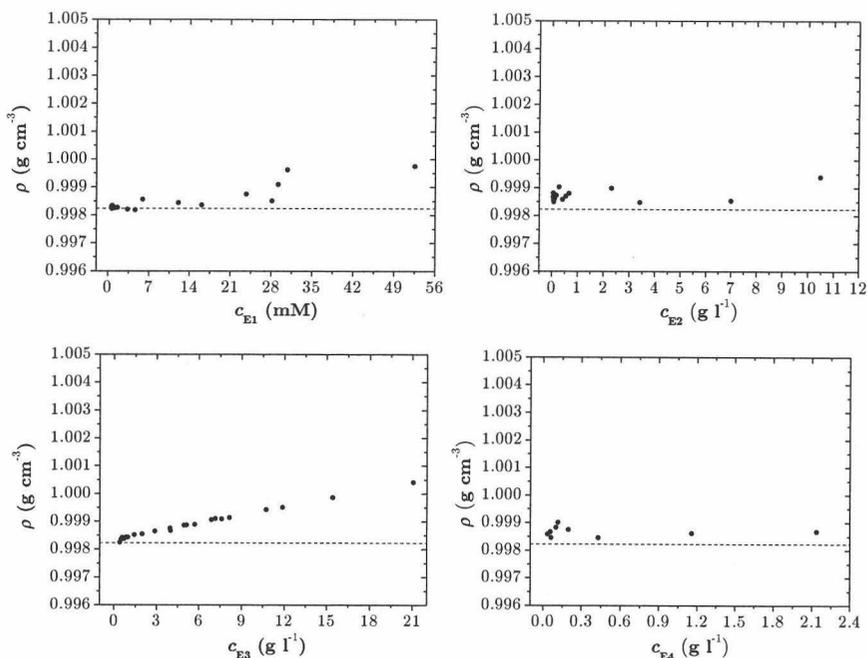


Figura 3.4: Densidades de los emulsionantes E1, E2, E3 y E4 en disolución

propiedad facilita su solubilidad en agua a cualquier pH que por otro lado es un inconveniente al promover su desprendimiento de las superficies sobre las que deberá adsorberse.

Los tensioactivos derivados de aminas (que no se traten de sales cuaternarias) actúan como bases fuertes por lo que cuando se les añade ácido clorhídrico para ajustar el pH se da una típica reacción ácido-base. La cantidad de ácido añadido (varias gotas) fue difícil de controlar aunque mediante la expresión:

$$\frac{n_{ac}}{V_0} = \frac{\frac{zc_0}{c_*} - 10^{pH-pK_w(T)} + 10^{-pH}}{\frac{z_{ac}c_{ac}}{c_*} + 10^{pH-pK_w(T)} - 10^{-pH}} c_{ac} \quad , , \quad c_* = 1 \text{ M}$$

es posible relacionar el pH final, la concentración de ácido añadido c_{ac} (y carga z_{ac}) y la de tensioactivo c_0 (y carga z) con la concentración de ácido (y sus iones cloro) en la nueva disolución.

A lo largo de este trabajo, la concentración del emulsionante modelo E1 estará expresada en molaridad mientras que para los E2, E3 y E4 vendrá expresada en g l^{-1} por motivos prácticos a la hora de extrapolar a situaciones industriales.

La aplicación de la técnica ADSA (véase las secciones C.3–C.4) requiere

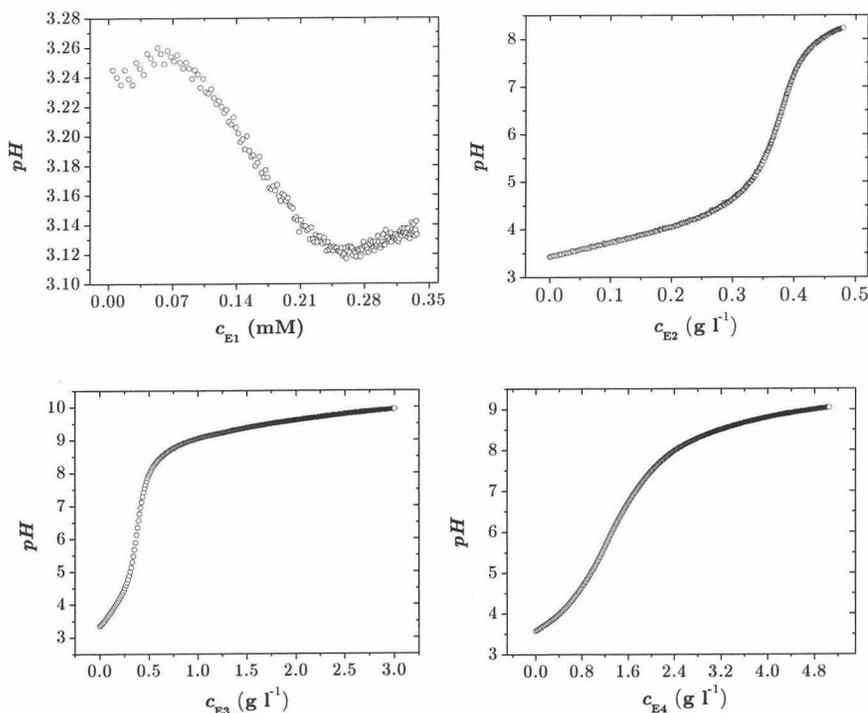


Figura 3.5: Evolución del pH de disoluciones de E1, E2, E3 y E4 sin ajustar

el conocimiento de las densidades de los líquidos utilizados. Las densidades se midieron con un densímetro Anton–Paar DMA 58 a una temperatura de 20 °C. Este aparato determina el valor de densidad midiendo el período de oscilación de un tubo en forma de \mathcal{U} en el que se coloca la muestra. El instrumento se calibró previamente con aire y agua a las temperaturas recomendadas por el fabricante obteniendo una precisión de $10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ aunque el algoritmo ADSA no es sensible a variaciones del orden de $10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$. Como se aprecia en las gráficas de la fig. 3.4, las densidades no varían significativamente con la concentración. En los casos de disoluciones diluidas, se consideró que dicha densidad correspondería a la del agua pura cuya dependencia $\rho(T)$ se obtuvo por ajuste de mínimos cuadrados a partir de datos bibliográficos [295].

Para conocer el estado de protonación de los tensioactivos, se midió el pH y la conductividad en función de la concentración, añadiendo a un volumen de tampón, pequeñas cantidades de disolución de tensioactivo sin ajustar. Se utilizó el dispositivo automatizado descrito en la sec. D.3 donde las medidas de conductividad se realizaron mediante un conductímetro Cri-

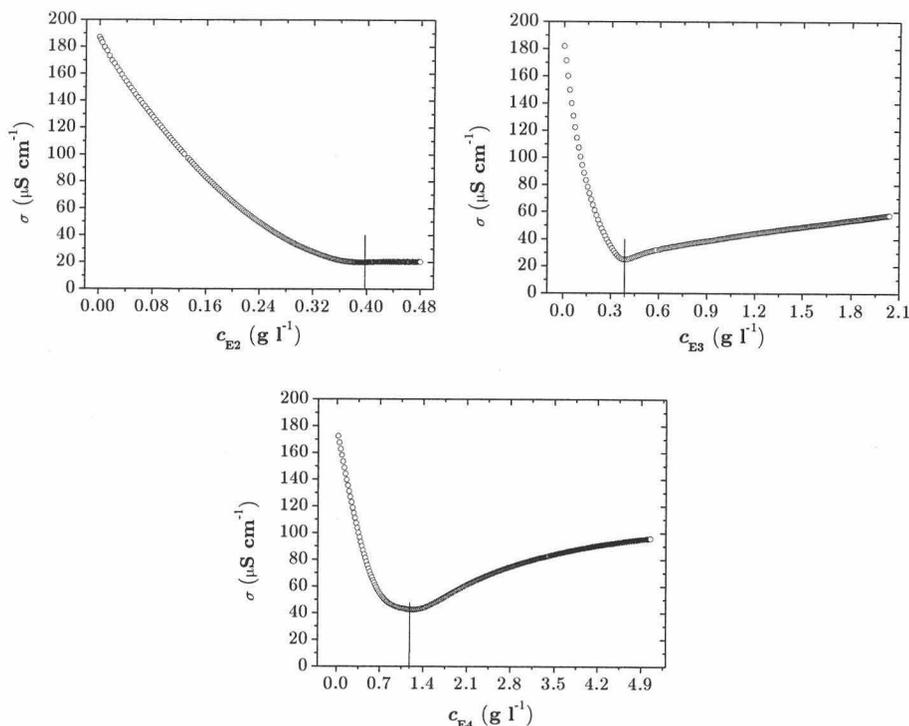


Figura 3.6: Conductividad de los emulsionantes E2, E3 y E4 en disolución, sin ajustar el pH . No se representa la curva conductimétrica correspondiente a E1 porque se encuentra en la fig. 3.8

son microCM 2202. La forma de la curva $pH - c_0$ (fig. 3.5) es la de una valoración ácido-base. Y así es, ya que el ácido cítrico del tampón (ácido débil, 1 mM) se valora con el emulsionante (base fuerte) hasta que se neutraliza. Para el emulsionante E1 aunque parece existir cierto viraje en sentido opuesto, las variaciones de pH son inapreciables corroborando su condición de sal cuaternaria, casi independiente del pH (K_a elevada). Respecto a la conducción iónica, según aumenta la cantidad de tensioactivo en el medio, los pocos monómeros ionizados se neutralizan con los iones citrato disminuyendo la conductividad (véase fig. 3.6). Tras la neutralización total, existirá un exceso de iones hidroxilo en el medio además de tensioactivo en forma no-iónica (libre como asociado) de ahí el lento (o nulo) crecimiento de la conductividad.

Para la estimación de la carga efectiva del catión-tensioactivo se utilizaron las curvas de calibrado de las valoraciones potenciométricas (véase sec. D.2) de los emulsionantes, previas al análisis de la adsorción sobre el polvo

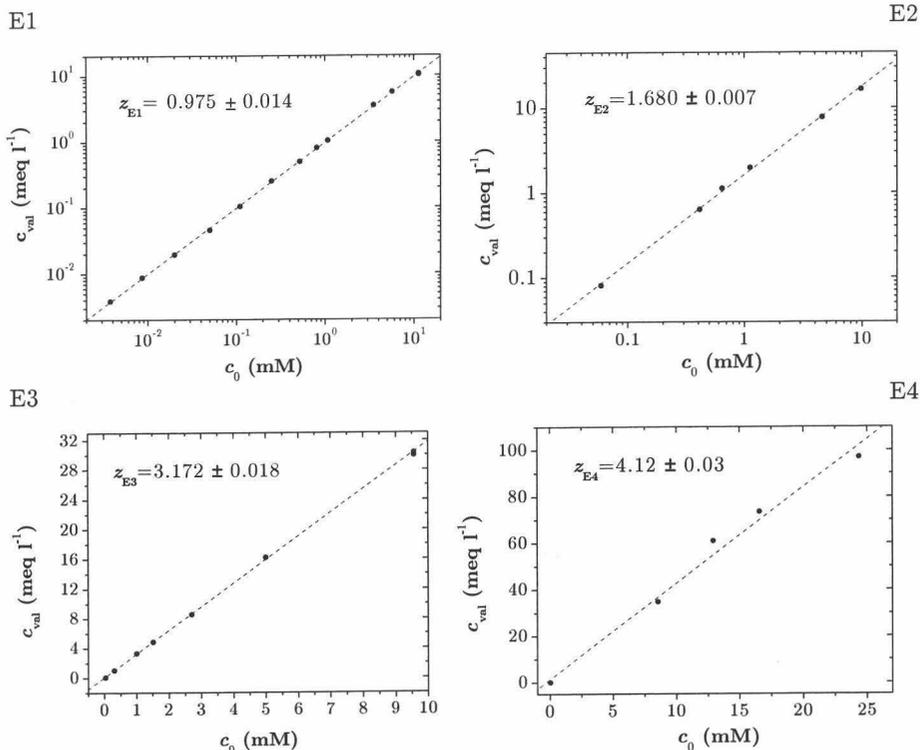


Figura 3.7: Carga efectiva por catión para los tensioactivos E1, E2, E3 y E4

mineral (véase Capítulo 4). El punto de equivalencia se establece mediante la ecuación:

$$z c_0 V_0 = z_{SLS} c_{SLS} V_{SLS}$$

donde z es la carga del catión-tensioactivo cuya concentración (molaridad) es c_0 y que se encuentra disuelto en un volumen V_0 ; mientras las magnitudes con subíndice SLS son las del agente valorador: laurilsulfato sódico (Panreac 99 % C₁₂H₂₅SO₄⁻Na⁺). Si se define el siguiente parámetro:

$$c_{val} \equiv z_{SLS} c_{SLS} \frac{V_{SLS}}{V_0}$$

y se representa* en función de las concentraciones c_0 conocidas, se puede obtener, por ajuste lineal, la carga del catión-tensioactivo:

$$c_{val} = z c_0$$

* $z_{SLS} = 1$

Si se trabajase con g l^{-1} , se obtendría la masa equivalente. A partir de las gráficas de la fig. 3.7 se aprecia que el método potenciométrico es preciso y reproducible aunque se cambie el agente valorador y con él, c_{SLS} . En el calibrado se valoró en orden creciente a las concentraciones.

3.1.3 Parámetros micelares

Concentración micelar crítica

La estabilización de emulsiones se consigue por medio del recubrimiento (adsorción orientada) de tensioactivos en las interfaces evitando la coalescencia de las gotas de la fase dispersa. Para tal fin es necesario conocer el intervalo de concentraciones que optimice la actividad interfacial de los tensioactivos. Ese intervalo de trabajo posee una cota que dependerá de la agregación de los monómeros en micelas y es específica de cada tensioactivo. A partir de este valor aumenta el número de micelas pero no el de monómeros disueltos que son los que confieren la actividad superficial al tensioactivo.

Se realizaron medidas de conductividad de los emulsionantes en forma ionizada (con HCl añadido) mostrando en la fig. 3.8 los resultados para los cuatro emulsionantes. Nótese los elevados valores de conductividad en comparación con el apartado anterior. En la fig. 3.6, el punto de neutralización coincide con la aparición de micelas sin carga mientras que en la fig. 3.8 no se da ninguna neutralización por la saturación de iones hidronio en el medio.

En general, la CMC disminuye en medio acuoso, es decir las micelas aparecen a menores concentraciones, conforme el carácter hidrófobo del tensioactivo aumenta ya que éste es el principal promotor de la micelización mientras que la repulsión electrostática entre moléculas de tensioactivo ionizado se opone. La micelización se dará antes dependiendo de qué efecto domine. Según disminuye el pH , las aminas se protonan haciéndose más hidrófilas y acentuándose su repulsión por lo que la CMC aumenta. Por otro lado, la presencia de electrolito en el medio provoca una disminución del espesor de la atmósfera iónica que rodea a los grupos-cabeza, debilitando así la repulsión eléctrica por apantallamiento. Con la adición de HCl para ajustar el pH , el tensioactivo se encuentra completamente ionizado y junto con los contraiones e iones cloro, la cantidad de especies iónicas del medio aumenta y con ésta la conductividad eléctrica. Una vez que se llega a la CMC , la conductividad es menor ya que disminuye el número de monómeros libres con respecto a la zona premicelar y los contraiones se adsorben sobre las micelas, que aunque están cargadas, su masa les impide moverse con facilidad. En la tabla 3.2 aparecen los valores de CMC calculados según

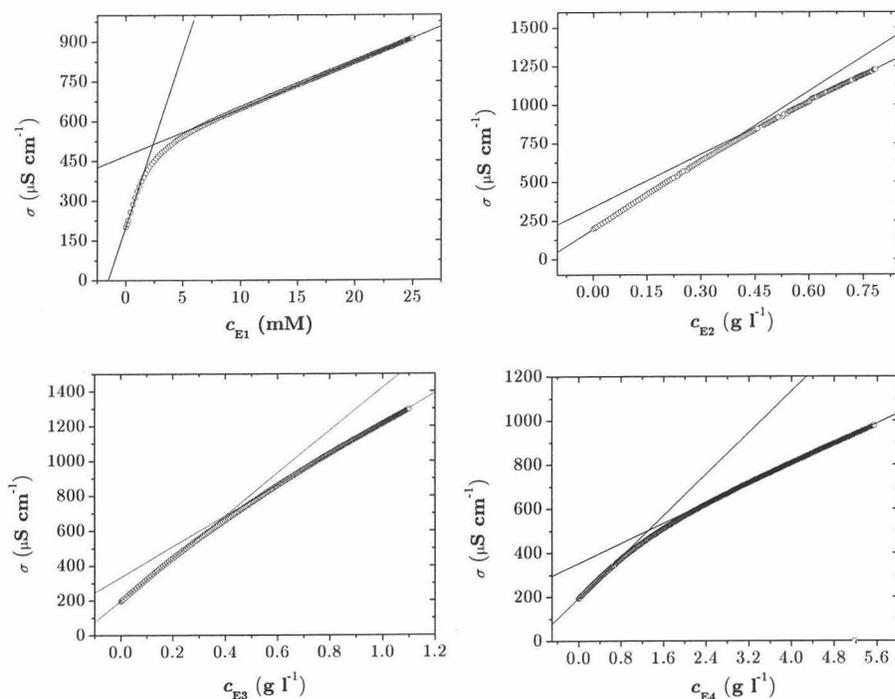


Figura 3.8: Conductividad de los emulsionantes E1, E2, E3 y E4 en disolución

Tensioactivo	$\frac{d\sigma}{dc} \left(\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right)$	CMC (⊗)	$\frac{p}{nz}$
E1	$\Lambda_{pre} = 131 \pm 4$ $\Lambda_{post} = 17.668 \pm 0.014$	2.36 ± 0.11	0.135 ± 0.004
E2	$\Lambda_{pre} = 1489.7 \pm 1.9$ $\Lambda_{post} = 1140 \pm 5$	0.405 ± 0.017	0.765 ± 0.004
E3	$\Lambda_{pre} = 1223 \pm 5$ $\Lambda_{post} = 880.5 \pm 1.6$	0.397 ± 0.014	0.720 ± 0.004
E4	$\Lambda_{pre} = 234.7 \pm 1.1$ $\Lambda_{post} = 113.37 \pm 0.10$	1.311 ± 0.020	0.483 ± 0.003

Tabla 3.2: Valores de CMC y $\frac{p}{nz}$ mediante conductimetría. ⊗ = mM para E1 y g l^{-1} para el resto

Tensioactivo	T (°C)	CMC (mM)
$C_{12}H_{25}N^+(C_4H_9)(CH_3)_2Cl^-$	25	7.5
$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Cl^-$	25	20
$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Br^-$	25	3.6
$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Cl^-$	25	4.5
$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$	25	0.92
$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl^-$	30	1.3
$C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3Br^-$	25	0.17 – 0.30*

Tabla 3.3: Valores de concentración micelar crítica de distintos tensioactivos [230]. * En agua y en una disolución de NaCl 0.1 M

el criterio 1 de la sec. 2.2.2.

Entre los múltiples factores que afectan al valor de la CMC se encuentra la estructura del tensioactivo donde destaca la influencia del grupo hidrófobo. Según lo comentado, en medio acuoso la CMC decrece rápidamente cuando el número de carbonos n_C (carácter hidrófobo) aumenta hasta 16, una vez superados se suaviza la caída hasta que por encima de los 18 carbonos permanece inalterable. Una regla general para tensioactivos iónicos, establece que para *reducir a la mitad la CMC de una cadena sin ramificar con un grupo hidrófilo simple, se debe añadir un grupo metilo a la misma.* Aunque esta regla deriva de observaciones empíricas, se puede deducir teóricamente. En forma de ecuación y para una misma serie homóloga, esta regla se expresa como:

$$CMC \simeq \frac{10^\alpha}{2^{n_C}} c_* \quad , , \quad c_* = 1 \text{ M} \quad (3.1)$$

donde α depende del grupo cabeza y su carga efectiva (p.e., para la serie de n -alquiltrimetilamonio, $\alpha = 2.0$ en agua y $\alpha = 1.2$ en 0.1 M NaCl [230]). En la tabla 3.3 se muestran valores de CMC de la bibliografía que corroboran dicha regla.

Grado de ionización micelar

Mediante el grado de ionización micelar se puede estimar la carga efectiva por micela p conociendo la valencia z y el número de agregación micelar n . A través del análisis conductimétrico y mediante la ec. 2.9 se calcula $p/(nz)$ cuyos valores para cada tensioactivo vienen reflejados en la tabla 3.2. Los tensioactivos con menos contraiones ligados a la micela son los E2 y E3

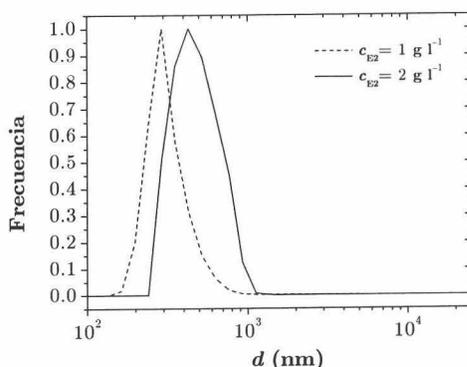


Figura 3.9: Diámetro, d_{mic} , de micelas del tensioactivo E2

mientras que el que más iones (cloro) tiene adsorbidos en la micela es el E1 aunque sea el menos cargado (menor z) según la tabla 3.1. Esto se debe a que una menor repulsión entre los grupos cabeza de los monómeros da lugar a una mayor área superficial por grupo cabeza, A_{mon} , y mayor espacio entre monómeros donde confinar contraiones; mientras que dentro de una misma serie, un aumento en la longitud de la cadena (carácter hidrófobo) provoca una disminución del área A_{mon} . Por otro lado, un empaquetamiento más compacto de los grupos cabeza en la micela intensifica la unión de los contraiones a ésta. El emulsionante E4 muestra un grado de ionización intermedio debido quizás a la superposición de los efectos de carga y longitud de cadena.

Utilizando las relaciones 2.11 y la desigualdad 2.12, es posible conocer una cota superior del número de agregación para tensioactivos de cadena conocida que formen micelas esféricas. Así, suponiendo cadenas desde 18 carbonos hasta 22 a 20 °C:

$$n \leq 94 - 174$$

mientras que el diámetro de la micela será:

$$d_{mic} < 2l_c = 4.5 - 5.5 \text{ nm}$$

Para corroborar este resultado, se midió el tamaño de las micelas (véase técnica E.2) de emulsionante E2 un orden de magnitud por encima de la CMC (véase fig. 3.9), mediante un simple cálculo se comparó el área molecular geométrica (ec. 3.2) de un grupo cabeza trimetilamonio con el área de un monómero en la micela:

$$A_{ef}^{geo} < A_{mon} = \frac{\pi d_{mic}^2}{n}$$

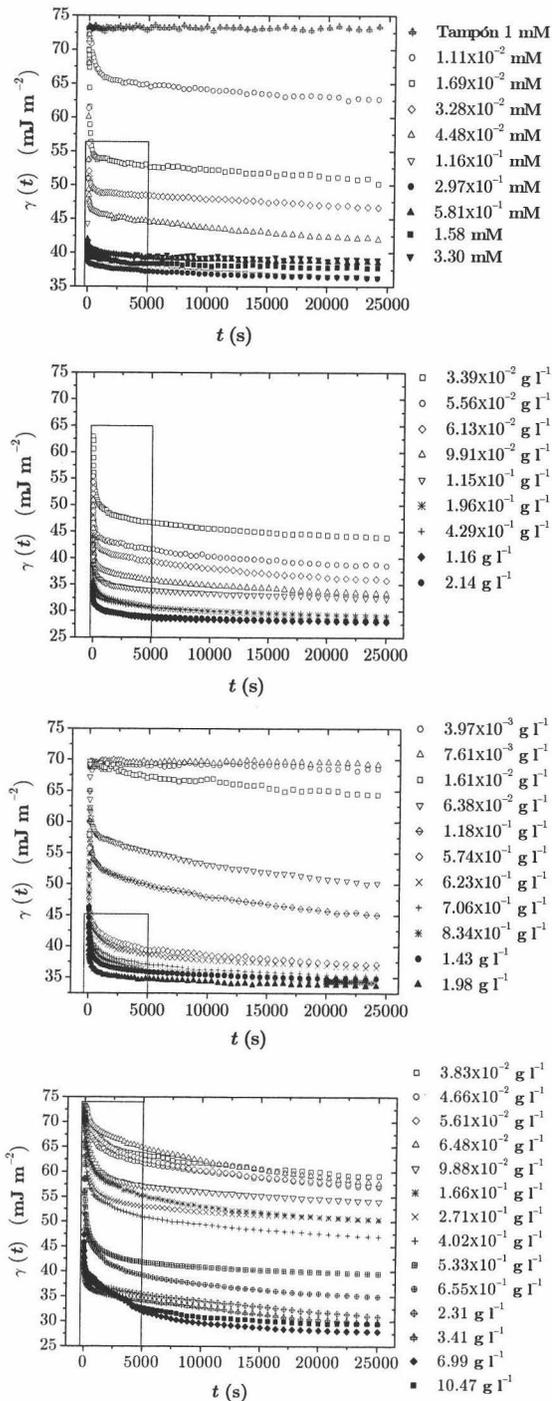


Figura 3.10: Evolución de la tensión superficial de los tensioactivos E1, E2, E3 y E4 con el tiempo, para distintas concentraciones iniciales

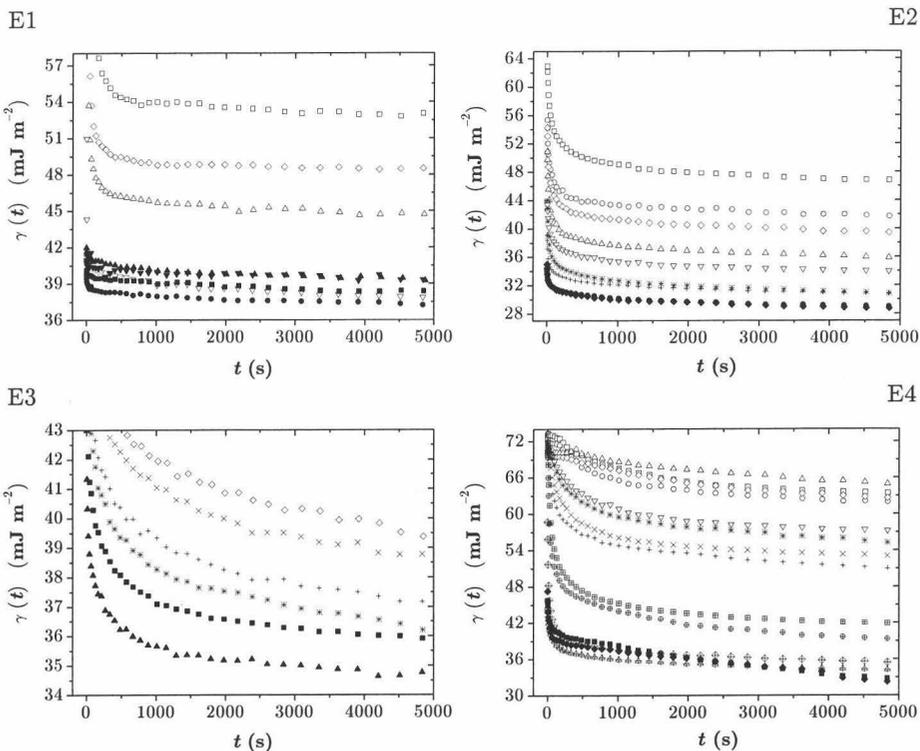


Figura 3.11: Detalle de las gráficas de la fig. 3.10

y se llegó a que $n < 1570796!$. En definitiva, las micelas de los emulsionantes industriales, a altas concentraciones, forman asociaciones complejas y no esféricas, de tamaños considerables en comparación con el polvo mineral y las gotas de betún. Esto puede ser un motivo más de la estabilidad de las emulsiones a altas concentraciones.

3.1.4 Adsorción en la interfaz líquido–vapor

Cinéticas de adsorción

Muchos fenómenos, en los que participan tensioactivos, se dan fuera del equilibrio de ahí que las propiedades dinámicas de la capa de tensioactivo adsorbido sean de interés tanto tecnológico como académico. La formación de la película superficial de tensioactivo adsorbido es un proceso de orientación y adsorción por lo que requerirá cierto tiempo para alcanzar el equilibrio. Uno de los métodos para investigar la cinética de adsorción en interfaces recién formadas es a través de la tensión dinámica interfacial. En la Ciencia de Interfaces, los estudios cinéticos de adsorción se suelen reali-

zar previamente sobre una única interfaz líquido—fluido como patrón, donde las moléculas de tensioactivo se acomodan con facilidad y la variación temporal de la tensión superficial o interfacial da noción directa del ritmo de adsorción.

Mediante el método de gota pendiente y la técnica ADSA—P se realizaron medidas dinámicas de la tensión superficial (sec. C.7.3) de diversas disoluciones de los cuatro tensioactivos tomándose como tiempo límite 7 h. En la fig. 3.10 aparecen las cuatro cinéticas de adsorción y en la fig. 3.11 una ampliación de las zonas recuadradas. En una primera observación, según aumenta la cantidad de tensioactivo en disolución, se produce una mayor y más rápida reducción de la tensión superficial hasta que se solapan las curvas. En ese punto es donde se ha saturado la interfaz y los monómeros libres comienzan a asociarse en micelas (*CMC*).

Dentro de una serie homóloga de tensioactivos, se tiene que en disoluciones concentradas y de moléculas poco activas superficialmente (cadena hidrocarbonada corta), la difusión es rápida y la cinética de adsorción está controlada por transferencia (véase la sec. 2.3.2); mientras que para moléculas más activas (cadena hidrocarbonada larga), aunque en menor concentración, la fase de transferencia es rápida comparada con la de difusión y la adsorción está controlada por ésta. Entre éstos dos tipos se encuentran los tensioactivos de cadena intermedia cuya adsorción es un proceso de superposición.

Para analizar el mecanismo de adsorción se analizó el tensioactivo modelo E1 comprobando las ec. F.2—2.30—F.3 según se aprecia en la fig. 3.12. De donde se observa que a tiempos grandes, la adsorción está controlada por difusión y para tiempos pequeños e intermedios, por transferencia aunque según aumenta la concentración de tensioactivo existen desviaciones en esta última. Se trata de un modo híbrido de adsorción en el que domina la transferencia irreversible de materia para que finalmente, por difusión (reversible), se llegue al equilibrio en la interfaz.

Isotermas de adsorción

Normalmente, para tensioactivos monocomponentes, la tensión superficial de equilibrio decrece monótonamente con la concentración de tensioactivo por debajo de la *CMC*, y se mantiene aproximadamente constante por encima debido a que la concentración superficial mantiene un valor máximo (interfaz saturada) y sólo los monómeros libres del tensioactivo contribuyen a la actividad del mismo, y con ello a la reducción de tensión (véase ec. 1.13). Como es conocido, las propiedades de una interfaz líquido—vapor saturada son de las más importantes bajo el punto de vista de la aplicación

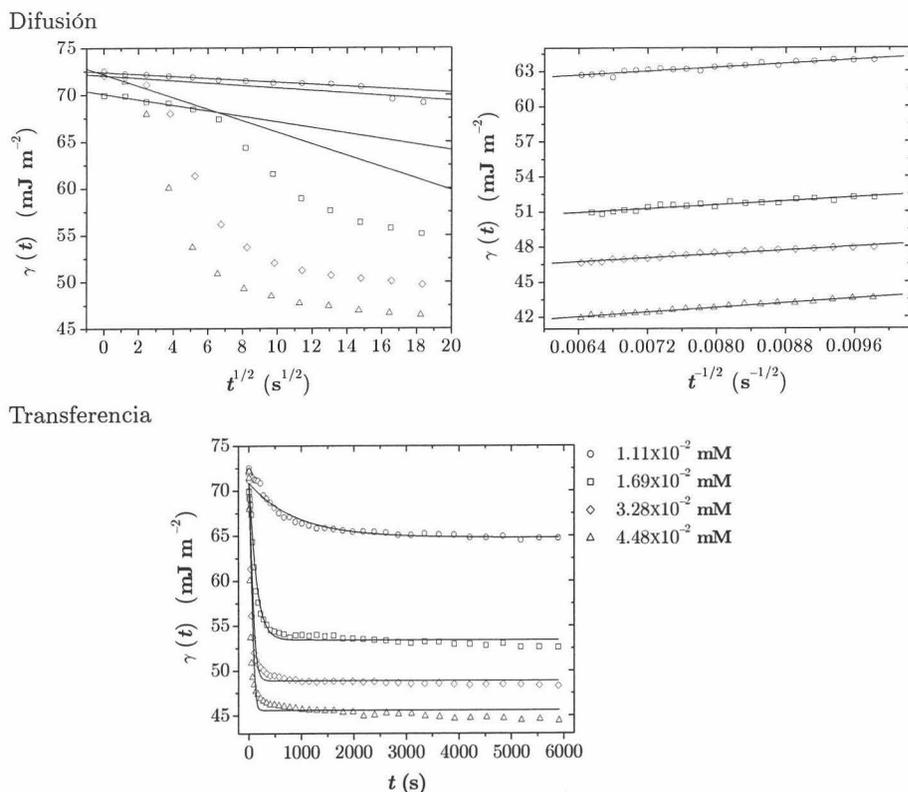


Figura 3.12: Análisis del comportamiento de la tensión superficial dinámica del tensioactivo E1 con idea de deducir qué tipo de mecanismo controla la adsorción

de tensioactivos. El comportamiento tensiométrico en esta región se halla relacionado con el eventual cambio en la actividad de las micelas con la concentración. Este estudio, junto con las áreas moleculares permite establecer conjeturas acerca de la estructura de las moléculas.

Antes de seguir, habría que aclarar la validez de la ec. 1.13. Esta ecuación es válida para tensioactivos no iónicos ya que en caso de tratarse de iónicos, éstos actuarían como polielectrolitos fuertes y la variación de tensión interfacial también se debería a la presencia de especies iónicas como los contraiones o los iones hidronio por hidrólisis superficial. Cuando los contraiones correspondientes (Cl^-) apenas se adsorben, o se adsorben antes los iones hidronio o cuando en el medio existe el mismo contraion previamente añadido (por ajuste del pH) entonces la ec. 1.13 es coherente en este caso.

Aplicando el criterio 5 de la sec. F.4 a las gráficas de la fig. 3.10 se obtienen las distintas isothermas mostradas en la fig. 3.13 donde la concentración

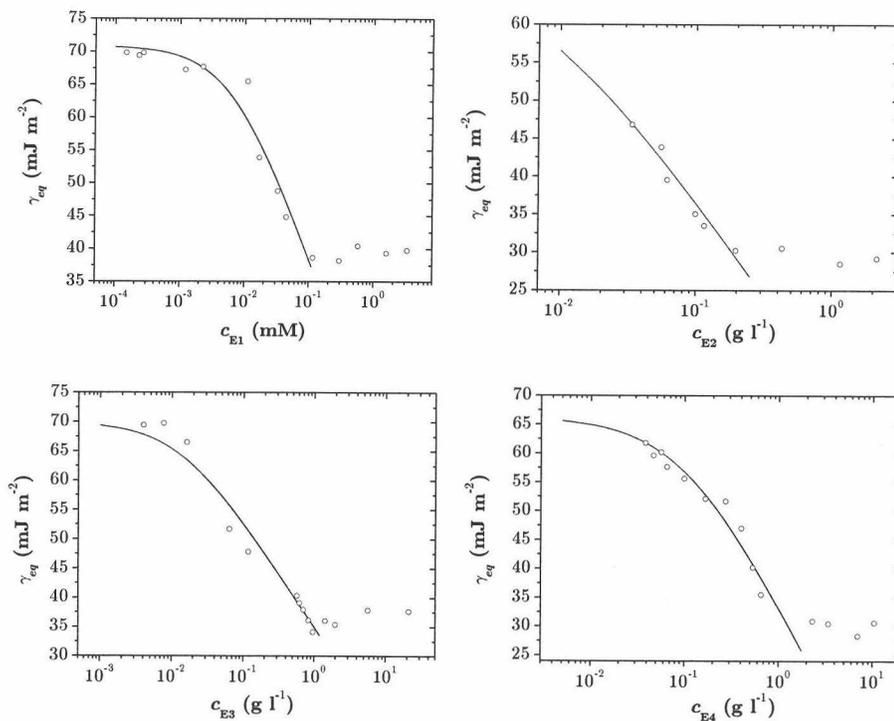


Figura 3.13: Isotermas de adsorción en la interfaz líquido–vapor de los tensioactivos E1, E2, E3 y E4

inicial (representada) se puede aproximar a la de equilibrio en primer orden según la sec. F.3. Dichas isotermas dan información directa de la CMC y se pueden ajustar a la isoterma de Langmuir–von Szyskowski 2.17 teniendo en cuenta que para disoluciones diluidas ($c_{eq} \leq 0.01$ M) la fracción molar de equilibrio es $x_{eq} \simeq \frac{c_{eq}}{c_*}$ siendo $c_* \equiv \rho_d/M_m$ la concentración molar del agua (número de moles que contiene un litro de agua) y donde se ha utilizado la constante de equilibrio K'_L redefinida en la ec. 2.32. Con el ajuste se obtienen los parámetros Γ_m y K'_L de la adsorción (véase tabla 3.4). El tratamiento de errores de este tipo de ajustes viene descrito en la sec. F.6. La constante K'_L estará relacionada con la energía puesta en juego para transferir una molécula desde el interior de la disolución hasta la interfaz (ec. 2.33) de manera que para que se dé una adsorción espontánea $K'_L c_* > 1$. De los tensioactivos estudiados el E1 es el que se adsorbió con más intensidad en la interfaz líquido–vapor, a continuación los E2 y E3 y por último el E4. La interacción que predomina en este tipo de interfaces es la “hidrófoba” que se verá atenuada por la inevitable interacción lateral de tipo estérico entre

Tensioactivo	CMC (⊗)	Γ_m ($\mu\text{moles m}^{-2}$)	K'_L (⊗ $^{-1}$)
E1	0.092 ± 0.008	4.9 ± 1.1	143 ± 80
E2	0.189 ± 0.020	4.5 ± 0.6	143 ± 60
E3	0.76 ± 0.12	3.3 ± 0.4	77 ± 40
E4	1.27 ± 0.12	5.7 ± 1.2	9.9 ± 4

Tabla 3.4: CMC y parámetros de la adsorción líquido–vapor de los tensioactivos E1, E2, E3 y E4. ⊗ = mM para E1 y g l^{-1} para el resto

largas y ramificadas colas hidrófobas.

Si en una gráfica $\gamma_{LV} - \log c_{eq}$ no existe ningún mínimo, entonces se puede inferir que la concentración de cualquier contaminante superficial activo o de algún producto de hidrólisis superficial, debe de ser muy pequeña. Realmente es la isoterma de adsorción propiamente dicha, el indicador más sensible a vestigios de impurezas. Esto es así cuando aparecen máximos en la adsorción de tensioactivo, provocados por impurezas activas que se adsorben a bajas concentraciones del tensioactivo mayoritario pero que están principalmente solubilizadas en micelas por encima de la CMC . Los emulsionantes de este trabajo, interesan por sus propiedades sin tratamiento previo (sin purificar) ya que, como se comentará más adelante (pág. 169), el hecho de que sean mezclas le da una especial actividad superficial completamente contrastada durante su aplicación.

Para dar una explicación a las disparidades entre los valores de CMC obtenidos por tensiometría y conductimetría (tabla 3.2) habría que aclarar que el punto donde la tensión superficial y la conductividad de la disolución cambian de crecimiento puede reflejar distintos estadios durante la micelización. Así por ejemplo, en las curvas $\gamma_{LV} - \log c_{eq}$ dicho punto corresponde a la saturación de la interfaz y posterior formación micelar mientras que en las curvas de conductividad, aparece el cambio debido a que las micelas (ya formadas) son menos móviles que los monómeros y se van rodeando de mayor número de contraiones. Además, la tensión superficial es muy sensible a la concentración de monómeros con lo que su zona CMC será más ancha; por otro lado, en los experimentos de conductividad los cuatro tensioactivos tienen distintas fuerzas iónicas al necesitar (excepto el E1) distintas cantidades de HCl en el ajuste de pH . He ahí el carácter relativo de los valores de CMC según la técnica utilizada. Se concluye que la micelización afecta antes a la reducción de tensión superficial que a la movilidad iónica, ya que los valores de CMC por conductimetría son mayores que los obtenidos me-

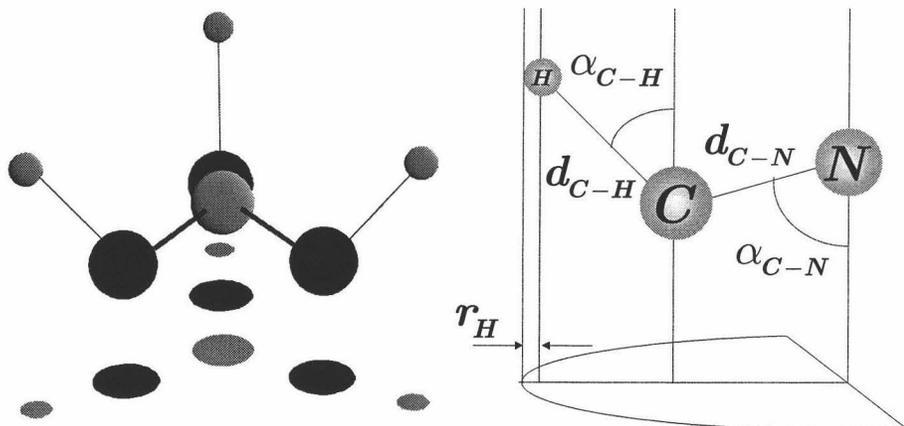


Figura 3.14: Estructura y sección longitudinal del grupo trimetilamonio

dianete tensión superficial. Por ello se elegirán los valores tensiométricos dado que los principales procesos involucrados en las emulsiones son interfaciales antes que de transporte.

Área molecular efectiva

Para analizar los fenómenos de adsorción de tensioactivos sobre interfaces, es esencial conocer el área molecular del tensioactivo. Sin embargo, para las moléculas de tensioactivo con cadenas flexibles no se puede estimar dicha área de forma unívoca. Por lo tanto, en la interpretación de los fenómenos de adsorción en interfaces sólido-líquido, lo que interesa es conocer previamente el *área molecular efectiva*. El grupo cabeza de un tensioactivo será el que imponga las restricciones espaciales siempre que no existan cadenas laterales por lo que se supone que los tensioactivos de estudio disponen de un mismo grupo cabeza trimetilamonio.

Tres posibles candidatos a área molecular efectiva son:

1. La obtenida por cálculo geométrico de la sección transversal a partir del correspondiente modelo molecular. El área molecular efectiva geométrica corresponde con *el área del círculo que envuelve las proyecciones de los átomos del grupo sobre el plano de adsorción* (véase fig. 3.14):

$$A_{ef}^{geo} \equiv \pi r_{ef}^2 \quad (3.2)$$

Recordando la configuración tetraédrica del metano, el ángulo que forman todos los enlaces C – H es de 109.5° . Se puede tomar éste

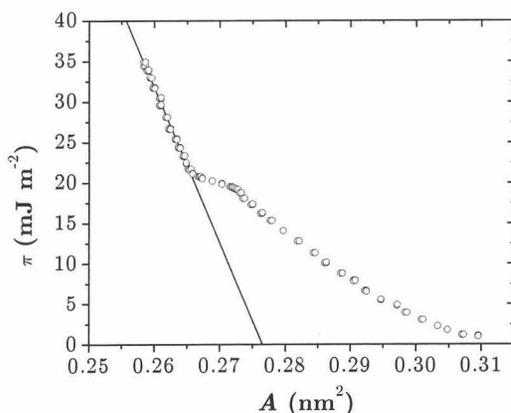


Figura 3.15: Isoterma $\pi - A$ correspondiente a una sal de amonio cuaternario con 22 carbonos[180]

como ángulo aproximado entre los enlaces C – H y C – N mientras que el enlace C – H y la dirección normal forman un ángulo de 37.5° . Con el radio atómico del hidrógeno ($r_H = 0.037 \text{ nm}$) y las distancias reflejadas en la tabla 3.5 se calcula el radio efectivo:

$$r_{ef} = d_{C-N} \text{sen } \alpha_{C-N} + d_{C-H} \text{sen } \alpha_{C-H} + r_H = 0.242 \text{ nm}$$

para finalmente calcular el área molecular efectiva geométrica:

$$A_{ef}^{geo} = 0.18 \text{ nm}^2$$

Ni que decir tiene que este valor no es realista al obviar las interacciones laterales entre las colas hidrófobas y la interacción con el disolvente que dictan el modo de acomodarse la molécula.

2. Conociendo la isoterma $\pi - A$, donde $\pi \equiv \gamma_0 - \gamma_{eq}$ denota la presión superficial, el área molecular efectiva coincidirá con el área límite obtenida por extrapolación hacia $\pi = 0$ suponiendo la compresión de

	$d \text{ (nm)}$	$\alpha \text{ (}^\circ\text{)}$
C – N	0.106	72
C – H	0.147	37.5

Tabla 3.5: Longitud y ángulo de los enlaces C–N y C–H, con respecto el eje de la cadena hidrófoba

Tensioactivo	A_{ef} (nm ²)
E1	0.34 ± 0.08
E2	0.37 ± 0.05
E3	0.50 ± 0.06
E4	0.29 ± 0.06

Tabla 3.6: Área molecular efectiva de los tensioactivos E1, E2, E3 y E4

una monocapa homogénea en la interfaz líquido–vapor. En esta área límite aparecen las interacciones laterales entre las colas hidrófobas por lo que será mayor que la geométrica. Existe otro tipo, el área molecular de colapso que corresponderá al punto donde la monocapa es incompresible y estará relacionada con la estabilidad de aquélla. A partir de la isoterma $\pi - A$ de una sal de amonio cuaternario (grupo cabeza trimetilamonio) con una cadena de 22 carbonos (fig. 3.15) se puede estimar un área molecular límite igual a:

$$A_{ef}^{\text{lim}} = 0.277 \text{ nm}^2$$

- Por último, a partir del área ocupada por una molécula en condiciones de monocapa y máximo empaquetamiento donde las moléculas quedan orientadas en la dirección normal a la superficie del sólido, es decir, mediante la máxima densidad superficial de adsorción en una interfaz líquido–vapor:

$$A_{ef} \equiv \text{mín} \left\{ \frac{1}{N_A \Gamma} \right\} = \frac{1}{N_A \Gamma_m} \quad (3.3)$$

En la tabla 3.6, se muestran las distintas áreas, destacando el tensioactivo E3 por su elevada área, consecuencia de posibles cadenas laterales. En la bibliografía [230, 66] el área molecular del grupo trimetilamonio, en condiciones de alto empaquetamiento en interfaces líquido–vapor, es de 0.35 nm^2 mientras que en interfaces sólido–medio orgánico es de 0.11 nm^2 [254] debido al alto empaquetamiento y a que algunas moléculas puedan estar adsorbidas en sentido opuesto.

Eficacia y eficiencia

Se define *eficacia* como el cambio máximo que se produce en un fenómeno interfacial particular, provocado por el tensioactivo independientemente de

su concentración. Mientras que la *eficiencia* es la mínima cantidad (de materia) de tensioactivo necesaria para producir un determinado cambio en el fenómeno a investigar.

La eficacia y eficiencia no tienen por qué variar en el mismo sentido con respecto algún parámetro o magnitud. Las dos propiedades conjuntamente dictan la *afinidad* de la isoterma, diciéndose que existe mayor afinidad cuando con menor cantidad de tensioactivo se produce una mayor adsorción, saturando antes la superficie. Matemáticamente, la afinidad se interpreta como el ritmo de crecimiento (derivada) de una isoterma de adsorción $\Gamma - c_{eq}$.

La reducción de tensión superficial es una de las propiedades más comunes de los tensioactivos en disolución. Depende directamente de la sustitución de moléculas de disolvente en la interfaz por moléculas de tensioactivo, y por lo tanto dependerá de la concentración superficial en exceso del tensioactivo, tal y como predice la ecuación de Gibbs 1.13. Dado que el fenómeno a tratar es la reducción de tensión superficial en interfaces líquido-vapor, la eficacia se puede valorar mediante la presión superficial en la *CMC* [230]:

$$\pi_{CMC} = \gamma_0 - \gamma_{CMC}$$

o bien el área molecular efectiva 3.3 al dar noción de la capacidad de saturar la interfaz según los grupos estructurales y de la orientación en la superficie, mientras que para la eficiencia se puede definir:

$$pc_\pi \equiv -\log \frac{c_\pi}{c_*} \quad , , \quad c_* = 1 \text{ M}$$

donde π es una presión superficial dada, para la que Rosen [230] aconseja el valor de 20 mJ m^{-2} ya que suele corresponder a la situación en la que la interfaz está entre el 84 % y el 99.9 % ocupada. En esa situación se cumple $K'_{LC} \gg 1$ y según las ec. 2.17 y 2.33, pc_π dependerá directamente de la energía de adsorción estándar :

$$pc_\pi \simeq -\frac{\log e}{\mathcal{R}T} \left(\frac{\pi}{\Gamma_m} + \Delta G_{\text{ads}}^0 \right)$$

de manera que a mayor eficiencia, mayor energía de adsorción estándar (en valor absoluto). La energía ΔG_{ads}^0 se puede descomponer en las energías necesarias para adsorber por separado las parte hidrófila e hidrófoba por mol de tensioactivo (véase ec. 2.71):

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{ads}}^0 &= \Delta G_{\text{g.c}}^0 + \Delta G_{\text{cola}}^0 \\ &= \Delta G_{\text{g.c}}^0 + n_C \Delta G_{-\text{CH}_2-}^0 + \Delta G_{-\text{CH}_3}^0 - \Delta G_{-\text{CH}_2-}^0 \end{aligned}$$

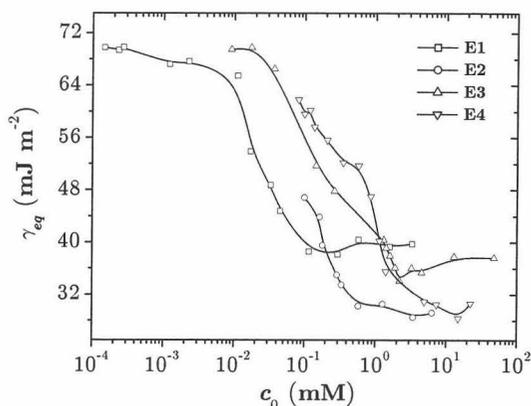


Figura 3.16: Eficacia y eficiencia de los tensioactivos E1, E2, E3 y E4. Como regla nemotécnica, el tensioactivo de aquella isoterma que se encuentre en la zona más diluida será el de mayor eficiencia y la isoterma que muestre la saturación más próxima a $\pi = 0$ entonces dicho tensioactivo será el más eficaz

donde se ha considerado la aditividad en la energía de la cola por grupo $-\text{CH}_2-$. Los dos últimos términos son constantes y si se considera una serie homóloga (de idéntico grupo cabeza) entonces se deduce que pc_π aumenta linealmente con n_C . A este resultado se le conoce como *regla de Traube*: la actividad superficial aumenta con la longitud de la cadena del tensioactivo, disminuyendo la concentración necesaria para producir una reducción de tensión superficial dada, es decir, aumentando la eficiencia.

A partir de la tabla 3.7, el más eficiente es el tensioactivo E1, mientras que el más eficaz es el E2 según π_{CMC} y cualitativamente según la gráfica de la fig. 3.16. Aunque tomando el criterio de A_{ef} ó Γ_m el más eficaz es el tensioactivo E4 cargado. Quizás por esto, las emulsiones confeccionadas con E4, son las más estables con diferencia pero también son las que más

Tensioactivo	π_{CMC} (mJ m^{-2})	pc_{20}	$\frac{CMC}{c_{20}}$
E1	31.5 ± 0.9	2.0 ± 0.5	3
E2	41.5 ± 1.0	1.4 ± 0.3	5
E3	34.2 ± 1.2	0.9 ± 0.3	5
E4	40.8 ± 1.8	0.5 ± 0.3	4

Tabla 3.7: Parámetros indicadores de la eficiencia y eficacia

emulsionante utilizan. Esto se puede interpretar, desde el punto de vista de la emulsificación, que gran parte del tensioactivo añadido no interviene en la dispersión aunque puede intervenir en la rotura. Según la regla de Traube, el tensioactivo E1 parece disponer de una cadena más larga aunque no ha de olvidarse que la eficiencia de los tensioactivos no iónicos es mucho mayor que la de los iónicos con igual número de carbonos en el grupo hidrófobo. Esto se explica por la repulsión entre las cabezas iónicas de los últimos una vez adsorbidos lo que aumenta la energía de adsorción estándar para llevar una cabeza iónica desde el interior del seno de la disolución hasta la interfaz. Por este mismo motivo, un aumento de la fuerza iónica del medio o la adsorción específica más intensa del correspondiente contraion, provoca un aumento en la eficiencia. El cociente $\frac{CMC}{c_{20}}$ según la ec. 2.14:

$$\frac{CMC}{c_{20}} \simeq \exp \left[\frac{\pi_{CMC} - \pi_{20}}{\mathcal{R}T\Gamma_m} \right]$$

da información del tipo de tensioactivo de manera que si $\pi_{CMC} \gg \pi_{20}$ entonces la destacada actividad superficial es propia de tensioactivos no iónicos (aumentando la CMC). Esta razón deberá ser siempre mayor que la unidad ($\pi_{CMC} > \pi_{20}$) y además, según Rosen *opere citato*, cuando $CMC \geq 7c_{20}$ (para interfaces líquido-aire y a 25 °C) el tensioactivo es no iónico. Los valores de la tabla 3.7 corroboran el que los tensioactivos E2, E3 y E4 sean iónicos mientras que el E1 es una sal de amonio cuaternario.

Sinergismo

La mayoría de los tensioactivos comerciales son mezclas ya sea por las materias primas utilizadas en la manufacturación o con idea de mejorar las propiedades del producto final. Se dice que existe *sinergismo* cuando las propiedades de la mezcla son mejoradas con respecto a las de los tensioactivos individuales. Aunque son recientes los estudios en este campo y por ahora sólo se han investigado mezclas binarias, se puede predecir cuantitativamente la existencia de sinergismo y la relación entre componentes para llegar a un óptimo valor en una determinada propiedad superficial siempre que se tenga conocimiento de las interacciones moleculares entre tensioactivos junto a las propiedades individuales de éstos.

Lógicamente el sinergismo afectará a la eficacia y eficiencia en la reducción de tensión interfacial del sistema, así como en la formación de micelas en medio acuoso; pudiendo darse un *sinergismo negativo* cuando los valores de la mezcla que caracterizan estas propiedades son mayores que los de cada tensioactivo.

3.2 Áridos

Las emulsiones de betún utilizadas para la construcción de carreteras, están diseñadas para “romper” separando el betún de la fase acuosa al ponerlas en contacto con la grava húmeda. Si la grava contiene pedernales o silicatos, una emulsión estabilizada mediante un tensioactivo catiónico romperá al contacto con las superficies con carga negativa de dichas rocas aunque contengan piedras calizas que manifiestan carga positiva al contacto con el agua. Para entender el mecanismo de adhesión que liga el mineral al betún, es necesaria la caracterización de ambas superficies. Este paso es particularmente importante dada la variedad de minerales usados para mantenimiento y construcción de carreteras, según su disponibilidad y condiciones económicas.

Los áridos son las materias primas minerales insustituibles y necesarias para obras públicas, edificación y otros usos en el ámbito industrial. Los áridos, en general, se vienen considerando tradicionalmente como materias inertes, pero realmente no lo son, ya que no sólo influyen en las resistencias mecánicas, si no que por sus características y propiedades geométricas, térmicas y químicas, afectan al diseño y ejecución de un firme, a su mantenimiento y a la seguridad del tránsito vial.

Los áridos naturales (de origen sedimentario) son los habituales en la construcción de carreteras extrayéndose en yacimientos y en canteras (fig. 3.17). En este último caso, los áridos siempre son el resultado de un proceso de trituración o machaqueo. Los áridos procedentes de yacimientos pueden emplearse directamente (áridos rodados) o tras ser sometidos a un proceso total o parcial de machaqueo. La formulación de emulsiones debe optimizarse con independencia del tipo de árido a tratar ya que en la práctica, por razones económicas, se utilizará aquél que esté más próximo a la obra (árido local).

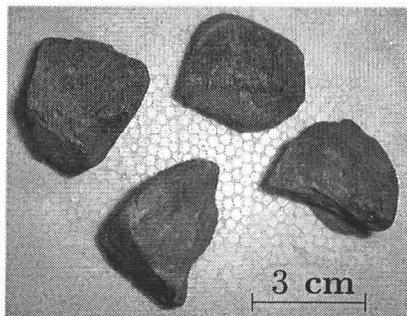


Figura 3.17: Áridos sin tratar

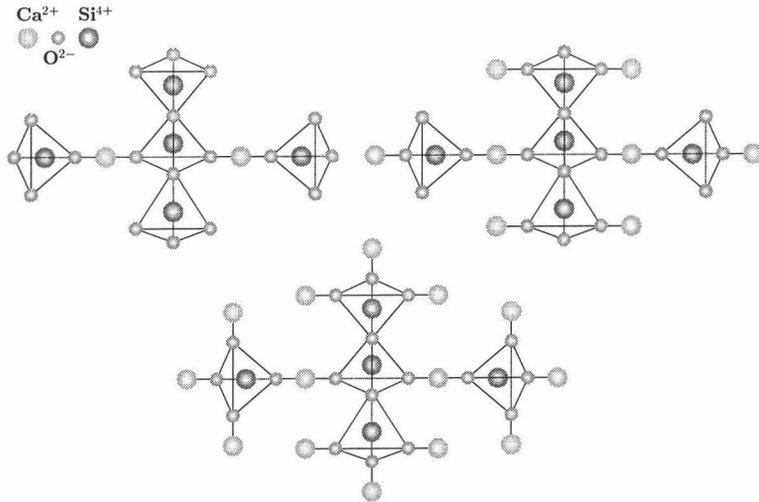


Figura 3.18: Distintos tipos de rocas silico—calcáreas según el número de iones calcio presentes

Los silicatos comprenden alrededor de un tercio del total de especies conocidas; constituyen además algunos de ellos la parte fundamental de la corteza terrestre (95 %). En todas las estructuras de estos minerales, el silicio está rodeado de cuatro oxígenos en forma tetraédrica. Los distintos tipos de silicatos dependen de los modos de unirse los tetraedros entre sí y de la clase y proporción de cationes adicionales a la estructura fundamental tetraédrica. Son óxidos derivados de ácido ortosilícico (H_4SiO_4).

El carbonato cálcico o calcita* (CaCO_3), en su forma más corriente de caliza o piedra caliza, es el segundo mineral más abundante de la Tierra (4 %). La estructura de los carbonatos y en particular de la calcita, consiste en un átomo de carbono centrado en un triángulo cuyos vértices son tres oxígenos. Dos de estos oxígenos son los que le confieren carácter aniónico al grupo carbonato, uniéndose con otro carbono (situado en el mismo plano que la celda triangular) o con iones calcio que enlazarán los distintos planos paralelos. La caliza es el tipo de roca sedimentaria más común de la Península Ibérica (excepto en Galicia). Por esta abundancia y mayor economía en los procesos de machaqueo, su empleo está generalizado en todas las capas de firme, excepto en las destinadas a tráfico intenso por tratarse de una roca fácilmente pulimentable.

Los áridos se suelen clasificar en dos grupos según la naturaleza ácido o básica de sus componentes:

*En griego, *chalix* que significa cal

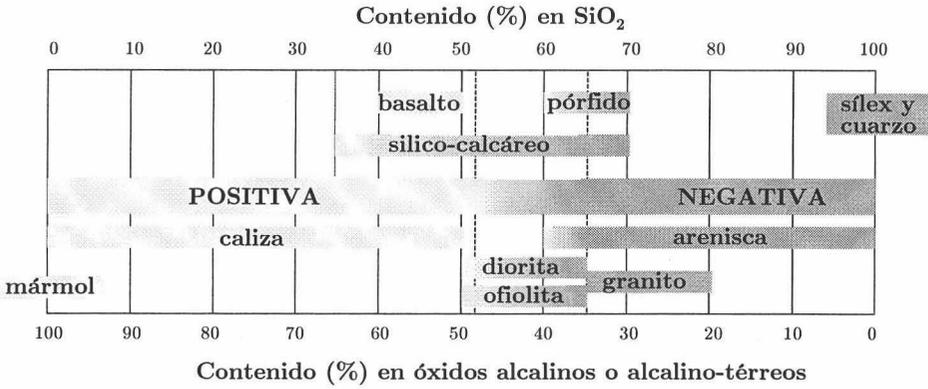


Figura 3.19: Clasificación de las rocas minerales según el contenido de SiO₂ o de óxidos alcalinos o alcalino-térreos

- ácidos o negativos: aquéllos con alto contenido en sílice (SiO₂) como los silicatos
- básicos o positivos: los que poseen carbonatos como la caliza

Pero en la práctica los áridos ácidos de aplicación en obra no son síliceos sino silico-calcáreos al disponer de átomos de calcio incrustados en la red cristalina (véase fig. 3.18). Éstos se pueden clasificar según la razón ϕ_{SiO_2}/ϕ_{Ca} , en orden decreciente como: insaturados, intermedios y saturados, teniendo en cuenta que el resto suelen ser silicatos:

$$\phi_{SiO_4^{4-}} = 1 - \phi_{Ca} - \phi_{SiO_2}$$

Así por ejemplo, según Páez *et al.* [203], la razón ϕ_{SiO_2}/ϕ_{Ca} para los áridos silico-calcáreos puede variar desde 31.3, 2.5 hasta 0.125 incluso $\phi_{Ca} = 0$; mientras que los calizos suelen tener $\phi_{SiO_4^{4-}} = 0$ y $\phi_{SiO_2}/\phi_{Ca} = 0.031$. Esto da idea de los distintos estados de carga que pueden manifestar estos materiales. Así los saturados mostrarán un carga positiva, los intermedios serán casi neutros y los insaturados negativos (véase fig. 3.19).

Los áridos a estudio en este trabajo se denotarán con A1 (silico-calcáreos) y A2 (calizas) y sus características principales vienen reflejadas en la tabla 3.8.

3.2.1 Láminas de áridos

La adquisición de datos de ángulos de contacto, termodinámicamente significativos y reproducibles, depende sensiblemente de la calidad de la superficie sólida. Así los efectos de rugosidad pueden fácilmente ocultar la información

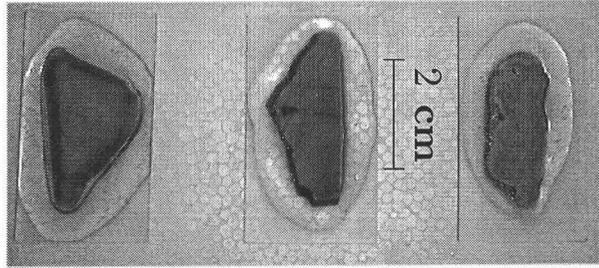


Figura 3.20: Láminas de áridos

interfacial. Por ello es importante la preparación de superficies de suficiente calidad como para asegurar que las medidas reflejen la verdadera interacción entre el sólido y el líquido. Del mismo modo, el proceso de limpieza es un factor crítico en la obtención de sustratos de cierta calidad. Las condiciones de almacenamiento deben ser idénticas para todos los especímenes en estudios comparativos. Y para evitar la contaminación durante dicho almacenamiento, debe medirse inmediatamente después de la preparación (limpieza) de las superficies.

Como técnica de preparación de superficies para medida de ángulos de contacto apropiada para rocas, se utiliza el *pulido*. Es importante notar que las superficies pulidas están deformadas mecánicamente y pueden contener contaminantes embebidos de los agentes pulidores. Para minimizar el riesgo de contaminación superficial, deberían evitarse componentes comerciales de pulido ya que pueden contener sustancias químicas desconocidas. No debe olvidarse que cuando la especie es heterogénea, el pulido produce una nueva superficie que puede ser significativamente diferente de la superficie natural.

Las distintas rocas de tipo A1 y A2 fueron cortadas a la vez que pulidas en el Laboratorio de Preparación de Muestras Minerales del Centro de Instrumentación Científica [55] de la Universidad de Granada, donde mediante una cortadora EUROCOUP LEADER y pulidoras STRUERS, se obtuvieron láminas lisas de espesor arbitrario adheridas a portaobjetos de vidrio mediante una resina inerte (véase fig. 3.20). Dado el grado de heterogeneidad de los áridos, sobre todo la manifiesta diversidad de los de tipo A1, se

Árido	Naturaleza	Estructura cristalina	Grupo superficial
A1	Silico-calcárea	Tetraédrica	sólido- SiO_4^-
A2	Caliza	Trigonal	sólido- CO_3Ca^+

Tabla 3.8: Características de los áridos A1 y A2

Árido	$\langle z \rangle$ (μm)
A1	1.05 ± 0.17
A2	1.59 ± 0.13

Tabla 3.9: Rugosidad aritmética de los distintos áridos

prepararon varias muestras. . Para limpiar estas superficies no se utilizó ningún disolvente ni ácido (acetona, ácido crómico) sino principalmente agua y etanol junto con una moderada ultrasonografía y secado en recipientes cerrados.

Para analizar la perfilometría de las láminas se utilizó un rugosímetro 201 de Mitutoyo formado por un brazo móvil con una punta-sonda que recorre linealmente la superficie y que consiste en un diamante de $5 \mu\text{m}$ de diámetro. El calibrado consiste en medir la rugosidad de un patrón con $\langle |z| \rangle = 3 \mu\text{m}$ e ir ajustando el aparato hasta igualar esa medida. La muestra se coloca sobre un microposicionador y éste sobre una mesa antivibratoria y se procede a recorrerlo en tres direcciones diferentes ($0, \pi/4, \pi/2$). Las rugosidades de varias láminas de los áridos aparecen en la tabla 3.9 de donde se deduce que tras el corte, las muestras son bastantes lisas aunque el árido A2 parece más rugoso debido a sus poros.

Energía superficial

El ángulo de contacto destaca como una herramienta directa para la estimación de la energía superficial de los distintos materiales en contacto con agua pura o disoluciones acuosas de tensioactivos, es decir, para cuantificar su mojado respecto de esos líquidos.

Por lo general, dado que la mayoría de superficies reales son heterogéneas a escala microscópica, los ángulos de contacto deberían medirse en modo de avance (véase sec. 1.6.5) si se pretende inferir la tensión superficial del sólido. El ángulo de retroceso da una manifestación directa de las impurezas (sustancias orgánicas) de la superficie y es difícil medirlo de forma reproducible. Como ejemplo, para comprobar la limpieza de portaobjetos de vidrio, se posa una gota de agua sobre éstos y se observa el ángulo de contacto. Dado que estas superficies son muy hidrófilas, su ángulo de contacto debería ser muy pequeño.

Mediante la técnica ADSA-D (sec. C.4) se hizo una primera aproximación al problema. En el caso del árido A2, dada su naturaleza porosa, el fenómeno de mojado se da en tiempos cortos, que complican la definición

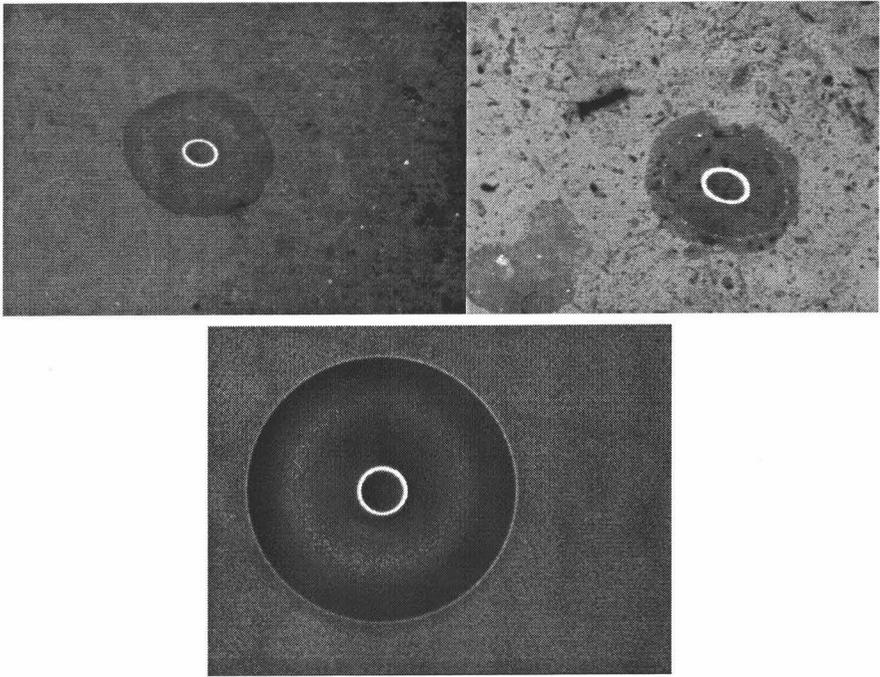


Figura 3.21: Vista superior de gotas sésiles de agua sobre láminas de árido A1, árido A2 y betún. Nótese la simetría axial en el caso del betún, la falta de dicha simetría en los áridos y la penetración de líquido por capilaridad en el calizo. El anillo luminoso central corresponde al reflejo de la fuente luminosa a través del medio acuoso

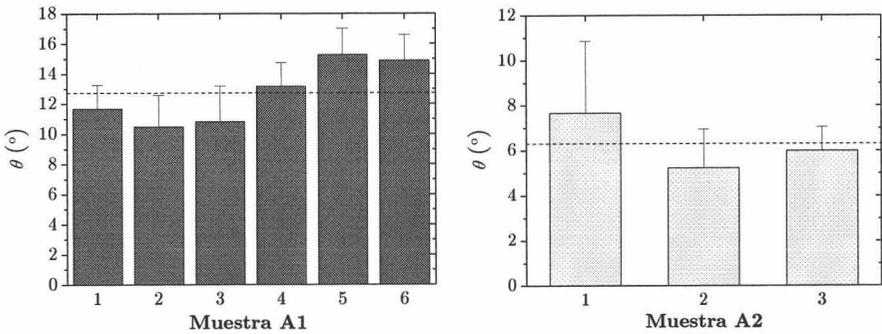


Figura 3.22: Ángulo de contacto de agua sobre láminas de los áridos A1 y A2 mediante el método de burbuja cautiva. Se depositaron del orden de 10 gotas sobre cada lámina y se utilizaron 6 muestras del árido A1 por su diversidad

Árido	θ (°)	γ_{SV} (mJ m ⁻²)
A1	12.7 ± 2.1	71.0 ± 0.4
A2	6.3 ± 1.2	72.3 ± 0.4

Tabla 3.10: Ángulo de contacto y energía superficial de los áridos A1 y A2

de equilibrio y con él, de ángulo de contacto reproducible. En las imágenes de la fig. 3.21, se puede apreciar la desviación de la simetría axial de una gota sésil sobre el árido A1 y la pérdida de volumen por la porosidad del A2, comparándolas con la completa simetría de una gota sésil sobre una lámina de betún.

Cuando se dispone de sólidos totalmente lisos, no porosos, sin rugosidades aunque heterogéneos (como el betún), se puede asegurar cierta simetría y la constancia en volumen para una gota sésil. Pero en este caso no es así. De ahí que se opte por hidratar las superficies y utilizar el método de burbuja cautiva [114] (sec. C.7.2), aproximándose así a la situación real de los áridos en la mezcla asfáltica. La captura y análisis de la burbuja se realiza mediante la técnica ADSA-P (sec. C.3).

Como líquido patrón para caracterizar los sólidos se escogió agua demineralizada Millipore MILLI-Q (0.054 μ S) ($\gamma_{LV} = 72.69 \pm 0.01$ mJ m⁻² y $\rho = 0.99823$ g cm⁻³ a 20 °C). Antes de cada medida, se rociaba con abundante agua destilada la muestra. No se aplicó ningún otro protocolo con disolventes orgánicos de alta pureza, ácido crómico, baños de ultrasonidos, hornos, etc., evitando posibles reacciones de los grupos superficiales del mineral. Las muestras se sumergen fijadas a un soporte de teflón, dentro de una célula de vidrio situada sobre una cubeta por donde circula un baño de agua que asegura una temperatura constante (20 °C). La cubeta termostatazada está colocada sobre un microposicionador con tres grados de libertad que sirve para enfocar y situar la imagen en el plano perpendicular al eje óptico del microscopio. La célula de vidrio se llena con agua demineralizada, y mediante una jeringuilla esterilizada de 1 ml, con una aguja curvada por su extremo, se puede crear la burbuja y depositarla sobre la muestra. Se comienza a capturar imágenes en el momento que la burbuja descansa contra la muestra. Se depositaron varias burbujas (de distinto volumen) y en diferentes regiones, en cada muestra y los resultados se indican en la fig. 3.22.

Aunque la ecuación de estado de Neumann 1.58 es aplicable a sólidos apolares en los que se dé fisorción y no quimisorción, se aplicó a las láminas

de árido para estimar su energía superficial (véase tabla 3.22). Las superficies minerales tiene una energía superficial elevada corroborando el hecho de que el agua las mojará fácilmente. En comparación, el árido A2 es más hidrófilo que el A1 al mostrar aquél un ángulo de contacto que resulta ser la mitad. Junto con las ventajas de ADSA indicadas en la sec. C.7, ha quedado patente que el método de burbuja cautiva y ADSA-P producen resultados reproducibles para distintas muestras heterogéneas de árido.

3.2.2 Polvo mineral de relleno

Las partículas de relleno mineral desempeñan, por su elevada superficie específica, un papel esencial en el comportamiento estructural de las mezclas bituminosas en función de su naturaleza, finura, actividad y proporción en la que entran a formar parte de la mezcla. El polvo mineral condiciona la proporción final de ligante, constituye junto con éste el mástico que da cohesión al conjunto e influye en el porcentaje de huecos y, por tanto, en la impermeabilidad y en las características resistentes de la mezcla. Su papel en la rotura (véase Capítulo 5) es tan determinante que existen ensayos para estimar el índice de rotura (pruebas de coagulación) [314], mezclando las emulsiones con polvo mineral o cemento según lo ralentizada que esté la rotura.

Tamaño de partícula

El primer paso en la caracterización de este fino es medir el tamaño de partícula, sin tratamiento previo alguno, mediante el dispositivo basado en dispersión de luz de retroceso (véase sec. E.2). En la fig. 3.23 se representan la evolución temporal de los diámetros medio y la distribución de tamaños.

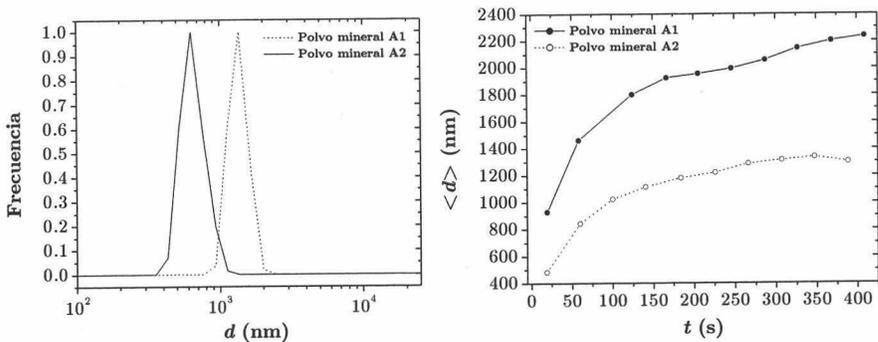


Figura 3.23: Distribución de tamaños de partícula y evolución temporal del diámetro medio para los polvos minerales A1 y A2

Polvo mineral A1

Polvo mineral A2

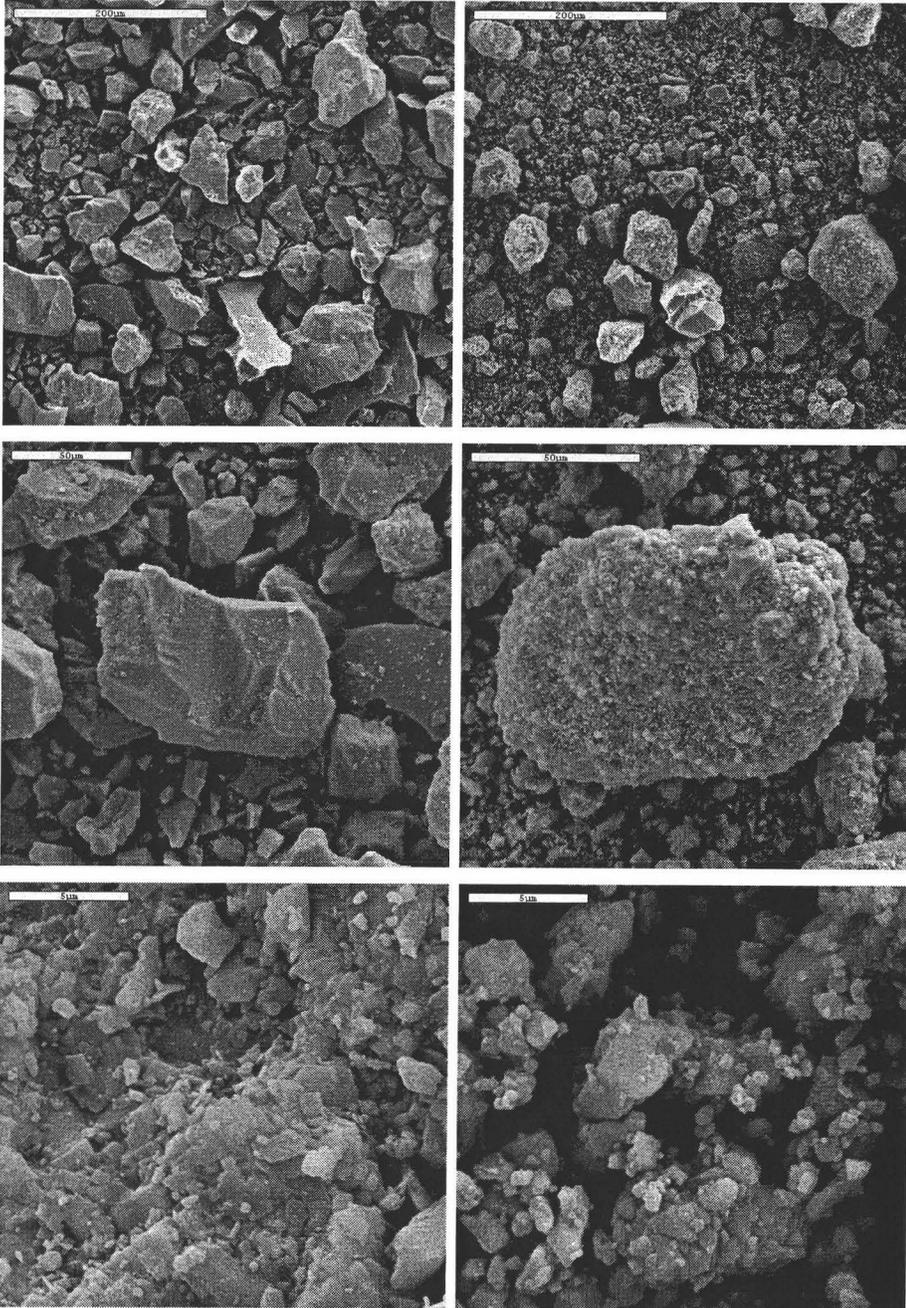


Figura 3.24: Microfotografías de microscopía electrónica de barrido de polvo mineral

Según se aprecia de la gráfica temporal de la fig. 3.23, los finos A1 y A2 son muy polidispersos y con el tiempo (5 min) sedimentan las fracciones más gruesas (la curva es creciente debido a la posición del foco de detección del instrumento). Las fracciones más pequeñas y abundantes tienen los siguientes diámetros medios:

$$\begin{aligned}\langle d \rangle_{A1} &= 1.4 \pm 0.3 \mu\text{m} \\ \langle d \rangle_{A2} &= 0.6 \pm 0.2 \mu\text{m}\end{aligned}\quad (3.4)$$

Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica es una técnica mediante imágenes que usa un haz de electrones para explorar un material. En la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy), los electrones se reflejan desde la muestra. Las imágenes se suelen utilizar para estudiar morfología superficial o medir tamaños de partículas. Este tipo de microscopía posee una mayor profundidad de campo y puede utilizar muestras grandes.

Las microfotografías de polvo mineral se realizaron en el Centro de Instrumentación Científica [55] de la Universidad de Granada mediante un microscopio ZEISS DSM 950 y se muestran en la fig. 3.24.

La granulometría del polvo refleja una distribución de tamaños ancha. La fracción más fina (más activa) contrasta los resultados de medida de tamaño de partícula, siendo el polvo A2 de menor tamaño que el A1. Se observa una geometría más abrupta, con cortes y fracturas en el polvo A1 mientras que en el A2, las partículas son más redondeadas y están aglutinadas por efecto de la humedad ambiental (y presencia de CO_2 disuelto). También se aprecia cierta textura granular (porosidad) en A2 y la presencia de componentes calizos en el polvo A1 (véase imagen inferior izquierda).

Área específica

Convencionalmente el área de una superficie se puede estimar de dos formas distintas: cubriéndola con una apropiada superficie—patrón de área conocida o, a partir de las longitudes características (longitud de los bordes o radio) de la superficie bien porque se conozca la dependencia del área con dichas longitudes o por tratamiento estadístico:

$$a_s = \frac{A}{\rho V} = \frac{2k}{\rho} \frac{1}{\langle d \rangle} \quad (3.5)$$

donde ρ es la densidad del sólido y k un factor geométrico (3 para el caso esférico).

En este caso, dada la forma irregular del polvo mineral se optó por adsorber sobre él un gas de molécula conocida. Este tipo de adsorción se puede explicar mediante el modelo BET (Brunauer–Emmett–Teller) [29] cuya hipótesis diferente al modelo Langmuir [152], es la posibilidad de formarse *multicapas*. El grado de recubrimiento se puede expresar en general como la superposición de la monocapa (Langmuir) y de las siguientes capas:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{N_1}{N_m} + \sum_{j>1} \frac{N_j}{N_m} = \frac{x}{1-x} + \frac{(C-1)x}{1+(C-1)x} \quad (3.6)$$

donde N es el número de moles adsorbidos, x es la razón entre la presión del gas en equilibrio y la presión de vapor en saturación y C una constante que dará idea de la afinidad de las moléculas a adsorberse. La ecuación 3.6 se utiliza para la determinación de áreas específicas de superficies no-porosas, aunque la información que aporta se usa en estudios de porosidad. La mayoría de isotermas de adsorción de gases sobre adsorbentes no-microporosos tienen un comportamiento lineal en el intervalo $0.05 < x < 0.3$ donde se asegura la condición de monocapa ($N = N_m$) para $2 < C < 500$.

Teniendo en cuenta que $N/N_m = V/V_m$, donde V_m representa el volumen de gas que se adsorbería si se formara una monocapa, la forma linealizada de 3.6 es:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m}x \quad (3.7)$$

de este modo representando la transformada BET, es decir, $x/(V(1-x))$ en función de x se puede obtener V_m por ajuste y conocida la sección transversal molecular del adsorbato, A_{ad} , se puede deducir el área específica, a_s . Como se ha comentado, el valor de A_{ad} debe conocerse con exactitud, la IUPAC (1969) estableció como adsorbato estándar el nitrógeno para el que:

$$A_{N_2} (77 \text{ K}) = 0.162 \text{ nm}^2$$

que corresponde con la sección de una molécula N_2 orientada en una posición entre vertical y horizontal, y reproducible un 20 % entre un gran variedad de adsorbentes. Para la determinación de áreas específicas bajas se utilizan el Xe o Kr al poseer presiones de vapor muy bajas a 77 K (temperatura de medida). El método BET se clasifica como semiempírico, de manera que siempre es de recibo corroborar la medida mediante una técnica alternativa. Existen numerosos casos donde coinciden los valores de área específica y existen otros tantos donde no. Por ello cuando se hace referencia a un dato de área específica ha de indicarse el método: BET(N_2), por ejemplo.

Para la determinación de áreas superficiales por fisiorción existen dos técnicas: la gravimétrica y la volumétrica. La primera mide la presión y el

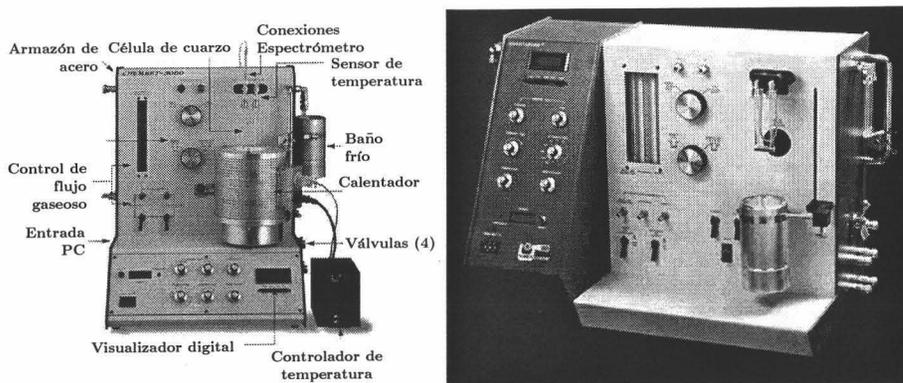


Figura 3.25: Sistema de medida de área específica

peso del adsorbato, mientras que la segunda mide la cantidad de gas que se adsorbe sobre la superficie en función de la presión del gas con la ecuación 3.7. La técnica gravimétrica es más cara que la volumétrica por el alto vacío que necesita aunque es más precisa y exacta.

El polvo mineral no se sometió a ningún tratamiento especial antes de cada medida. Ya que el polvo mineral a medir parecía, por su textura y tamizado, que poseía un área específica muy pequeña se optó por la técnica volumétrica con dos dispositivos distintos:

Dispositivo 1. El instrumento utilizado fue el modelo QUANTASORB[®] Jr. (1989) de la marca Quantachrome Corporation (véase fig. 3.25), aunque la versión actual es CHEMBET[®] 3000. Este dispositivo consiste en la adsorción de un adsorbato (N_2) que fluye en una mezcla gaseosa junto con un gas-portador inerte (He). La medición se basa en el cambio de conductividad térmica de la mezcla que sale de la célula y la que entra, como resultado de la disminución/aumento de concentración de adsorbato tras la adsorción/desorción. El instrumento dispone de un integrador digital que da el número de cuentas que representa el área de los picos de adsorción/desorción de la gráfica intensidad en función del tiempo. Ya que las señales de adsorción vienen acompañadas de curvas no gaussianas, sobre todo en muestras porosas y altas concentraciones de nitrógeno, es preferible trabajar con las señales de desorción. Tras la desorción se necesita de un calibrado con nitrógeno puro de volumen conocido que deberá de dar una señal casi idéntica a la anterior; aunque dada la no linealidad de la respuesta del detector siempre existirá una diferencia de 10 % o 15 % entre ambos picos. Dado que se precisa conocer con exactitud el volumen de calibrado, se utilizaron dos jeringas de precisión (≤ 1 ml).

La adsorción se provoca introduciendo la célula en un baño de nitrógeno líquido y para dar una rápida desorción, se cambia el baño por agua a temperatura ambiente, de este modo el contador (integrador) no acumulará ninguna cuenta por posibles flujos variables.

Tras el pesado de la célula vacía (completamente seca) se colocó la muestra en ella. Se necesitó un tratamiento previo que consistía en "purgar" la muestra calentándola (200 °C) y rociarla con N₂ para eliminar tanto el agua fisiadsorbida como los contaminantes adsorbidos por exposición al ambiente que pudieran generar señales erróneas.

Se procedió a los ciclos de adsorción-desorción-calibrado con tres mezclas distintas y una vez finalizados, se pesó la célula con muestra para determinar la masa (sin impurezas) de ésta.

Con las lecturas del área de los picos de desorción y calibrado se determina el volumen de nitrógeno adsorbido sobre la muestra, y con éste los gramos (suponiendo gas ideal):

$$V = \frac{A_{des}}{A_{cal}} V_{cal} \quad , , \quad m_{N_2} = \frac{P_a M_{N_2}}{RT} V$$

La presión de vapor en saturación, P_{sat} , para el nitrógeno es la presión de vapor en equilibrio con nitrógeno líquido puro a la temperatura del baño. Pero ésta no corresponderá con la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido ya que la presión barométrica no será exactamente de 760 mm Hg y por la disolución de impurezas en el baño que elevan ligeramente la temperatura. De ahí que P_{sat} esté entre 10 y 20 mm Hg por encima de la presión barométrica, de manera que tomando 15 mm Hg el error no será mayor del 1%:

$$P_{sat}^{N_2} \text{ (mm Hg)} \simeq P_a + 15 \quad , , \quad x = \frac{c(\%)}{100} \frac{P_a}{P_{sat}}$$

La transformada BET se calcula como sigue:

$$y \equiv \frac{1}{m_{N_2} \left(\frac{1}{x} - 1\right)} = \frac{A_{des}^{cal}}{A_{des}} \frac{RT}{P_a M_{N_2}} \frac{1}{V_{cal}} \frac{1}{\left(\frac{100}{c(\%)} \frac{P_{sat}}{P_a} - 1\right)}$$

mientras que los moles adsorbidos para formar una supuesta monocapa serán:

$$N_m = \frac{P_a V_m}{RT} = \frac{1}{M_{N_2}} \frac{1}{\frac{dy}{dx} + y(0)}$$

Polvo	m (g)	$y(0)$ (g^{-1})	$\frac{dy}{dx}$ (g^{-1})	a_s (m^2g^{-1})	$a_s^{p.s.}$ (m^2g^{-1})
A1	0.5094	-31 ± 11	1820 ± 50	3.83 ± 0.13	3.96274
A2	0.4138	2 ± 12	3140 ± 50	2.69 ± 0.06	2.68991

Tabla 3.11: Valores de área específica para los áridos A1 y A2 mediante el dispositivo 1. $T_1 = 297$ K- $P_{a,1} = 707.5$ mm Hg y $T_2 = 299$ K- $P_{a,2} = 703.75$ mm Hg

que introduciéndolos en la relación:

$$a_s \equiv \frac{A_{N_2} \mathcal{N}_A N_m}{m} = \frac{A_{N_2} \mathcal{N}_A}{m M_{N_2}} \frac{1}{\frac{dy}{dx} + y(0)}$$

se obtiene el área específica. Si C resulta muy elevada se puede suponer que la isoterma pasa por el origen, entonces se aplica el método de punto simple donde se utiliza, como su nombre indica, un único punto de la isoterma linealizada para determinar N_m :

$$N_m = \frac{P_a}{RT} \frac{x}{\lim_{C \rightarrow +\infty} \frac{x}{V(1-x)}} = \frac{1}{M_{N_2}} \frac{x}{\lim_{C \rightarrow +\infty} y}$$

Este método se suele utilizar para controles de calidad aparte de ser rápido aunque introduce cierto error:

$$\varepsilon = \left| 1 - \frac{[V_m]_{C \rightarrow +\infty}}{V_m} \right| = \frac{1-x}{|1+x(C-1)|}$$

El error relativo en la estimación de V_m es inversamente proporcional a C , y será mínimo para un x cercano a 1, es decir, $\simeq 0.3$ al ser el límite superior del intervalo donde la isoterma se comporta linealmente:

$$a_s^{p.s.} = \frac{A_{N_2} \mathcal{N}_A}{m} \frac{1}{M_{N_2}} \frac{0.3}{y(0.3)}$$

Los resultados se muestran en la tabla 3.11 y la fig. 3.26.

Dispositivo 2. El dispositivo de fabricación no comercial, consiste principalmente en una serie de matraces de volúmenes distintos y conocidos, de dos manómetros (de ionización y diferencial) y una bomba de vacío con la que se puede alcanza hasta 10^{-6} mb. La “purga” se realizó a 130 °C, en alto vacío y durante 24 h, asegurando la limpieza de la muestra. Para considerar el “volumen muerto”, V_{muerto} , que deja la

muestra se realiza un calibrado previo con He. El procedimiento de medida consiste en anotar los pares (P_i, T_i) y (P_f, T_f) cada hora tras la inyección de N_2 , a partir de los que se llega a:

$$N_{N_2} = \frac{P_i V_{\text{cámara}}}{\mathcal{R}T_i} - \frac{P_f (V_{\text{muerto}} + V_{\text{cámara}})}{\mathcal{R}T_f}$$

Este dispositivo se encuentra en el laboratorio de Adsorción y catálisis del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. Con este método se representa la nueva variable:

$$\hat{y} \equiv \frac{m}{V_{N_2} \left(\frac{1}{x} - 1 \right)}$$

donde el volumen corresponde a la fase líquida de ahí que se necesite la densidad del nitrógeno líquido $\rho_{N_2} = 0.80761465 \text{ g cm}^{-3}$.

$$a_s = \frac{A_{N_2} \mathcal{N}_A}{M_{N_2}} \rho_{N_2} \frac{1}{\frac{d\hat{y}}{dx} + \hat{y}(0)} \quad , \quad C = \frac{1}{\hat{y}(0)} \frac{d\hat{y}}{dx} + 1$$

Los resultados se muestran en la tabla 3.12 y la fig. 3.26.

Los valores de área específica, obtenidos mediante dos técnicas distintas, no parecen coherentes con los valores de tamaño de partícula (3.4) y las microfotografías SEM (fig. 3.24) según la ec. 3.5. Una posible explicación es la diferencia entre las densidades (ρ) de los áridos A1 y A2 ya que la densidad relativa de la calcita es 2.71 mientras que la del cuarzo es 2.65. Aunque también puede afectar la geometría de cada árido (k). Debido a que los áridos con superficies lisas no retienen la película del ligante como los rugosos, existen ciertas exigencias en cuanto al número mínimo de caras de fractura. De ahí que las fracciones más finas de los áridos A1, tras sucesivos machaqueos, posean una angulosidad mayor cuantas más caras de fractura presenten. Por contra el árido A2 se trata de una roca fácilmente pulimentable aunque, por su condición básica, posee una mayor afinidad con

Polvo	m (g)	$\hat{y}(0)$ (g cm^{-3})	$\frac{d\hat{y}}{dx}$ (g cm^{-3})	a_s ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	C
A1	0.951	2.8 ± 0.3	544 ± 3	5.147 ± 0.009	195.3
A2	0.802	5.0 ± 1.1	697 ± 10	4.01 ± 0.06	140.4

Tabla 3.12: Isotermas BET para los áridos A1 y A2 mediante el dispositivo 2.
 $T = 300.4 \text{ K}$ y $P_a = 704.7 \text{ mm Hg}$

Dispositivo 1

Dispositivo 2

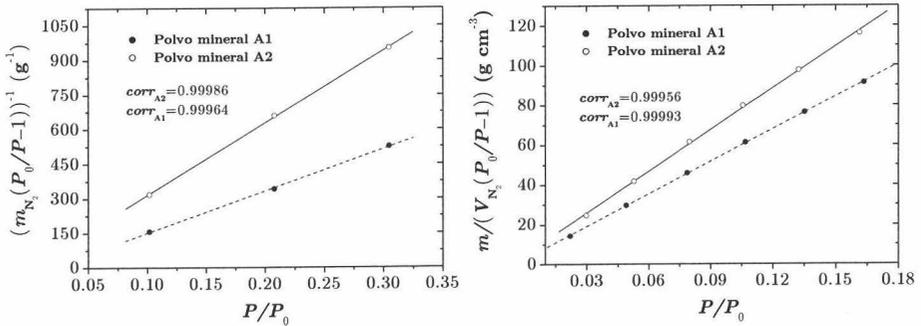


Figura 3.26: Isotermas BET para los áridos A1 y A2 mediante los dispositivos 1 y 2

los ligantes hidrocarbonados. Mientras que el árido A1, debe compensar su deficiencia en la adhesividad con el betún con un elevado contenido de sílice y de caras de fractura que proporcionen un esqueleto mineral de calidad.

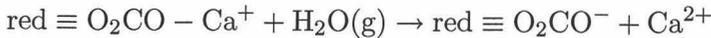
Comportamiento electrocinético y carga superficial

Muchas de las propiedades de los coloides que se encuentran en suspensiones acuosas vienen determinadas por la presencia de grupos químicos superficiales. La carga superficial de las partículas, cuyo origen está en estos grupos, hace que su comportamiento electrocinético y su estabilidad sean peculiares y responsables de la mayor parte de las propiedades de los sistemas coloidales. Dicha carga determina la repulsión electrostática que existe entre las partículas que a su vez determina su estabilidad frente a la coagulación. Esta carga eléctrica tiene su origen en procesos de tipo químico, tales como la adsorción específica de ciertos iones o la disociación de grupos superficiales ionizables. Ya que la densidad superficial de carga de las partículas depende del estado eléctrico de sus grupos iónicos superficiales, variará con el *pH* del medio.

Los áridos utilizados en carreteras proceden de masas rocosas que han sido reducidas a tamaños más pequeños mediante fenómenos naturales o en procesos de machaqueo; al fracturarse las rocas, los átomos existentes a uno y otro lado del plano de rotura son separados y sus enlaces rotos, lo que provoca una atracción hacia la superficie de las sustancias que las rodean, y especialmente del vapor de agua atmosférico, neutralizándose las cargas superficiales por la moléculas polares de agua:

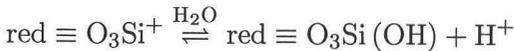
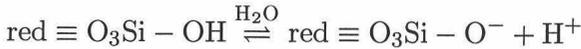


o disolviéndose el mineral (sal):



aportando al medio acuoso iones (calcio) cuya presencia altera el potencial superficial de las superficies bituminosas.

Las reacciones químicas que controlan el estado de carga de los áridos A1 en disolución acuosa son las siguientes:



este tipo de mineral (óxidos) presenta un sitio-ácido fuerte (K_-) y otro débil (K_+) tal que según el modelo de grupos superficiales disociables (sec. 2.6.2) su carga viene expresada como:

$$\sigma = \sigma_{\text{máx}} \frac{10^{pK_+ - pH} e^{-\frac{e\psi_0}{kT}} - 10^{pH - pK_-} e^{\frac{e\psi_0}{kT}}}{1 + 10^{pK_+ - pH} e^{-\frac{e\psi_0}{kT}} + 10^{pH - pK_-} e^{\frac{e\psi_0}{kT}}}$$

donde $\sigma_{\text{máx}} \equiv eN_s/Ay$ algunos valores típicos vienen reflejados en la tabla 3.13. Su punto de carga nula (def. 2.66) estará relacionado con el potencial superficial de la forma:

$$pH_{pcn} = \frac{pK_+ + pK_-}{2} - \frac{e\psi_0}{kT} \log e \quad (3.8)$$

De aquí se deduce que en la zona alcalina, todos los áridos silíceos tienden a ser más negativos aunque en presencia de sales de calcio u otros cationes disminuya su carácter negativo por el desplazamiento del plano de cizalla.

$\frac{N_s}{A}$ (10^{18} m^{-2})	pK_+	pK_-	x_ζ (nm)	pH_{iso}
5.0	6.0	0.0	2.0	3.0
2.5	4.0	-1.0	2.0	1.5
1.0	0.6	7.2	$-\log(c_{\text{Na}^+}/c_*)$	-
1.0	3.0	9.0	$-\log(c_{\text{Na}^+}/c_*)$	-

Tabla 3.13: Parámetros del modelo de grupos superficiales disociables para óxidos minerales en agua según los trabajos [268, 30]. Obsérvese cómo la posición del plano de cizalla x_ζ depende de la concentración de contraiones

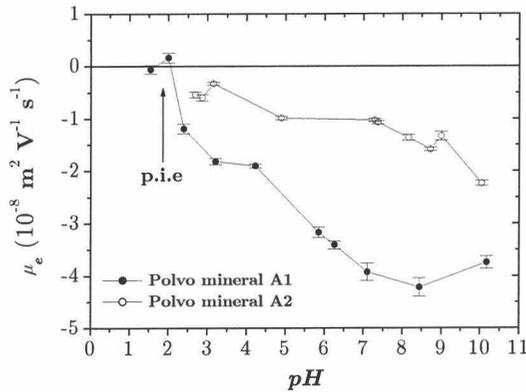
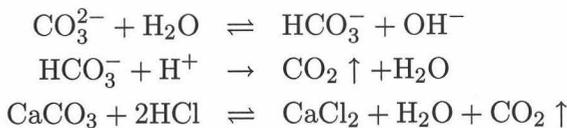


Figura 3.27: Movilidad electroforética del polvo mineral A1 y A2, variando el pH

El polvo A2 aunque debería mostrar signo positivo en medio acuoso, rápidamente se disocia por tratarse de una sal mineral. Este árido participa en una serie de reacciones secundarias donde intervienen el dióxido de carbono disuelto en agua y el ácido clorhídrico utilizado para el ajuste del pH y conferirle carácter catiónico a los emulsionantes:



Muchas de estas reacciones se pueden apreciar como el “burbujeo” que produce el CO_2 tras añadir un ácido fuerte (como el clorhídrico) a la suspensión o cómo se aclara pasa ésta de blancuzca a transparente si el ácido es débil (como el cítrico).

Se procedió a la medida de la movilidad electroforética en función del pH de las suspensiones acuosas de los polvos minerales A1 y A2. El dispositivo utilizado fue un modelo ZetaSizer de Malvern Instruments (sección E.1) repitiendo tandas de 3 medidas cada 20 s para cada suspensión. Para variar el pH se utilizaron NaOH y ácido cítrico (tampón de todas las suspensiones). De la fig. 3.27 destaca la carga negativa de los finos a $pH > 2$ y se corrobora el punto isoeléctrico (def. 2.67) de los silicatos (1.5 – 3.5) [234]. Las suspensiones calizas quedan desplazadas hacia movibilidades negativas porque según la bibliografía [234] el punto isoeléctrico del carbonato cálcico es $pH_{i,so} = 9.5$. Ese desplazamiento se debe a la disociación superficial, emitiendo iones calcio y cambiando notablemente la fuerza iónica de la disolución. Esa disociación pasa a convertirse en solubilización a pH muy

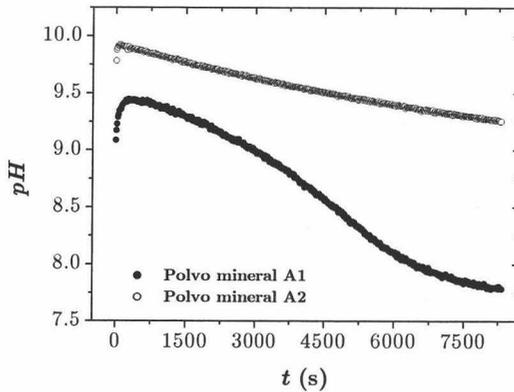


Figura 3.28: Evolución temporal del pH de las suspensiones de polvo mineral A1 y A2 en agua

ácido, llegando a desaparecer la muestra.

En la fig. 3.28 se muestra la variación del pH de suspensiones en *agua* de polvo mineral A1 y A2 en función del tiempo. Se aprecia el carácter silico-calcáreo del polvo A1 al aumentar rápidamente el pH aunque a continuación, por su naturaleza ácida, aporta iones hidruro; del mismo modo, se representa la clara disociación de la caliza (A2) y su reacción con el CO_2 disuelto en el agua. En la fig. 3.29 se utilizó tampón en vez de agua y se midió la evolución del pH con el tiempo así como con la concentración de sólido. El polvo A1 en tampón no cambia de pH salvo a concentraciones altas de la suspensión donde toma relevancia la fracción calcárea mientras que el polvo A2 sigue emitiendo iones hidroxilo al medio. Por este motivo, el polvo mineral A2 se descartará del estudio en ciertas ocasiones dada su compleja respuesta en medio ácido.

Un método para determinar la carga superficial de un sólido es por *valoración superficial* utilizando una base o ácido como agente valorador dependiendo de la naturaleza del mineral. Así por ejemplo para un adsorbente negativo (ácido), la carga resultante del equilibrio de protones representa el número neto de protones consumidos por todas las reacciones superficiales no solo por la formación de especies ionizadas. La carga superficial obtenida por valoración es relativa ya que depende de la concentración de electrolito de fondo. La densidad de carga superficial (relativa) del polvo mineral (ácido) vendrá dada por:

$$\sigma_r = \frac{\mathcal{F}}{m a_s} \left(1 - \frac{c_*}{z_b c_b} 10^{-pH} (10^{2pH - pK_w} - 1) \right) (V_b - V_b^{(0)}) z_b c_b$$

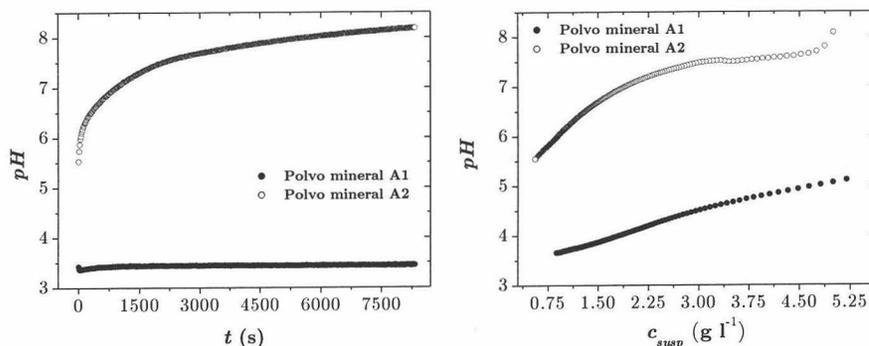


Figura 3.29: Evolución temporal y con el contenido en sólido del pH de las suspensiones de polvo mineral A1 y A2 en tampón

donde z_b y c_b , son la carga y la concentración de la base utilizada, V_b y $V_b^{(0)}$ los volúmenes de ésta añadidos a la suspensión de polvo y a la disolución sin polvo (blanco) respectivamente; y m y a_s la masa y área específica del polvo. En la práctica la máxima concentración en disolución de iones hidronio/hidroxilo es menor que la correspondiente a las especies ionizadas de la base por lo que:

$$\sigma_r \simeq \frac{\mathcal{F}}{ma_s} (V_b - V_b^{(0)}) z_b c_b \quad (3.9)$$

que equivale a la diferencia, en volúmenes, de dos valoraciones ácido-base. Utilizando potenciometría (véase sec. D) y las suspensiones de polvo en tampón ($2 - 3 \text{ g l}^{-1}$), se obtuvieron las gráficas de la fig. 3.30. Para el polvo A1 aparecen dos subidas donde la primera corresponde al proceso de carga de la partícula neutralizando los protones de la superficie y una segunda a la neutralización de los protones en el seno. Se podría estimar la densidad superficial de sitios efectivos del polvo A1 en agua mediante una primera valoración con NaOH y a continuación, retrovalorar con HCl el sobrenadante de la disolución anterior hasta el pH inicial. El caso del polvo A2 es muy especial. En primer lugar, se trata de un mineral básico pero valorarlo con ácido fuerte implicaría una serie de reacciones secundarias incluso la solubilización de ahí que se valorase con sosa. Por otro lado, los iones Ca^{2+} son los que determinan la carga de la superficie y no los iones H^+ ni OH^- como ocurría con los óxidos. Esto justifica el valor anormalmente alto de σ_r que se obtiene, dejando claro que corresponderá con su verdadero valor.

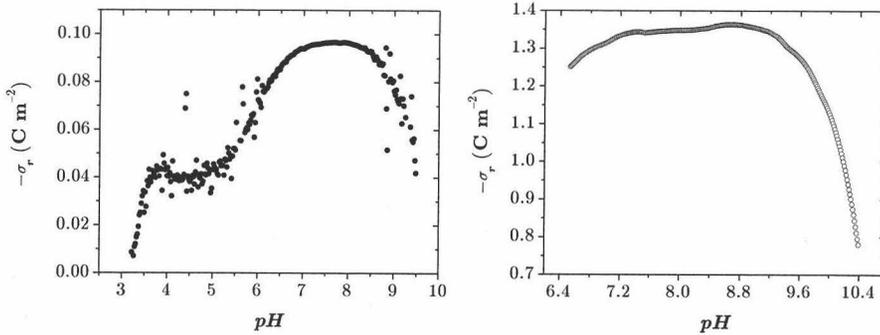


Figura 3.30: Densidad superficial de carga relativa para los polvos minerales A1 y A2 en tampón. Para las sales minerales como la calcita, lo que tiene sentido es el punto isoeléctrico ya que no se puede evaluar su carga superficial por valoración al reaccionar los iones carbonato con el ácido

3.3 Betún

Los betunes manufacturados (de refino) pueden ser de dos tipos según su origen: los nafténicos con una mayor proporción de moléculas cíclicas (p.e. Venezuela) y los parafínicos con más compuestos alifáticos (p.e. Oriente Medio). El betún utilizado en este estudio es nafténico y fue suministrado por Repsol–YPF.

Existen diversos ensayos normalizados (CEN, ASTM) que sirven para identificar y caracterizar el comportamiento reológico del betún (véase fig. 3.31) aunque dado que la característica esencial del betún es su viscosidad o fluidez, se utilizan dos ensayos principales: el *ensayo de penetración* y el de

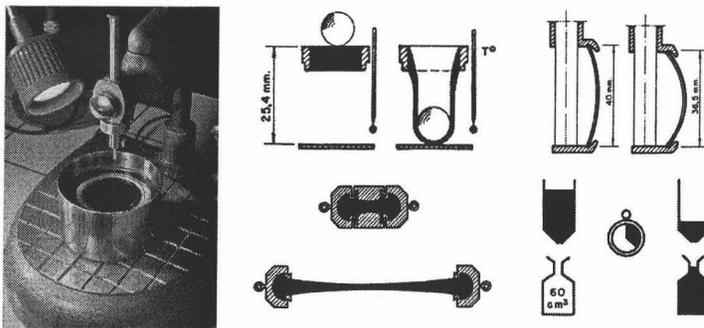


Figura 3.31: Ensayos normalizados para la caracterización reológica del betún: penetración, punto de reblandecimiento, punto de fragilidad (Fraass), ductilidad y viscosidad dinámica

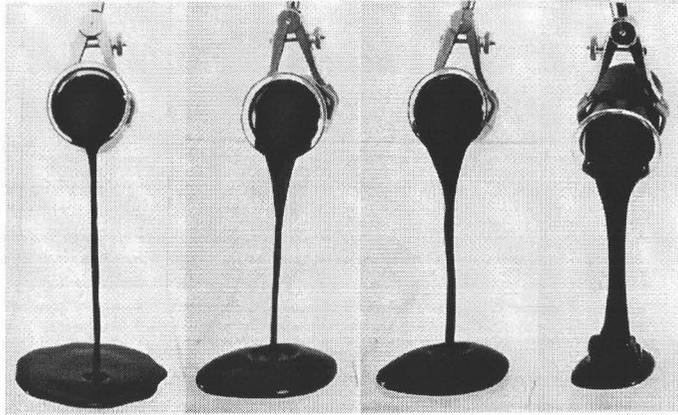


Figura 3.32: Betunes con distintos grados de penetración (dureza o viscosidad)

punto de reblandecimiento, para clasificar a los betunes asfálticos (también conocidos por betunes de penetración). En el primero se mide la distancia que recorre una aguja pesada (100 g), orientada verticalmente, en el betún durante 5 s y a 25 °C. Esta aguja suele perforar unos 30 mm en betunes blandos y 2.5 mm en betunes duros clasificándose respectivamente como B300 y B25 (véase fig. 3.32). En el ensayo de punto de reblandecimiento, el betún se calienta hasta que no soporta el peso de una bola de metal de 3.5 g colocado sobre su superficie - a esa temperatura se le denomina *punto de reblandecimiento*. La viscosidad dinámica se mide mediante del tiempo de flujo a través de un embudo o vaso de flujo con orificio estandar a la temperatura apropiada de aplicación. La viscosidad se puede ajustar inyectando aire al betún caliente [103], produciendo así oxidación y un aumento de la masa molecular, obteniendo betunes “semi-soplados” o “soplados” más viscosos.

Por *envejecimiento* se entiende la alteración de las características iniciales del betún con el paso del tiempo, como consecuencia de procesos de oxidación (por calentamiento o acción del aire), radiación solar o acción del agua. Se trata de un proceso en el que se producen tanto la pérdida de algunos de los componentes bituminosos más ligeros como alteraciones sustanciales en su estructura molecular. El envejecimiento comienza en la fase de almacenamiento, continúa durante la fabricación y ejecución de las correspondientes unidades de obra y sigue progresando en la carretera. Los emulsionantes pueden incluso disminuir el envejecimiento del ligante, disminuyendo la posibilidad de fisuras por fatiga durante el servicio de vida del pavimento.

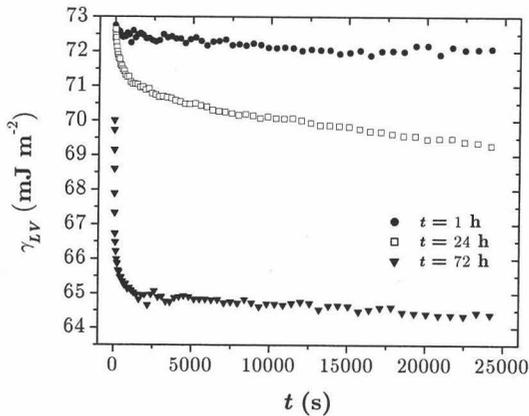
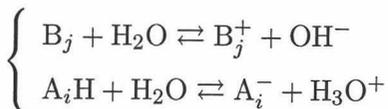


Figura 3.33: Evolución temporal de la tensión superficial de distintas muestras de agua pura que estuvieron en contacto con betún diferentes tiempos

3.3.1 Tensioactivos naturales

Los betunes, como todo crudo pesado, presentan asfaltenos y maltenos que consisten en resinas, compuestos saturados y aromáticos. Los asfaltenos y las resinas son los componentes que le confieren el carácter polar por la presencia de heteroátomos. El betún es un sistema coloidal tipo gel/sol [166] donde los asfaltenos son el núcleo de micelas rodeadas y ligadas mediante puentes de hidrógeno con las resinas mientras la fase continua está constituida por compuestos aromáticos y saturados. Existen diferencias notables entre asfaltenos y resinas, por ejemplo, un alto contenido de resinas facilita la disociación de los grupos superficiales de los asfaltenos y con ella la migración de éstos hacia la interfaz sólido-líquido, pero al mismo tiempo, forman películas muy débiles dando lugar a emulsiones W/O inestables. Los asfaltenos presentan una elevada masa molecular y están formados principalmente por ácidos carboxílicos A_iH y aminas B_j :



Existen numerosos fenómenos derivados de la presencia de estos componentes, así por ejemplo la estabilidad de dispersiones de betún en agua a pH ácido se debe a sus grupos amino (básicos); ciertas dispersiones son estables [3] por la formación de fuertes películas interfaciales entre el betún y el agua originadas por la adsorción de asfaltenos y resinas dándole solidez y movilidad, respectivamente; el comportamiento $\gamma - pH$ de emulsiones W/O

explicado por la formación de parejas de iones entre los ácidos carboxílicos y las aminas [2]. De ahí que se les conozca como *tensioactivos naturales* o *nativos*. Consecuentemente, cualquier tratamiento que afecte a la asociación de componentes polares puede modificar en gran medida las propiedades interfaciales del betún [238], del mismo modo que pueden aparecer fenómenos cooperativos entre emulsionantes y dichos tensioactivos naturales. El contenido de resinas y asfaltenos, en el betún, afecta a las estabilidades de las emulsiones y dispersiones según la distribución de estas especies polares en la interfaz betún-agua durante su fabricación de manera que betunes con elevado contenido en resinas con respecto al de asfaltenos dan dispersiones y emulsiones estables [255, 239].

Con el fin de corroborar la existencia de tensioactivos naturales en el betún, se introdujeron tres láminas de betún en agua destilada, se tomaron muestras del líquido a distintos tiempos, con previa agitación para homogeneizar, y se midió la tensión superficial dinámica mediante el método de gota pendiente. Los resultados se muestran en la fig. 3.33 observándose una lenta y escasa solubilización de tensioactivos nativos en la fase acuosa para los tiempos que se manejan en el emulsionado y la cantidad de tensioactivo no natural presente. Con todo, el betún se puede considerar como una fase inerte.

3.3.2 Láminas de betún

Cuando el material sólido se puede disolver en un disolvente volátil, entonces el *moldeado* [188] es una opción para la preparación de sustratos lisos. Consiste en la preparación de disoluciones del material (1 %) con el disolvente (tolueno). Se deposita una gota de la disolución sobre un portaobjeto de vidrio, que se montará sobre una cabeza centrifugadora horizontal. La centrifugación opera a moderada velocidad y bajo condiciones de evacuación hasta que el disolvente se evapora dejando una delgada y lisa capa sobre el portaobjetos. Otra forma es cubriendo los portaobjetos con disolución y calentándolos a 70 – 75 °C durante 2 – 4 h. El tolueno se evaporará y el material que quede formará una película con un espesor determinado.

Dado que el betún utilizado es de los más blandos (150/200 de penetración) se aprovechó su fluidez a altas temperaturas [225] incluso semifluidez a temperatura ambiente y su completa mojabilidad sobre vidrio para obtener láminas de betún horizontales y lisas [33, 70]. Se depositó cierta cantidad de betún sobre distintos portaobjetos (previamente lavados y secados) a temperatura ambiente, a continuación se calentaron en un horno a 70 – 80 °C durante 6 h para conseguir un espesor uniforme y se dejaron enfriar (véase fig. 3.34). La evaporación de las fracciones livianas del betún no parece



Figura 3.34: Lámina de betún

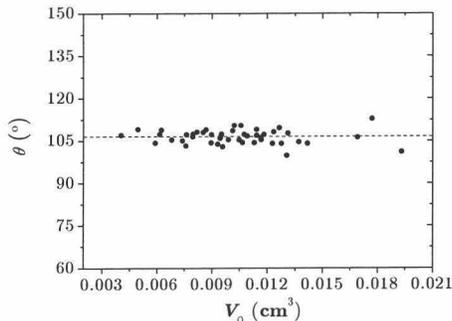
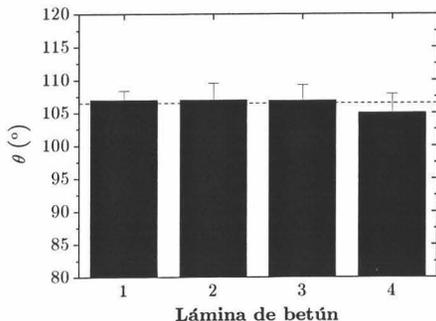
afectar a las medidas de ángulo de contacto. El betún tiene una gran inercia térmica y requiere de bastante tiempo (semanas) para que tome carácter sólido y no se dé la deformación de la superficie en la vecindad de la línea de fases, debido al esfuerzo que somete la interfaz líquida al betún. Las láminas recientes son totalmente especulares mientras que las que llevan más tiempo tras el calentamiento se vuelven opacas. Debe seguirse el mismo protocolo de preparación sin recalentar excesivamente el betún ya que a altas temperaturas es un sistema que evoluciona, además las láminas han de almacenarse en lugares oscuros para evitar el envejecimiento del betún. Existe una limitación cuando se utilizan láminas, y es la temperatura durante las medidas. Es un método para aplicar a temperatura ambiente, donde el betún es casi sólido.

Aunque no parece que las moléculas de agua reaccionen con los grupos superficiales del betún, según la sec. 3.3.1 ciertos componentes bituminosos se disuelven en agua y por otro lado, la lámina, tras varias horas, se deforma por la presencia de la gota sésil pero a un ritmo mucho más lento que las propias medidas. La velocidad en la deformación de la línea de tres fases dependerá del volumen de la gota y del ángulo de contacto, de manera que a mayor volumen y mayor ángulo, mayores esfuerzos verticales que compensar.

Energía superficial

Para caracterizar las superficies bituminosas también se utilizó el ángulo de contacto de agua, que se midió mediante la técnica ADSA-P (véase sec. C.3) por la manifiesta simetría de las interfaces formadas sobre y contra las láminas de betún. Se comenzó aplicando el método de gota sésil (sec. C.7.2) a distintas láminas. Las gotas sésiles se posaron mediante una jeringuilla estéril de 1 ml Plastipak con una aguja de acero pulida para no forzar la forma de la gota al depositarla. Se depositaron varias gotas (de distinto

Método de gota sésil



Método de burbuja

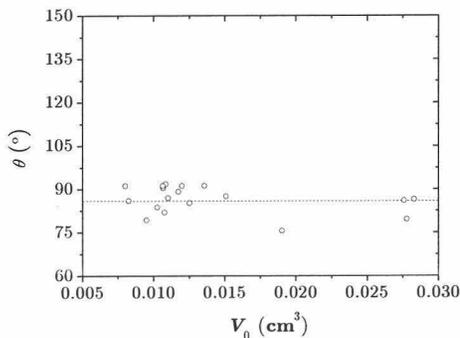


Figura 3.35: Ángulo de contacto de agua sobre betún

volumen) sobre cuatro láminas distintas y en distintas regiones, al quedar patente la viscoelasticidad del betún por deformarse las zonas ya utilizadas. Los errores representados son las respectivas desviaciones estándar y niveles de confianza del 95 %. Como se aprecia en la fig. 3.35, no se observa excesiva dispersión en el ángulo de contacto para las distintas láminas, permitiendo estudiar todas las gotas sésiles independientemente de la muestra. El siguiente paso fue realizar el muestreo en volúmenes utilizando los métodos de gota sésil y burbuja cautiva en modo dinámico (sec. C.7.3). Para este último se utilizó el mismo esquema instrumental que el descrito para los áridos.

El modo dinámico posibilita el estudio de la dependencia del ángulo de contacto con el tamaño de la gota/burbuja en un amplio intervalo de volúmenes (radios de contacto). Aunque tiene como desventaja principal en el caso de la burbuja cautiva que no puede definirse el ángulo de contacto de “equilibrio” al observarse ángulos de retroceso además de ángulos intermedios para sistemas no ideales.

Los resultados se representan en la tabla 3.14 donde la energía superficial

Método	Muestreo	θ ($^{\circ}$)	γ_{SV} (mJ m^{-2})
Gota sésil	Láminas	106.5 ± 1.0	19.1 ± 0.9
Gota sésil	Volumen	106 ± 3	19.2 ± 0.4
Burbuja cautiva	Volumen	86 ± 5	31.5 ± 1.5

Tabla 3.14: Ángulo de contacto y energía superficial del betún (150/200)

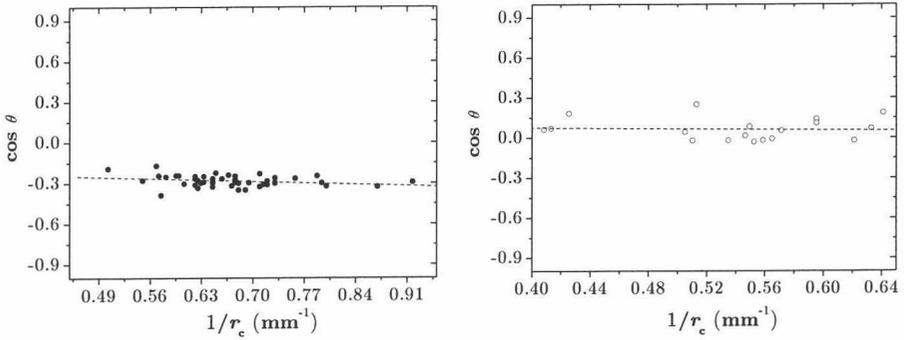
se calculó mediante la ecuación de estado de Neumann 1.58. Queda patente el carácter hidrófobo del betún. La discrepancia entre los valores de ángulo de contacto obtenidos mediante los dos métodos utilizados se pueden explicar por la histéresis en el ángulo de contacto dada la fuerte heterogeneidad química del betún (véase tabla 3.14). Los valores de ángulo de contacto (de avance) como de energía superficial obtenidos concuerdan con los datos de la bibliografía [74, 33, 240] para betunes naturales de parecida viscosidad a pesar de que el grado de penetración o dureza no hace referencia a la composición interna del ligante [255, 239], es decir, a la razón entre la concentración de resinas y asfaltenos que es la que dicta la heterogeneidad química. No se debe olvidar que en el método de burbuja cautiva la adsorción de los tensioactivos naturales del betún es más rápida que en el caso de gota sésil/pendiente al estar en contacto el medio con más superficie sólida y disponer de más volumen, pero se procuró que los tiempos de captura fueran mínimos.

Tensión lineal

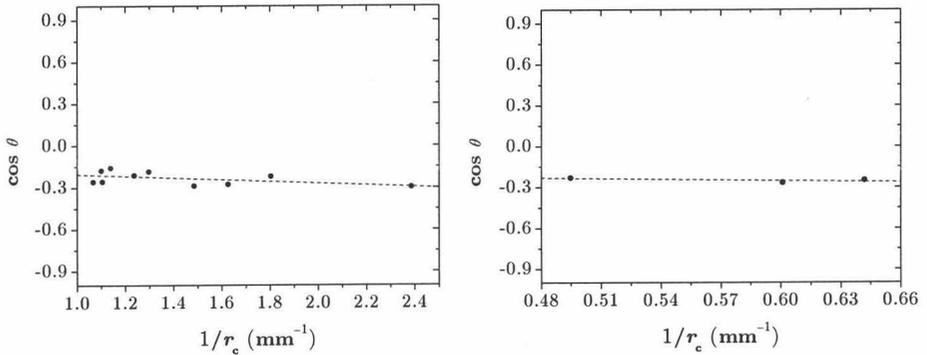
La tensión lineal aunque no tenga una aplicación directa en el problema que se plantea en este trabajo, está relacionado con la variación del ángulo de contacto con el tamaño de la interfaz que puede ser notable con pequeños volúmenes. Aún así la dependencia $\cos \theta - 1/r_c$ puede ser un excelente parámetro de control relacionado con la no idealidad de las superficies heterogéneas y lisas.

Para el análisis de la tensión lineal de agua sobre betún se hizo uso de los valores presentados en el apartado anterior (recuérdese que la técnica ADSA-P también proporciona el radio de contacto y el volumen), a los que se les añadió los obtenidos mediante el método de gota sésil pero con tampón (ácido cítrico 1 mM) y mediante la técnica ADSA-D y agua. Para ésta última se utilizó una micropipeta manual Eppendorf[®] Research que

Método de gota sésil y burbuja cautiva (ADSA-P): Agua/Betún



Método de gota sésil: Agua/Betún (ADSA-D) y Tampón/Betún (ADSA-P)



Método de burbuja cautiva (ADSA-P): Agua/Árido A1 y Agua/Árido A2

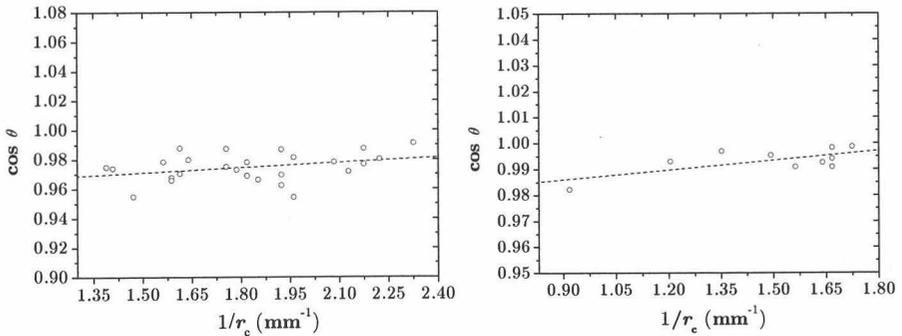


Figura 3.36: Dependencia del ángulo de contacto con el tamaño, para láminas de betún y de los áridos A1, A2. Se utilizaron distintos métodos y técnicas para contrastar el efecto de la tensión lineal aunque queda claro que cada método estará relacionado con un tipo de ángulo de contacto (avance o retroceso)

deposita gotas de volumen entre 0.1 y 2.5 μl . En la fig. 3.36 y en la tabla 3.15 se presentan los valores del ajuste 1.59 a los datos experimentales y las gráficas correspondientes. Los valores de tensión lineal están uno y dos órdenes de magnitud por encima del teórico aunque concuerdan con los que recoge la bibliografía [73, 75].

Las gráficas inferiores de la fig. 3.36 corresponden a las láminas de áridos. En éstas se observa un crecimiento del coseno del ángulo de contacto con la inversa del radio de contacto. El crecimiento de la dependencia $\cos\theta - 1/r_c$ en sólidos lisos pero no ideales se debe a efectos de tensión lineal por la heterogeneidad, que no tienen por qué reflejarse únicamente en la condición $\sigma_{S_iLV} < 0$ [72, 157]. La deformación de la línea de tres fases puede provocar que, en media, el radio de contacto sea negativo. A partir de la ec. 1.70 se define el *radio de contacto efectivo* como:

$$\frac{1}{r_{c,ef}} \equiv \sum_{i=1}^n f_i \frac{1}{r_{ci}}$$

haciendo el paso al límite y suponiendo que las deformaciones son pequeñas:

$$\frac{1}{r_{c,ef}} = \frac{1}{A_z} \int_{A_z} \kappa dA \simeq \frac{1}{L_z} \oint_{C_z} \kappa(s) ds$$

Junto con este radio efectivo, se define la *seudo tensión lineal* como:

$$\sigma_{SLV}^* \equiv r_{c,ef} \sum_{i=1}^n f_i \frac{\sigma_{S_iLV}}{r_{ci}}$$

que dependerá del radio efectivo y de las heterogeneidades, y podrá ser tanto positiva como negativa. Con dicha tensión lineal se reescribe la ec. 1.70 como:

$$\cos\theta = \langle \cos\theta^\infty \rangle_{xy} - \frac{\sigma_{SLV}^*}{\gamma_{LV}} \frac{1}{r_{c,ef}}$$

Método	Líquido	θ_∞ (°)	σ_{SLV} (10^{-6} J m^{-1})
Gota sésil (ADSA-P)	Agua	100.2	11.4
Gota sésil (ADSA-P)	Ác.cítrico 1 mM	81.6	1.28
Burbuja cautiva	Agua	83.8	77.0
Gota sésil (ADSA-D)	Agua	98.2	0.47

Tabla 3.15: Valores de la tensión lineal y del ángulo de contacto límite, de agua y tampón sobre betún, mediante distintos métodos

3.3.3 Dispersiones de betún

Se considera una dispersión de betún como la suspensión de gotas de betún sin emulsionante añadido. El estudio de dispersiones proporciona información directa del betún, oculta por los tensioactivos que hacen las veces de emulsionantes en las emulsiones. Además las propiedades de emulsiones y dispersiones no tienen por qué variar en paralelo de esta forma ciertos betunes pueden dar dispersiones estables y emulsiones inestables. Pero la pregunta es ¿cómo se puede dispersar betún en agua?.

Aunque el betún presenta claro carácter hidrófobo (véase tabla 3.14), se puede dispersar en agua y de forma estable. Esto es así por su ya mencionado carácter viscoelástico $d\eta/dT \simeq 35.6 \text{ Pa s K}^{-1}$ y la presencia de grupos funcionales ácidos y básicos que actúan como tensioactivos naturales (véase sec. 3.3.1): los ácidos en agua alcalina y los básicos en agua ácida. Calentando las suspensiones de betún a unos 90°C en agua alcalina, se rompen la mayoría de los puentes de hidrógeno que se dan entre asfaltenos y resinas confiriendo carga superficial a las partículas de betún, siendo negativa por la disociación de los grupos ácidos ante el déficit de iones hidruro. Los electrolitos (iones sodio e hidroxilo) completarán la doble capa eléctrica de las partículas de betún. Siguiendo este protocolo se formaron tres dispersiones a las que se les denotará con D1, D2 y D3. A un volumen templado de agua (100 ml, 40°C) con cierta concentración de NaOH (Panreac 98 %), se le añadió betún ($\simeq 5 \text{ g}$) caliente (70°C) y se ultrasonicó. La dispersión se dejó, en reposo, en un frigorífico 12 h y tras el enfriamiento se tomó la dispersión no sedimentada. En el mecanismo de dispersión de betún interviene la temperatura: alta para disminuir la viscosidad del betún y el *pH*: básico para desprotonar los grupos ácido así como el tiempo de calentamiento (30 min).

Basu *et al.* tienen una extensa bibliografía [17, 16, 18, 15, 19, 14] relacionada con el desplazamiento/extracción de películas y gotas bituminosas sobre rocas cuando el medio acuoso es básico, utilizando para ello el ángulo de contacto dinámico. Este tipo de investigación está orientada a la extracción de betún de yacimientos naturales. Este proceso tecnológico, *grosso modo*, es el proceso inverso al de la tecnología de emulsiones en frío ya que se pretende que el betún pase de mojar por completo a desprenderse de la roca.

Tamaño de partícula

Las emulsiones se pueden caracterizar visualmente mediante microscopía [175] aunque la técnica más extendida es mediante dispersión de luz. Para

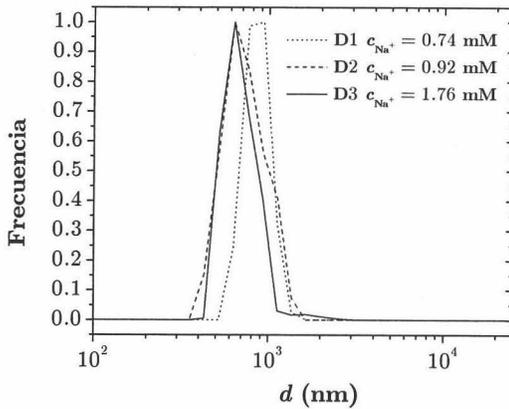


Figura 3.37: Tamaño de partícula de dispersiones de betún a distintas concentraciones de NaOH

las dispersiones de betún se utilizó el mismo dispositivo que para el polvo mineral descrito en la sec. E.2. Debido al carácter termoplástico del betún es posible asegurar la forma esférica de las partículas de betún dispersadas en agua. Ya que una emulsión y una dispersión requieren de cierta agitación mecánica, la distribución de tamaños es de tipo log-normal:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(\ln d - \langle \ln d \rangle)^2}$$

que no se trata más que de una distribución normal de la variable $\ln d$, con una desviación estandar dada por:

$$\sigma = \sqrt{\langle (\ln d - \langle \ln d \rangle)^2 \rangle}$$

cuya media coincidirá con el logaritmo neperiano de la media geométrica de la población: $\langle \ln d \rangle = \ln \bar{d}_g$. El diámetro medio de las gotas de betún a las distintas concentraciones de sosa añadida mostradas en la fig. 3.37 son:

$$e^{\langle \ln d \rangle_{D1}} = 0.93 \pm 0.15 \mu\text{m}$$

$$e^{\langle \ln d \rangle_{D2}} = 0.63 \pm 0.20 \mu\text{m}$$

$$e^{\langle \ln d \rangle_{D3}} = 0.63 \pm 0.12 \mu\text{m}$$

Conforme mayor era el pH de inicio (cantidad de sosa añadida), más cantidad de betún se dispersaba y más pequeñas eran las partículas. Esto se debe al propio efecto de los tensioactivos aniónicos naturales del betún.

$\frac{N_{s1}}{A}$ (10^{18} m^{-2})	$\frac{N_{s2}}{A}$ (10^{18} m^{-2})	pK_{a1}	pK_{a2}	x_ζ (nm)	pH_{iso}
2.00	0	4.5	—	0.6	—
2.00	2.08	1.7	5.8	0.6	4.3
1.00	0	4.5	—	0.5	—

Tabla 3.16: Parámetros del modelo de grupos superficiales disociables para el betún en agua según los trabajos [266, 267, 268, 30]

Comportamiento electrocinético y carga superficial

Mediante el dispositivo presentado en la sec. E.1 se realizaron experimentos de electroforesis con las dispersiones variando el pH añadiendo ácido cítrico. La fuerza iónica no se mantuvo constante ya que sobre los iones Na^+ necesarios para lograr la dispersión se superponía las especies desprotonadas del ácido cítrico añadido (iones $\text{H}_2\text{Citrato}^-$, HCitrato^{2-} y/o Citrato^{3-}). De la fig. 3.38 destaca el carácter anfótero del betún aunque predomina su carga negativa para $pH \geq 4$ debido a los grupos carboxilo. En realidad la expresión 2.57 debería ser:

$$\sigma = \frac{e}{A} \left(\frac{N_{s,2}}{1 + 10^{pH - pK_{a2}}} e^{\frac{e\psi_0}{kT}} - \frac{N_{s,1}}{1 + 10^{pK_{a1} - pH}} e^{-\frac{e\psi_0}{kT}} \right)$$

donde $N_{s,2}/A$ y $N_{s,1}/A$ son las densidades superficiales de sitios básicos y ácidos con sus correspondientes pK_{a2} y pK_{a1} . El punto de carga nula (véase ec. 2.66) será:

$$pH_{pcn} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} + \log \left(e^{-\frac{e\psi_0}{kT}} \sqrt{\frac{N_{s,2}}{N_{s,1}}} \right) + \text{arccosh} \left[\sqrt{\frac{K_{a1}}{K_{a2}}} \left| \frac{N_{s,1}}{N_{s,2}} - 1 \right| \right] / \ln 10 \quad (3.10)$$

que podría aproximarse al punto isoelectrico pH_{iso} . A partir del modelo de grupos superficiales disociables (sec. 2.6.2) y la tabla 3.16 es posible representar ζ , ψ_0 y σ para distintos valores de pH en la fig. 3.39.

Desde la expresión 3.10 se justifica el desplazamiento del punto isoelectrico (desde $pH_{iso} = 4.75$) por la variación del potencial superficial a baja concentración de electrolito. Ha de prestarse especial atención a la elevada carga superficial negativa de las gotas de betún, nada común en las

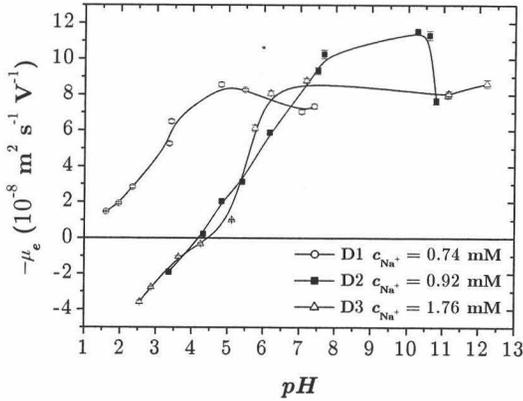


Figura 3.38: Movilidad electroforética de las dispersiones D1, D2 y D3 según distintos valores de pH

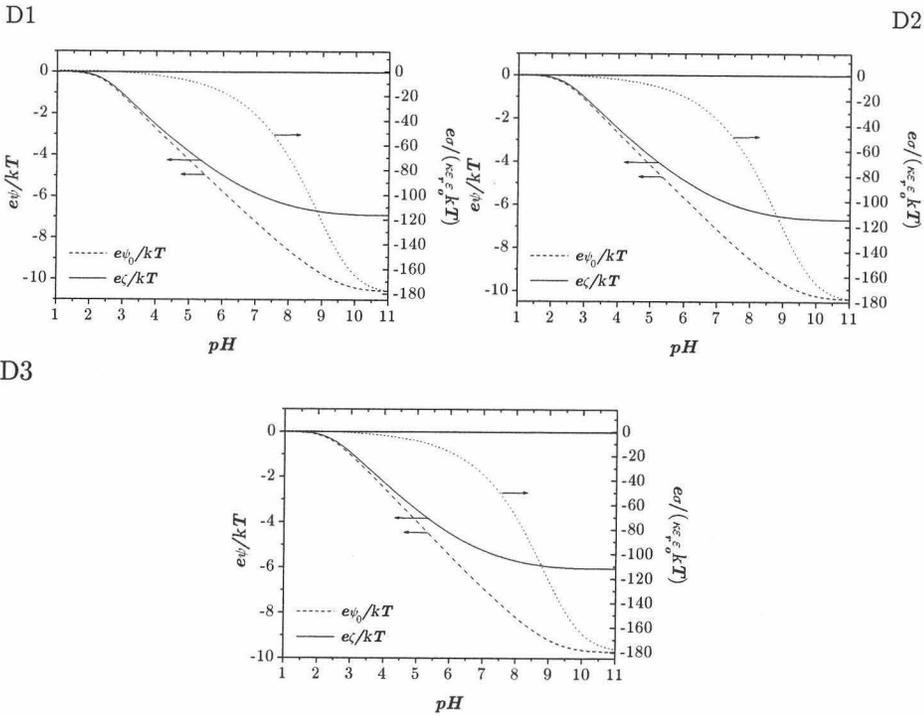


Figura 3.39: Potencial ζ , potencial superficial y densidad de carga superficial (adimensionales) en función del pH de las distintas dispersiones para una concentración inicial de Na^+

dispersiones coloidales típicas. Hubiera sido clarificador realizar valoraciones potenciométricas de las dispersiones de betún para estimar su densidad de carga superficial y comparar su comportamiento con sistemas parecidos como partículas de látex con grupos carboxilo.

Constante de Hamaker

La primera teoría macroscópica sobre interacciones de van der Waals se debe a Lifshitz que dedujo la fuerza entre dos materiales dieléctricos planos separados por el vacío. Más tarde fue Dzyaloshinskii quien extendió el resultado anterior para un medio separador distinto del vacío. La energía de interacción, por unidad de superficie, entre dos placas paralelas infinitas de materiales 1 y 2 separadas una distancia l por un medio 3 viene dada por:

$$u_{132}(l) = -\frac{A_{132}(l)}{12\pi l^2} \quad (3.11)$$

donde la constante de Hamaker $A_{132}(l)$ es [132]:

$$\begin{aligned} \frac{2A_{132}(l)}{3kT} = & -\frac{1}{2} \int_0^\infty x \ln \left(1 - \Delta_{13}^{(0)} \Delta_{23}^{(0)} e^{-s_3^{(0)}(l)} \right) dx \\ & - \sum_{n=1}^\infty \int_{r_n}^\infty x \ln \left[\left(1 - \Delta_{13}^{(n)}(l) \Delta_{23}^{(n)}(l) e^{-x} \right) \right. \\ & \left. \left(1 - \overline{\Delta}_{13}^{(n)}(l) \overline{\Delta}_{23}^{(n)}(l) e^{-x} \right) \right] dx \quad (3.12) \end{aligned}$$

con las siguientes definiciones:

$$\xi_n \equiv \frac{2\pi kT}{\hbar} n$$

$$r_n(l) \equiv \frac{2l\xi_n}{c} \sqrt{\varepsilon_{r,3}(i\xi_n)}$$

$$s_k^{(n)}(l) \equiv \sqrt{x^2 + r_n^2(l) \left(\frac{\varepsilon_{r,k}(i\xi_n)}{\varepsilon_{r,3}(i\xi_n)} - 1 \right) + (2\kappa l)^2 \delta_{n0} \delta_{k3}}$$

$$\Delta_{jk}^{(n)}(l) \equiv \frac{\varepsilon_{r,j}(i\xi_n) s_k^{(n)}(l) - \varepsilon_{r,k}(i\xi_n) s_j^{(n)}(l)}{\varepsilon_{r,j}(i\xi_n) s_k^{(n)}(l) + \varepsilon_{r,k}(i\xi_n) s_j^{(n)}(l)}$$

$$\overline{\Delta}_{jk}^{(n)}(l) \equiv \frac{s_k^{(n)}(l) - s_j^{(n)}(l)}{s_k^{(n)}(l) + s_j^{(n)}(l)}$$

La dependencia de la constante de Hamaker con l hace referencia al *retardo* que sufre esta interacción debido a la limitación en su propagación [111]. La expresión 3.12 en el caso $\kappa = 0$ se reduce a:

$$\frac{2A_{132}(l)}{3kT} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(\Delta_{13}^{(0)} \Delta_{23}^{(0)})^m}{m^3} - \sum_{n=1}^{\infty} \int_{r_n}^{\infty} x \ln \left[\left(1 - \Delta_{13}^{(n)}(l) \Delta_{23}^{(n)}(l) e^{-x} \right) \left(1 - \bar{\Delta}_{13}^{(n)}(l) \bar{\Delta}_{23}^{(n)}(l) e^{-x} \right) \right] dx \quad (3.13)$$

mientras que para situaciones donde $l < 5$ nm:

$$\frac{2A_{132}(l)}{3kT} \simeq \frac{2A_{132}(0)}{3kT} = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} (2 - \delta_{n0}) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(\Delta_{13}^{(n)}(0) \Delta_{23}^{(n)}(0))^m}{m^3} \quad (3.14)$$

Existen correcciones analíticas sobre la constante no retardada [111]:

$$A_{132}(l) = A_{132}(0) \left[1 - \frac{\alpha l}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{\lambda}{bl} \right) \right]$$

siendo $\alpha = 133/25$ y la longitud de onda característica $\lambda \simeq 100$ nm.

El cálculo de la constante de Hamaker según las ec. 3.14–3.13 implica el conocimiento de la función $\varepsilon_r(i\xi_n)$ (espectro de absorción) de cada material que según Parsegian [207] se puede descomponer como:

$$\varepsilon_r(i\xi_n) = 1 + \sum_i \frac{a_i}{1 + \frac{\xi_i(\xi_i + b_i)}{\omega_i^2}} + \sum_k \frac{a_k^r}{1 + \frac{\xi_k}{\omega_k^r}} \quad (3.15)$$

donde la permitividad relativa viene dada por:

$$\varepsilon_r(0) = 1 + \sum_i a_i + \sum_k a_k^r$$

y las constantes a_i , a_k^r , b_i , ω_i y ω_k^r dependen del material.

La constante de Hamaker siempre ha estado rodeada de polémica por la forma de aproximarla (p.e. haciendo uso de la regla de Berthelot 1.56):

$$A_{132} \simeq \left(\sqrt{A_2} - \sqrt{A_3} \right) \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_3} \right)$$

utilizándola como un cuestionable parámetro de ajuste y por los valores tan dispares que aparecen en la bibliografía, de entre los que algunos autores

a_i	$b_i (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	$\omega_i (\times 10^{16} \text{ s}^{-1})$
9.61	0.0227	0.00314
4.81	0.0576	0.0105
0.99	0.0425	0.0140
0.94	0.0379	0.0303
0.51	0.0849	0.0637
0.26	0.773	1.25
0.372	1.33	1.52
0.608	2.34	1.73
1.03	3.11	1.97
1.00	4.49	2.26
1.80	9.49	2.80
a_k^r	—	$\omega_k^r (\times 10^{10} \text{ s}^{-1})$
74.8	—	9.85

Tabla 3.17: Constantes ópticas para el agua

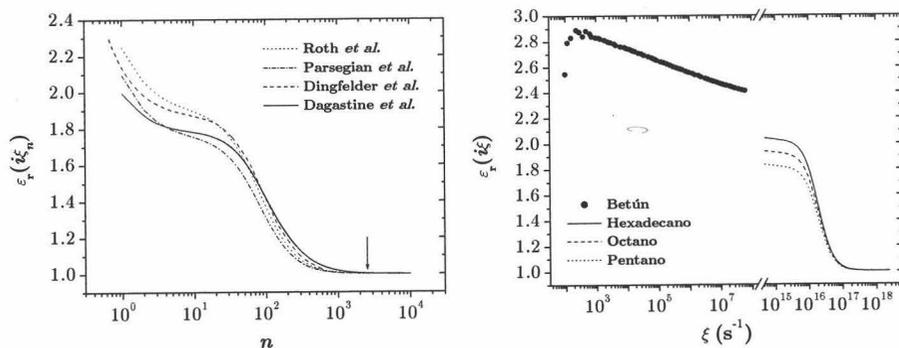


Figura 3.40: Respuesta dieléctrica del agua (izquierda), del betún y algunos n -alcanos (derecha); a una frecuencia imaginaria $i\xi_n$ donde $\xi_n \equiv \frac{2\pi kT}{h}n$ y $\xi_1 \simeq 2.44 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ a $T = 20^\circ\text{C}$

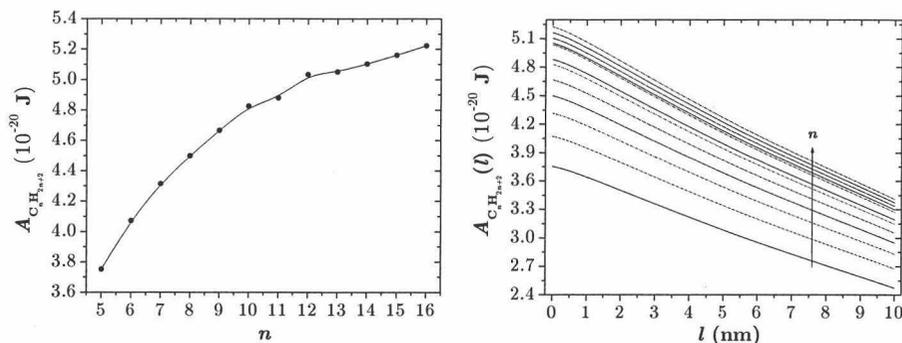


Figura 3.41: Constante de Hamaker, no retardada y retardada, de n -alcanos en el vacío a partir de los datos de [128] y calculadas mediante las ec. 3.14–3.13

escogen, cómodamente, el valor que mejor explica el comportamiento en estabilidad de sus sistemas. Una de las claves en la estimación correcta de la constante de Hamaker entre materiales es la forma de la respuesta completa dieléctrica del agua, por su importancia como disolvente universal. Hasta la fecha se han utilizado los valores de Parsegian [207] de las constantes de la relación 3.15 (véase tabla 3.17) pero otros autores han afinado dicho espectro [52, 285, 233] (véase fig. 3.40).

La respuesta dieléctrica del betún [258] es, por lo menos asintóticamente, parecida a la de los n -alcanos [128] como se aprecia en la fig. 3.40. Esto no es una coincidencia dada la composición química del betún [67], de hecho, ha quedado patente que determinados alcanos (heptano, hexano, hexadecano) modelan satisfactoriamente el comportamiento interfacial del betún [314, 181] y además la misma clasificación de componentes del betún se basa en la solubilidad en heptano. Por ello, para la estimación de la constante de Hamaker se va a suponer que el betún es una amalgama de n -alcanos ($n = 5 - 16$) cuyas constantes de Hamaker $A_{nn}(l)$ vienen representadas en la fig. 3.41.

Ya que las fuerzas de dispersión son las responsables de las fuerzas intermoleculares en el betún, se deduce:

$$\widehat{W}_{coh} = -u_{101} (l_{11}^{\min}) = 2\gamma_1 \Rightarrow A_{11} = 24\pi (l_{11}^{\min})^2 \gamma_1 \quad (3.16)$$

que relaciona la constante de Hamaker con la longitud de corte l_{11}^{\min} que representa la distancia de máximo acercamiento, es decir de contacto molecular. La existencia de una distancia de máximo acercamiento evita la discontinuidad en la energía de Van der Waals (ec. 3.11 en $l = 0$). Este parámetro dependerá de los materiales aunque se puede suponer como una

constante, para sustancias apolares, al estar relacionada con el diámetro atómico σ_{11} : $l_{11}^{\min} \simeq 2\sigma_{11}/5$. Algunos de sus valores medios son 0.134 nm [188] y 0.165 nm [140]–[128]. Teniendo en cuenta esto y la ec. 3.16, la constante de Hamaker para el betún se puede aproximar como:

$$A_{bb} = \frac{\gamma_b}{12} \sum_{n=5}^{16} \frac{A_{nn}}{\gamma_n}$$

donde $\gamma_b = \gamma_{SV}$ de la tabla 3.14 y γ_n representa la tensión superficial de un n -alcano (véase fig. 3.42) según la dependencia [186]:

$$\gamma_n(T) = \gamma_n(T_1) + \frac{d\gamma_n}{dT}(T - T_1)$$

con:

$$\begin{cases} \gamma_n(293 \text{ K}) = 35.0 - 67.3969n^{-0.783587} \text{ mJ m}^{-2} \\ \frac{d\gamma_n}{dT} = -0.098 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1} \end{cases}$$

Finalmente, para $T = 20^\circ \text{C}$ se llega al valor:

$$A_{bb} = (3.89 \pm 0.07) \times 10^{-20} \text{ J} \quad (3.17)$$

Según se aprecia en las gráficas de la fig. 3.43, los valores de la constante de Hamaker varían significativamente con la elección del espectro del agua. Teniendo en cuenta resultados de la bibliografía [303, 265], la opción de Roth *et al.* [233] está más próxima al valor obtenido experimentalmente y mediante distintas técnicas más precisas que a través de la CCC (concentración crítica de coalescencia) [240].

Cuando el betún está en contacto con una segunda sustancia como el agua (véase fig. 3.43) o interacciona con una tercera a través del agua, la constante de Hamaker se puede aproximar por la media aritmética de las constantes de Hamaker de los n -alcanos, obteniéndose así:

$$\begin{aligned} A_{b\text{H}_2\text{O}} &= (0.367 \pm 0.005) \times 10^{-20} \text{ J} \\ A_{b\text{H}_2\text{O} \text{ Calcita}} &= (0.28 \pm 0.04) \times 10^{-20} \text{ J} \\ A_{b\text{H}_2\text{O} \text{ Cuarzo}} &= (0.318 \pm 0.013) \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

y notándose pequeña diferencia entre las tres sistemas. Realizando una revisión bibliográfica Wu *et al.* [303] muestran $A_{b\text{H}_2\text{O}} = 0.3 \times 10^{-20} \text{ J}$ mientras Takamura [264] presenta $A_{b\text{H}_2\text{O}} = 0.28 \times 10^{-20} \text{ J}$ y $A_{b\text{H}_2\text{O} \text{ Sílice}} = 1.0 \times 10^{-20} \text{ J}$. Esto lleva a avalar los resultados aunque para el caso de los minerales existe una mayor desviación debido a la media utilizada o a los coeficientes del espectro correspondiente.

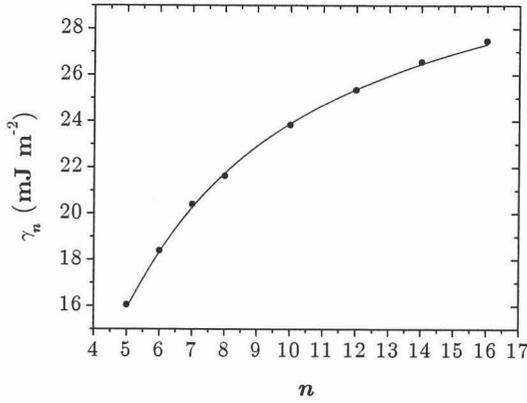


Figura 3.42: Tensión superficial (vacío) de n -alcenos

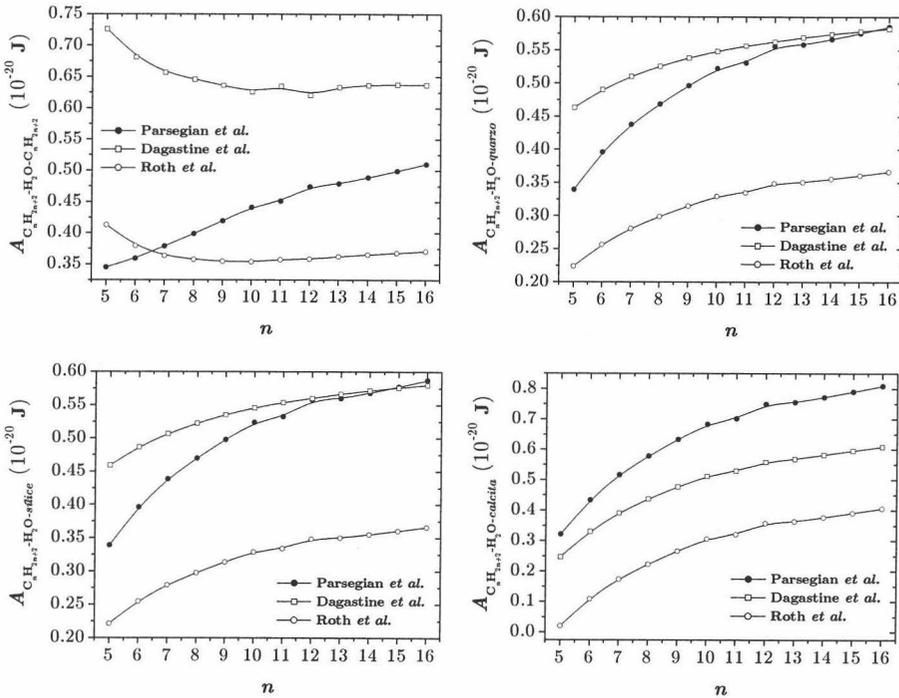


Figura 3.43: Constantes de Hamaker (no retardadas) para la interacción, en medio acuoso, entre n -alcenos y n -alcenos y una serie de minerales [128]

Capítulo 4

Adsorción de los tensioactivos catiónicos sobre el betún y los áridos

4.1 Introducción

Durante la aplicación de la tecnología de pavimentación en frío con emulsiones bituminosas se ponen de manifiesto dos adsorciones localizadas en distintas interfaces. Una primera adsorción aparece durante la fabricación de la emulsión donde se pretende que los emulsivos dispersen el betún por reducción de la energía interfacial. Al mismo tiempo, con esta adsorción se confiere carga positiva a las gotas de betún estabilizándolas y haciéndolas afines a superficies con carga negativa (áridos). La otra adsorción se sitúa sobre los áridos, tras aplicar la emulsión, favoreciendo la desestabilización de la emulsión y mejorando la adhesión entre el ligante bituminoso y los áridos. El ritmo con el que se den estas adsorciones así como el equilibrio de materia entre la interfaz árido-agua, la interfaz betún-agua y el seno de la fase acuosa guiarán el fenómeno de la separación de fases o rotura.

4.2 Métodos de medida

Los fenómenos de adsorción suelen analizarse, cuantitativamente, cerrando el equilibrio de materia entre el tensioactivo total de que se dispone, siempre conocido (c_0 concentración inicial), y el tensioactivo que queda sin adsorber en el sólido (c_{eq} concentración en equilibrio), no conocido. A este método se

le conoce como *método por empobrecimiento* o *por diferencias** al medir el déficit de adsorbato en disolución y se basa en la ecuación 1.15 que se puede reescribir como:

$$\Gamma = \frac{c_0 - c_{eq}}{A} V \quad (4.1)$$

donde c_0 y c_{eq} representan las molaridades y A el área del adsorbente que en caso de encontrarse pulverizado es ma_s .

A través del método por diferencias, toda la metodología de estudio de isothermas de adsorción está basada en la disponibilidad de un método adecuado para la medida experimental de la concentración de tensioactivo. En la bibliografía aparecen diversos métodos: tensiometría, conductimetría, mediante espectroscopía de ultravioleta-visible, etc., mientras que en la tecnología de emulsiones bituminosas, la determinación de concentración de emulsionante residual suele realizarse mediante el método clásico EPTON que se basa en una valoración colorimétrica (ISO 2871-2 o AFNOR NFT 73-258). Dada la sensibilidad de este método al viraje del color, en ocasiones difícilmente se detecta y depende de la subjetividad del investigador; además, para asegurar suficiente precisión debe utilizarse una razón apropiada de volúmenes de la disolución a analizar y el agente valorador. Para un análisis más específico, los métodos potenciométricos son más interesantes dado que hoy por hoy existen multitud de electrodos selectivos de sustancias tensioactivas con distintas precisiones y tiempos de vida (véase apéndice D).

La tarea más tediosa en la determinación de emulsionante residual es la separación completa de la fase acuosa en la emulsión bituminosa (véase fig. 4.1). Esto se lleva a cabo mediante centrifugación y dado que las densidades de la fase orgánica y la fase acuosa son muy parecidas, es necesario controlar dos parámetros:

- La velocidad y duración del centrifugado, para obtener un sobrenadante suficientemente claro sin llegar a romper la emulsión. Se suele aplicar una aceleración moderada para conseguir la primera separación y se sigue con una centrifugación más intensa sobre la disolución recuperada. Para detectar una posible coalescencia se analiza la distribución de tamaños de la emulsión centrifugada.
- La temperatura debe estar por encima de la temperatura de cristalización del emulsionante ya que las diaminas tienden a cristalizar a temperatura ambiente y los cristales quedan en la fase bituminosa.

*En inglés, *depletion method*

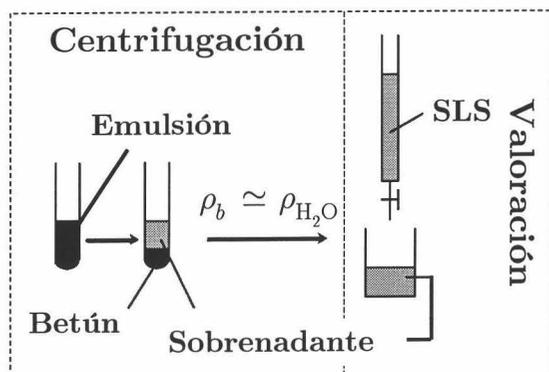


Figura 4.1: Método de medida de emulsionante residual basado en la centrifugación de la emulsión y la valoración del sobrenadante

Ya que las propiedades interfaciales junto con la viscosidad del ligante y la energía mecánica invertida en la emulsificación son los factores que determinan el tamaño final de partícula como el emulsionante residual (cantidad adsorbida sobre el betún) entonces una técnica alternativa a la anterior metodología podría basarse en las propiedades interfaciales propiamente dichas. Además, al igual que el betún, muchos sólidos apolares no se pueden pulverizar aunque sí se pueden formar láminas o películas con ellos. En ese caso, la adsorción sólido-líquido se analiza por medio del ángulo de contacto y la tensión superficial según la teoría descrita en el Capítulo 2 (pág. 119).

A continuación se describe una técnica interfacial destinada a la medición de adsorción sobre sólidos de distintas naturaleza y que por su fácil implementación y utilización se considera como un método versátil, reproducible y técnicamente transferible a laboratorios industriales [154]. Se basa en la técnica ADSA-P (sec. C.3) y utiliza los métodos burbuja cautiva y gota sésil (véanse sec. 1.5.1 y fig. 4.2). Se basa en la ec. 2.36a que relaciona la magnitud accesible experimentalmente, es decir, la tensión de adhesión con la densidad de adsorción sólido-líquido (y sólido-vapor). En esta ecuación x representa la concentración de tensioactivo en equilibrio aunque dado que la razón área/volumen de la gota/burbuja es muy pequeña, se puede aproximar por la concentración inicial (véase sec. F.3). Suponiendo un comportamiento Langmuir, la ecuación de la isoterma sería 2.38. Cuando se estudian sólidos hidrófobos como el betún, es posible despreciar la adsorción sólido-vapor ($K'_{SV}c_{eq} \ll 1$) de manera que la expresión 2.38 junto con las pertinentes aproximaciones y definiciones (véase pág. 115), quedaría de la forma:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{LV}^0 \cos \theta_0 + \mathcal{R}T\Gamma_m \ln (1 + K'_{SL}c_{eq}) \quad (4.2)$$

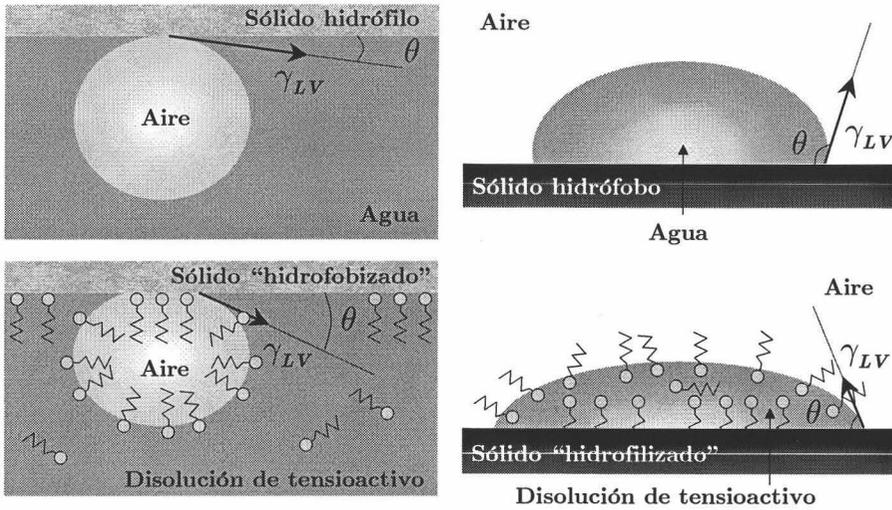


Figura 4.2: Método para el análisis directo de la adsorción sobre sólidos de distinta naturaleza, mediante burbuja cautiva y gota sésil

donde $\gamma_{LV}^0 \cos \theta_0$ correspondería a la tensión de adhesión de la disolución tampón y c_{eq} la concentración en equilibrio. Los valores de equilibrio se obtienen aplicando el criterio de pseudoequilibrio F.4 a las correspondientes magnitudes dinámicas.

Aunque esta técnica es aplicable a cualquier temperatura, para el betún se ha aplicado a temperatura ambiente, donde el betún se muestra sólido y por tanto indeformable (por lo menos a corto plazo) aunque con una adecuada modificación del dispositivo se podría analizar la adsorción a altas temperaturas ($< 100^\circ\text{C}$) [84]. Teniendo en cuenta este punto, las extrapolaciones a la situación de emulsificación (90°C) deberían hacerse con cautela. Aún así es posible suponer que la adsorción/desorción del emulsionante sobre el betún, ya formadas las emulsiones, coincide en primer orden con las medidas. Por último, esta metodología tiene sentido para concentraciones de emulsionante menores que la CMC ya que por encima de este valor, el tensioactivo pierde actividad superficial.

4.3 Adsorción de emulsivos sobre árido

4.3.1 Técnica interfacial

El método de burbuja cautiva aplicado a sólidos heterogéneos e hidrófilos posee varias ventajas (véase sec. C.7.2) entre las que destaca la reproducción de una situación más cercana a la práctica (árido hidratado) y:

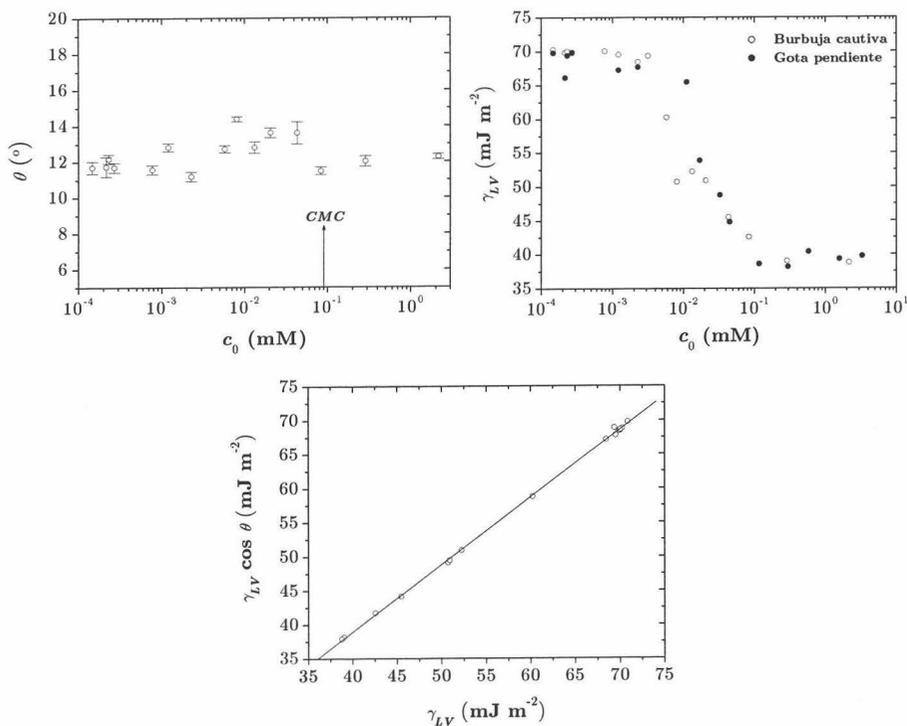


Figura 4.3: Efecto de la adsorción del emulsionante E1 sobre el árido A1, en las propiedades interfaciales de éste

- la siempre presente capa líquida microscópica, localizada en la interfaz sólido–vapor, se encuentra en equilibrio conforme el líquido retrocede tras colocar la burbuja contra la lámina,
- la ausencia de efectos del CO_2 (aire), como por ejemplo su posible disolución en la micropelícula anterior disminuyendo el pH . Recuerdese que el formalismo de esta técnica se basa en suponer despreciable la adsorción de coiones de tensioactivo y la constancia del pH y de concentración de electrolito (fuerza iónica).

Se realizaron experimentos de adsorción del emulsivo E1 sobre láminas del árido A1 con el método de burbuja cautiva

La dispersión en las medidas de ángulo de contacto (véase fig. 4.3) está justificada por la conocida irreproducibilidad del ángulo de contacto de retroceso que refleja las heterogeneidades de la superficie. A esto se le debe de añadir que cerca de la CMC , las burbujas no se “anclaban” inmediatamente en la superficie después de su formación, sino que se movían antes de fijarse

al árido definitivamente. Esto sugiere que en su movimiento, la burbuja busca regiones más hidrófobas en la superficie ya que las posibles hemimicelas (admicelas) presentes introducen cierta heterogeneidad superficial. La tendencia del ángulo de contacto con la concentración apenas sigue una campana (véase pág. 119) y la curva $\gamma_{LV} - \log c_0$ correspondiente al método de la burbuja cautiva es prácticamente idéntica a la que se obtuvo con el método de gota pendiente (véase Capítulo 3) deduciéndose que la adsorción sobre el árido es despreciable. Para sólidos hidrófilos de alta energía superficial, como los óxidos minerales, la adsorción en la interfaz sólido-líquido es mayor que en la interfaz líquido-vapor y la interfaz sólido-vapor ya que la adsorción de moléculas anfífilas sobre ésta, con sus colas en la fase gaseosa, provoca una disminución de γ_{SV} confiriendo al sólido baja energía [230]. En definitiva, la curva $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ es más complicada que para una superficie apolar (línea recta con pendiente -1) [146] pero según se aprecia de la fig. 4.3, resulta una línea recta con pendiente creciente.

Un posible motivo de esta falta de detección, por parte de la técnica, es la pequeña razón $\frac{A}{V}$ aunque no debe olvidarse que el pH del sistema tiene un pronunciado efecto en el proceso de adsorción ya que determina el grado de ionización del tensioactivo y la naturaleza eléctrica de la interfaz mineral-agua. La adsorción de tensioactivos catiónicos sobre minerales (ácidos) por atracción electrostática, solo será posible cuando la superficie del mineral sea negativa y no se encuentre en el punto de carga nula. Si se comparan los resultados obtenidos con otros de la bibliografía [146] donde se estudiaron materiales similares aunque a pH más alto, se observa un cambio en el ángulo de contacto mucho más acentuado. Esto se debe a que la adsorción de tensioactivos catiónicos sobre sólidos con sitios superficiales disociables depende bastante del pH : por un lado se busca que el mineral esté cargado ($pH > pH_{pcn}$) y por otro que el tensioactivo esté en forma protonada ($pH < pK_a$). Existe un intervalo muy estrecho como solución de compromiso. Para evitar esto se pueden “activar” los sólidos como ocurre en fenómenos tales como la flotación donde los silicatos se modifican con fluoruros para poder trabajar a pH ácido y en la adhesión de ligantes hidrocarbonados con áridos ácidos donde éstos se activan con promotores de adhesión.

4.3.2 Isotermas de Adsorción

Los resultados de un experimento de adsorción se suelen expresar en forma de isotermas de adsorción, donde se representa la cantidad adsorbida (por unidad de área) Γ en función de la concentración en equilibrio c_{eq} . Debe aclararse que el estudio de la adsorción de tensioactivos iónicos sobre super-

ficies sólidas se puede llevar mediante tres procedimientos:

- El potencial de la superficie sólida se mantiene constante al fijar el pH del sobrenadante,
- se mantiene constante la fuerza iónica de la disolución de tensioactivo añadiendo un electrolito intercambiador. Este método puede provocar otros efectos que complican el análisis, y
- el sistema evoluciona *libremente* donde todos los parámetros se regulan unos con otros. Éste fue el procedimiento que se siguió.

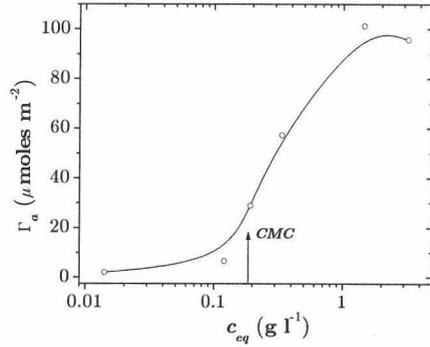
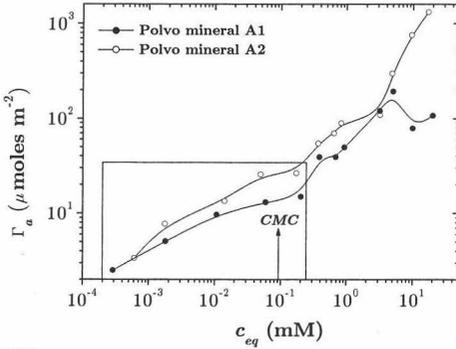
Como se ha visto en la sección anterior, por la baja relación entre área de adsorbente y volumen de disolución en un experimento de mojado, la adsorción es inapreciable. En fenómenos de adsorción, si se pretende apreciar un cambio en la concentración de un determinado tensioactivo, se necesita de una elevada superficie por unidad de masa de adsorbente. El siguiente paso es pulverizar el sólido para aumentar sustancialmente el área disponible que será un factor clave en la rotura de la emulsión. El procedimiento a seguir consiste en medir el empobrecimiento de adsorbato en disolución y con éste, las concentraciones en equilibrio para un conjunto de concentraciones iniciales dadas y una misma concentración de sólido (polvo) suspendida.

Se prepararon distintos botes con 50 ml de distintas disoluciones de tensioactivo, en los que se introdujeron aproximadamente 0.3 g de polvo mineral. A continuación se sometieron a una suave agitación a temperatura constante (40 agitaciones/min a 25 °C) durante 24 h con el fin de asegurar el equilibrio de adsorción. Con idea de no alterar el equilibrio, se evitó la centrifugación, filtrándose la suspensión con filtros de celulosa Millipore de un tamaño de poro de 1 μm . Las concentraciones de equilibrio del tensioactivo (sobrenadante) se estimaron por valoración potenciométrica (véase sec. D.3) a partir de 20 ml filtrados. La disolución inicial y el sobrenadante de ésta se valoraron con el mismo agente valorador y volumen de muestra. Como ocurría en el Capítulo 3, la concentración del emulsionante modelo E1 estará expresada en molaridad mientras que para el resto vendrá expresada en g l^{-1} . Por otro lado la concentración superficial en exceso estará dada en unidades de cantidad de materia por unidad de área, en la bibliografía puede aparecer como masa por unidad de área [203] o incluso masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente.

En la fig. 4.4 se representan las distintas isothermas que salvo la del tensioactivo E1, el resto no podrán ajustarse a ningún modelo simple. En todas aparece una primera meseta que implica la finalización de una monocapa de tensioactivo tras la cual comienza la micelización y con ella la formación de

E1

E2



E3

E4

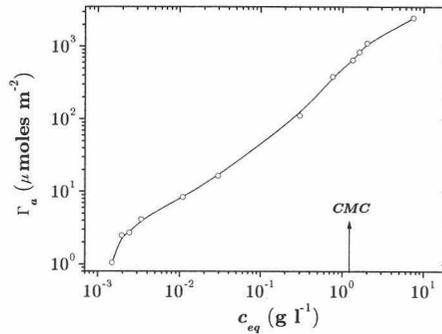
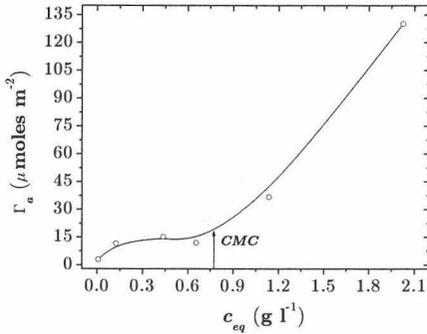


Figura 4.4: Isotermas de adsorción sobre polvo mineral de los tensioactivos E1, E2, E3 y E4. Para el tensioactivo E1 se representan las isotermas sobre el polvo A1 y A2 mientras que el resto corresponden a la adsorción sobre polvo A1

micelas superficiales que aumentan la cantidad adsorbida sobre el árido. La segunda y última meseta correspondiente a la saturación de la interfaz o a la formación de una bicapa, no se aprecia salvo para el tensioactivo E2.

Tomando como referencia la *CMC*, el tensioactivo E4 es el que más se adsorbe (casi dos órdenes de magnitud), seguido por el E2 y E3 y por último la sal de amonio cuaternario E1. El emulsionante E4 es el que dispone de mayor carga, mayor masa molecular y una *CMC* mayor. Según su isoterma, a concentraciones intermedias se adsorbe gran cantidad de emulsionante en forma de hemimicelas sobre el árido que ralentizarán el proceso de rotura y a mayor concentración aparecerán las micelas. Esto puede explicar por qué las emulsiones de E4 son las menos reactivas con los áridos, seguidas de las E3 y E2. Además justifica el uso del agua de preenvuelta (con tensioactivo) con la que se baña al árido antes de depositar una emulsión de rotura muy rápida para así saturar el árido y que dé tiempo para realizar un envuelta óptima.

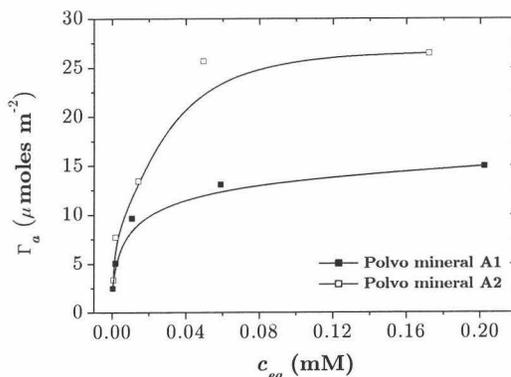


Figura 4.5: Isoterma tipo Langmuir de tensioactivo E1 sobre polvo A1 y A2

Las diferencias entre E2 y E3, que son de la misma gama comercial, se puede deber a la existencia de cadenas laterales en las pesadas moléculas del E3. Teniendo en cuenta la carga efectiva (fig. 3.7) y la densidad superficial de adsorción en la *CMC* de cada tensioactivo se justifica la compensación de la carga del polvo por interacción electrostática durante la formación de la monocapa según la expresión 2.70:

$$\Delta\sigma_a = zF\Gamma_{a,m} \tag{4.3}$$

Cuando el árido dispone de una monocapa completa, la carga de éste es casi nula por la neutralización que provoca el tensioactivo. A pesar de esto, el polvo se aglutina por la interacción “hidrófoba” que se da entre las colas de las moléculas de tensioactivo. Aunque el árido A1 necesita poca cantidad de tensioactivo para hidrofobizarlo (primera meseta), como en la práctica se trabaja a altas concentraciones de emulsionante, las partículas de polvo mineral estarán libres en disolución por las admicelas que se forman en su superficie dotando al árido de carga positiva y naturaleza hidrófila de nuevo [63]. Cuando una disolución ácida de tensioactivo catiónico se pone en contacto con áridos básicos, tipo A2, el *pH* de la disolución comienza a aumentar debido al carbonato cálcico que reacciona tanto con el agua (con CO_2 disuelto) como con el ácido clorhídrico en disolución (véase pág. 185) hasta que supera el pK_a de la amina. De esta forma existirá en disolución una mezcla de tensioactivo en forma iónica y no-iónica. Con el aumento del *pH*, aumenta el carácter hidrófobo del tensioactivo siendo menos soluble en agua. Esto facilitará la formación de asociaciones en disolución como sobre el árido guiadas por interacción “hidrófoba”. De esta forma los áridos calizos se hidrofobizan de la misma manera que los silico-calcáreos, favoreciendo la heterocoalescencia de las gotas de betún.

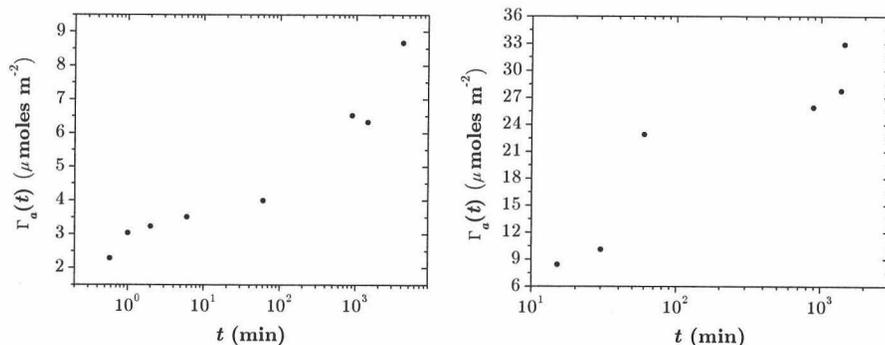


Figura 4.6: Cinéticas de adsorción sobre polvo mineral A1 de los emulsionantes E1 y E2

A partir de la región recuadrada de la isoterma E1 de la fig. 4.4 se ajustaron los puntos experimentales a una isoterma de Langmuir 2.32 obteniéndose la fig. 4.5. Cuando se tratan fenómenos de adsorción y orientación de tensioactivos en la interfaz sólido-líquido, la determinación del área específica tiene más sentido si se realiza mediante una adsorción en disolución que en fase gaseosa. De este modo sería más significativo el valor obtenido al usar un adsorbato de tamaño comparable al de la molécula de tensioactivo que moléculas gaseosas mucho más pequeñas que pueden entrar en poros o llegar a zonas inaccesibles para el tensioactivo. Además la adsorción en disolución se lleva a la práctica más fácilmente que en fase gaseosa. Sin embargo, la orientación de la molécula de adsorbato sobre el adsorbente a estudiar y la condición de monocapa deben precisarse con exactitud para que el método tenga validez. Así, por ejemplo, con el ajuste a una isoterma de Langmuir anterior y la concentración superficial en saturación es posible estimar la sección eficaz por molécula de adsorbato. Algunos solutos-patrón utilizados son el nitrofenol en disolución acuosa o disuelto en xileno, y el ácido esteárico en benceno.

4.3.3 Cinéticas de Adsorción

Cuando se analiza la adsorción mediante el método por diferencias, es muy difícil medir variaciones en la concentración de la disolución a intervalos de tiempo por debajo de los milisegundos por lo que los estudios cinéticos de adsorción se realizaron a tiempos mínimos de 5 – 10 min. Tras la obtención de las isothermas se eligieron aquellas concentraciones c_0 cercanas a la condición de monocapa para realizar los estudios cinéticos siguiendo idéntico procedimiento que en la sección anterior aunque filtrando el sobrenadante a

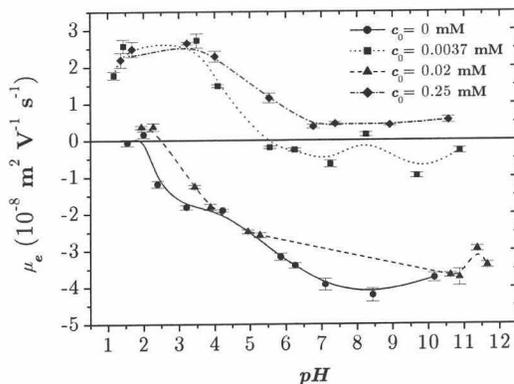


Figura 4.7: Efecto de la adsorción sobre el polvo mineral A1 en la respuesta de $\mu_e - pH$

distintos tiempos. Los resultados para los emulsionantes E1 y E2 aparecen en la fig. 4.6.

4.3.4 Comportamiento electrocinético

La adsorción se realizó dejando al sistema *libre*, es decir, todos los parámetros se autorregulan de manera que la adsorción queda controlada por la presencia de moléculas de tensioactivos, de contraiones y coiones. Por el comentado efecto de los iones calcio en disolución (pág. 185), la adsorción sobre polvo A2 sólo se realizó con el emulsionante modelo E1. Se utilizó el mismo dispositivo que para observar el comportamiento electrocinético de las suspensiones de polvo sin tensioactivo repitiéndose idéntico procedimiento.

La adsorción de tensioactivos catiónicos sobre polvo mineral produce en éste un aumento de carga superficial, llegando a invertirla. La movilidad electroforética del polvo aumenta con la concentración de tensioactivo (fig. 4.7) hasta cierto valor que da idea de que se ha saturado la interfaz sólido-líquido. Esto se aprecia mejor en la fig. 4.8 para los cuatro emulsionantes a estudio. Todos coinciden en el hecho de que a partir de la *CMC* la interfaz se satura. La formación de hemimicelas con alquilaminas se suele dar cuando el número de carbonos es $n_C \geq 5$, ya que es entonces cuando el área molecular sobre el sólido disminuye drásticamente. Si se supone que los monómeros se encuentran localizados en el plano exterior de Helmholtz entonces el desplazamiento del plano de cizalla, con la correspondiente disminución del potencial ζ , coincidirá con la longitud del butilamonio, si no existiera adsorción específica pero debe recordarse que en disolución siem-

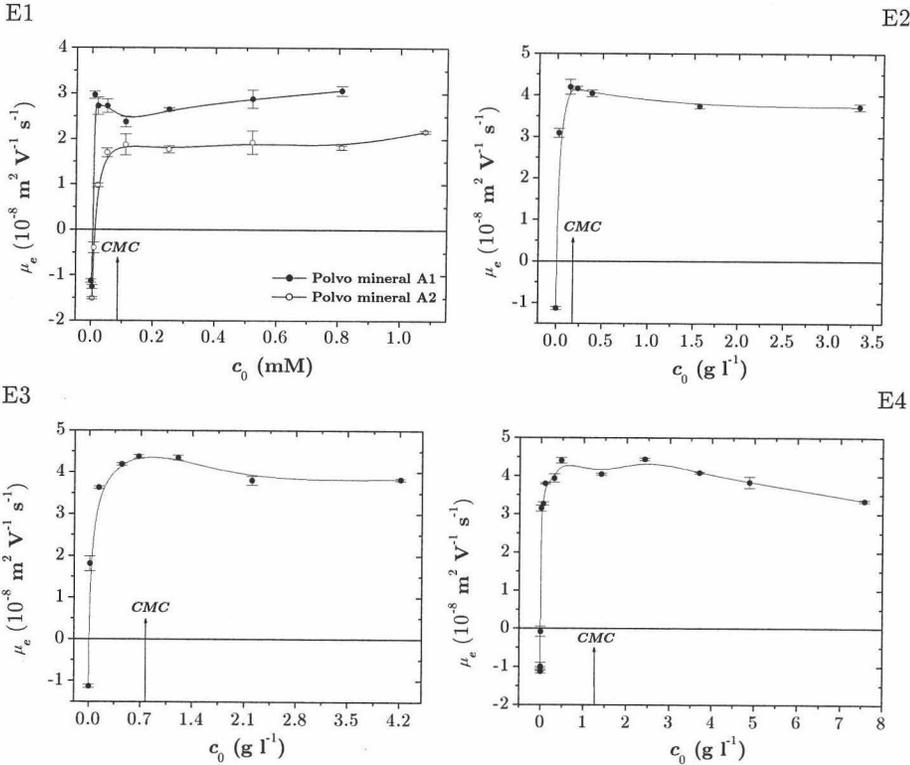


Figura 4.8: Movilidad electroforética de suspensiones de polvo mineral a distintas concentraciones iniciales de tensioactivo

pre hay presente un exceso de iones cloro del ajuste de pH junto con los correspondiente contraiones del tensioactivo. La disminución de movilidad electroforética por encima de la CMC se debe a la compresión de la doble capa eléctrica por el aumento de fuerza iónica con la concentración, suponiendo que la carga superficial del polvo se mantiene constante.

La concentración c_{iso} da cierta idea de la eficiencia en la adsorción al estar relacionada con K'_{SL} (relación 2.73) y ésta a su vez con ΔG_{ads}^0 (ec. 2.33) de manera que un aumento en $-\Delta G_{ads}^0$ implica mayor eficiencia. En el caso de que predomine la interacción hidrófoba entonces esto se corrobora con la ec. 2.74 donde un aumento en la longitud del grupo hidrófobo (carácter hidrófobo del tensioactivo) promociona la eficiencia. Un aumento en el tamaño del grupo hidrófilo también aumenta la eficiencia ya que se favorece el mecanismo de intercambio o emparejamiento iónico. Por contra la eficacia de la adsorción (cantidad de tensioactivo adsorbida) no tiene una dependencia definida con la longitud de la cadena aunque sí de su orientación o empaquetamiento y del tamaño del grupo cabeza cuando éste supera

Tensioactivo	K'_{SL} (mM ⁻¹)	c_{iso} (⊗)
E1	A1 160.19	2.38
	A2 66.15	12.2
E2	17.1	5.36
E3	22.3	5.11
E4	191.4	0.63

Tabla 4.1: Concentración de emulsionante en el punto isoeléctrico del polvo mineral y constante de equilibrio de la adsorción sobre polvo. Para el emulsionante E1 aparecen dos valores, el primero se refiere al polvo A1 y el segundo al A2. Los otros emulsionantes se adsorbieron sobre polvo A1. ⊗ = μM para E1 y mg l⁻¹ para el resto

a la sección transversal de la cadena. En los casos donde la molécula de tensioactivo no está orientada en la dirección normal a la superficie del sólido entonces influirá su número de carbonos. La adición de electrolito provoca una disminución en la adsorción de tensioactivos iónicos sobre superficies de carga opuesta y un aumento en las superficies de igual signo. Esto se debe a la atenuación en la atracción/repulsión electrostática por apantallamiento. La eficiencia y eficacia sobre sólidos con el mismo signo en carga que los tensioactivos se vé favorecida con un aumento de la fuerza iónica. La presencia de iones polivalentes (Ca²⁺) puede cambiar de signo la carga de sólidos negativos.

A partir de los datos de movilidad y conociendo las isoterms 4.4 (relación $c_{eq} - c_0$) es posible calcular las concentraciones c_{iso} para cada tensioactivo (véase tabla 4.1) deduciendo que el emulsionante E4 es el más eficiente seguido del E1 en la adsorción sobre el polvo mineral A1.

4.4 Adsorción de emulsivos sobre betún

Durante, la emulsificación, la adsorción de tensioactivo sobre betún se puede considerar como una solubilización de la parte lipófila de los tensioactivos en la fase orgánica bituminosa. Entiéndase esta solubilización como parcial y no total [214]. Las colas hidrocarbonadas se embeben más o menos en función de su *equilibrio hidrófilo/lipófilo* (HLB)* y de la temperatura. El equilibrio hidrófilo/lipófilo es un sistema numérico para clasificación de propiedades de

*Del inglés *Hydrophile/Lipophile Balance*

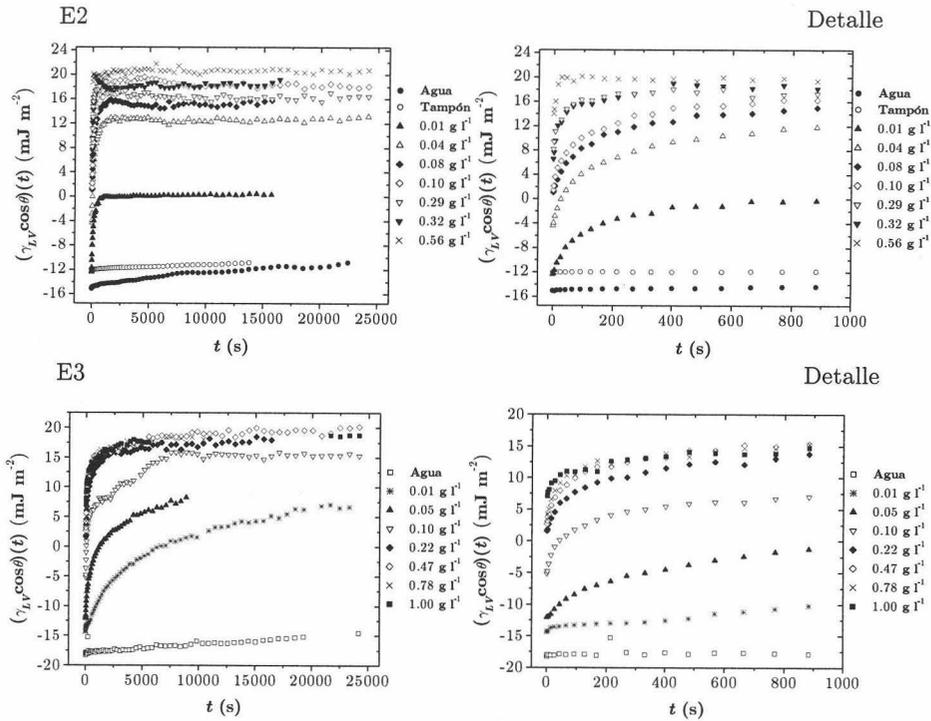


Figura 4.9: Cinéticas de adsorción de los emulsionantes E2 y E3 sobre betún

emulsificación que permite eliminar un gran número de emulsionantes antes de comenzar con los ensayos experimentales. Este sistema da idea de la proporción entre la parte polar y la parte apolar del tensioactivo, de manera que a mayor carácter lipófilo mayor valor de HLB. Conforme la temperatura crece, el área molecular efectiva del emulsionante (véase pág. 164) aumenta debido al movimiento térmico disminuyendo la eficacia del emulsionante pero al mismo tiempo, la fluidez del betún facilita la solubilización de las colas.

4.4.1 Cinéticas de adsorción

Como se ha podido recordar en la pág. 119, a partir de la tensión de adhesión se puede estimar la densidad de adsorción sobre el betún (véase ec. 2.37) como si de un experimento de gota pendiente se tratara, aunque la isoterma esté invertida. Para el análisis de la adsorción sobre betún se utilizó el método de gota sésil sobre láminas de betún según se ha descrito en la sec. 4.2. La adsorción se hizo a *pH* ácido por lo que el betún apenas está cargado negativamente. En la fig. 4.9 se puede apreciar que tras 15 min. se ha completado la adsorción sobre betún, es decir, que la emulsión (ya

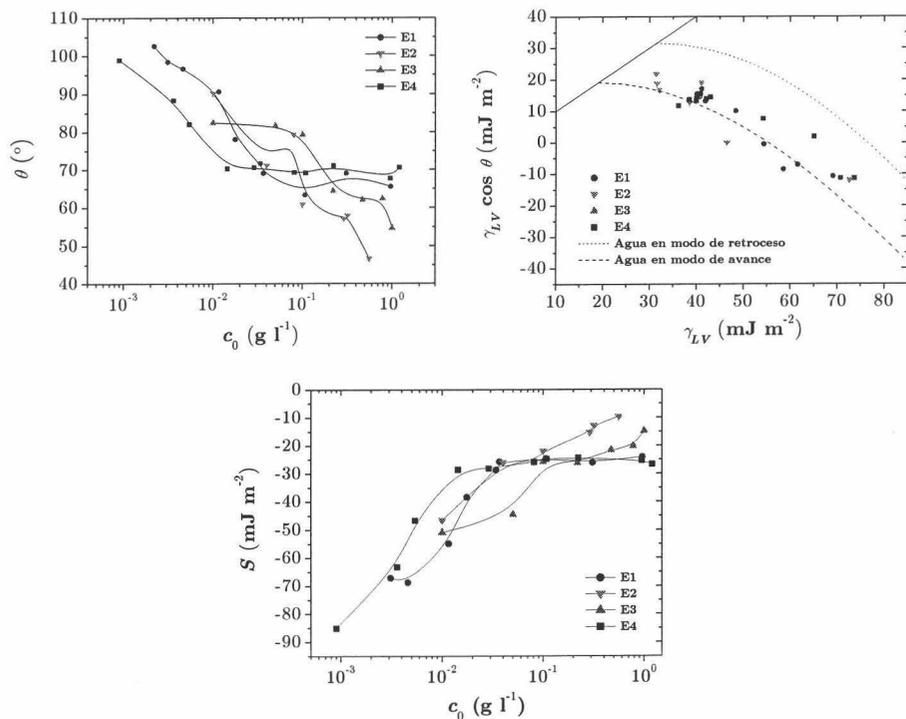


Figura 4.10: Ángulo de contacto, tensión de adhesión y coeficiente de extensión 1.50 de equilibrio en función de la concentración de tensioactivo

fabricada) al ponerla en contacto con el árido, si existiera alguna desorción desde el betún, ésta se daría en un tiempo del mismo orden suponiendo que el proceso sea reversible [214], aunque por la gran cantidad de emulsionante libre y en forma micelar que existe en la fase acuosa, pronto volvería a saturarse la interfaz betún–disolución.

4.4.2 Isotermas de Adsorción

Tras aplicar los criterios de pseudoequilibrio a las cinéticas anteriores se obtuvieron los valores de equilibrio mostrados en la fig. 4.10 y en las isotermas de adsorción 4.11–4.12. Las últimas se calcularon mediante la derivada numérica 2.37 en la zona diluida. De las isotermas de la fig. 4.11 destaca el E4 donde se aprecia la lejanía de la CMC con respecto a la saturación como ocurría en la adsorción sobre los áridos.

En la tabla 4.2 se recogen las cargas efectivas por molécula de tensioactivo (fig. 3.7), las concentraciones micelares críticas (tabla 3.4) y las

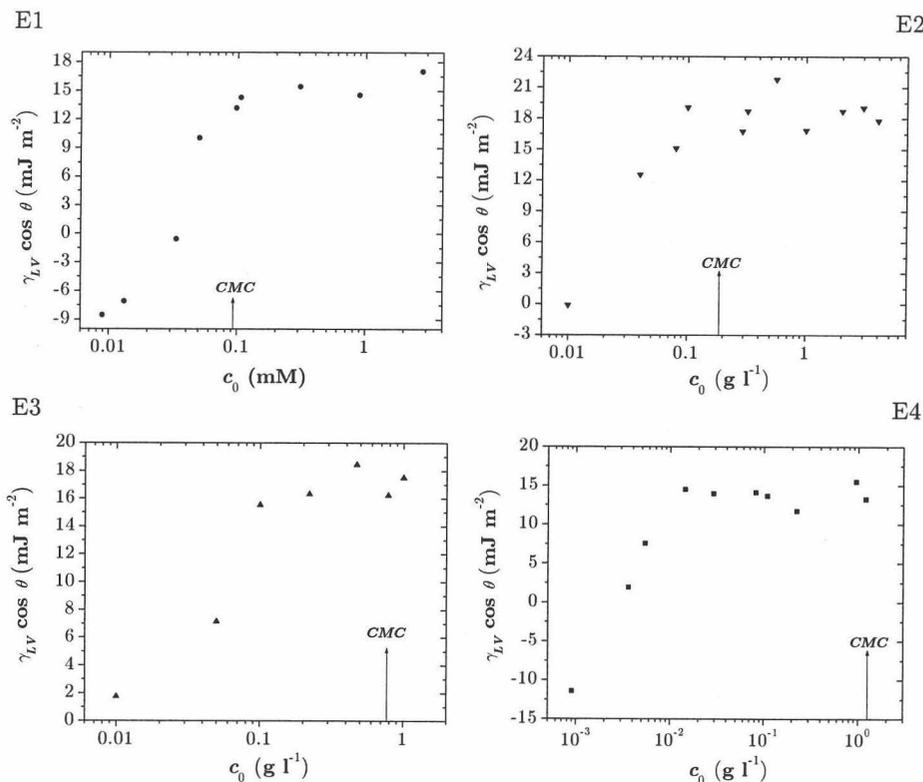


Figura 4.11: Tensión de adhesión en función de la concentración de los tensioactivos E1, E2, E3 y E4

áreas moleculares efectivas en las interfaces líquido–vapor (tabla 3.6) y sólido–líquido. Se aprecia que el E3 posee una mayor área y carga que el E2 como debe ocurrir en la situación de monocapa al neutralizarse una misma densidad superficial de carga 4.3 del betún originada por los grupos superficiales ionizables. Esta carga es parecida para los E2, E3 y E1, en cambio para el E4 es más del doble lo que nos lleva a pensar en la formación de hemimicelas. Esto se vé corroborado ya que la micelización del E4 aparece muy por encima de la saturación de la interfaz betún–líquido.

Se pueden contrastar estos resultados con los de otros autores que utilizan técnicas convencionales, otras técnicas interfaciales [181, 167, 165, 84] y diferentes materiales, concluyendo que las técnicas interfaciales coinciden salvo por las posibles diferencias en: estado del ligante (líquido o sólido), origen del ligante (natural o por destilación) y tipo de tensioactivo (no–iónico o catiónico). También se llega a la conclusión de que con la técnica convencional pueden obtenerse valores coherentes siempre que se utilicen emulsiones con concentraciones premicelares, para ello, éstas deben ser estables.

Tensioactivo	z	$\Gamma_{b,m}$ ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	A_{ef}^{SL} (nm^2)	A_{ef}^{LV} (nm^2)	CMC (\otimes)
E1	0.975	10.8	0.15	0.34	0.092
E2	1.680	7.5	0.22	0.37	0.189
E3	3.172	4.8	0.35	0.50	0.76
E4	4.12	9.0	0.19	0.29	1.27

Tabla 4.2: Comparación de las áreas moleculares efectivas en las interfaces líquido–vapor y sólido–líquido. También se representan los valores de CMC y de carga efectiva de los emulsivos

4.4.3 Eficacia y eficiencia

Es interesante comparar los cuatro emulsionantes desde el punto de vista de la eficacia y eficiencia (véase pág. 166) en la adsorción sobre betún. La primera representa el máximo cambio que produce el tensioactivo en la interfaz betún–líquido, sobre la tensión sólido–líquido, independientemente de la concentración. Mientras que la segunda indica la cantidad mínima necesaria para reducir la tensión interfacial de betún un valor dado. Una magnitud adecuada para estimar la eficacia es la tensión de adhesión en saturación (por encima de la CMC) de manera que el emulsionante que posea el mayor valor de ésta, será el que produzca una menor tensión interfacial de las gotas de betún.

En la fig. 4.13 aparece el emulsionante E2 como el más eficaz y el E4 el más eficiente con lo que las emulsiones de menor tamaño serán diseñadas con el E2 y las más estables con el E4.

4.4.4 Comportamiento electrocinético

Para analizar el efecto de la adsorción de emulsionante en el comportamiento electrocinético de las gotas de betún se realizaron medidas de la movilidad electroforética (mediante el dispositivo descrito en la sec. E.1) de emulsiones bituminosas fabricadas por Repsol–YPF con los emulsionantes E2 y E4 como ejemplos de emulsiones catiónicas de rotura media–rápida y de rotura lenta, respectivamente. En cuanto a las concentraciones, para el tensioactivo E4 se estudiaron exclusivamente concentraciones altas ya que en la práctica sus emulsiones se caracterizan por disponer de gran cantidad de emulsionante.

Para evitar el posible desequilibrio en la adsorción, se diluyeron las emulsiones (1 % en volumen) en disoluciones con la misma concentración inicial de emulsionante y pH . Estrictamente, la concentración debería ser la de

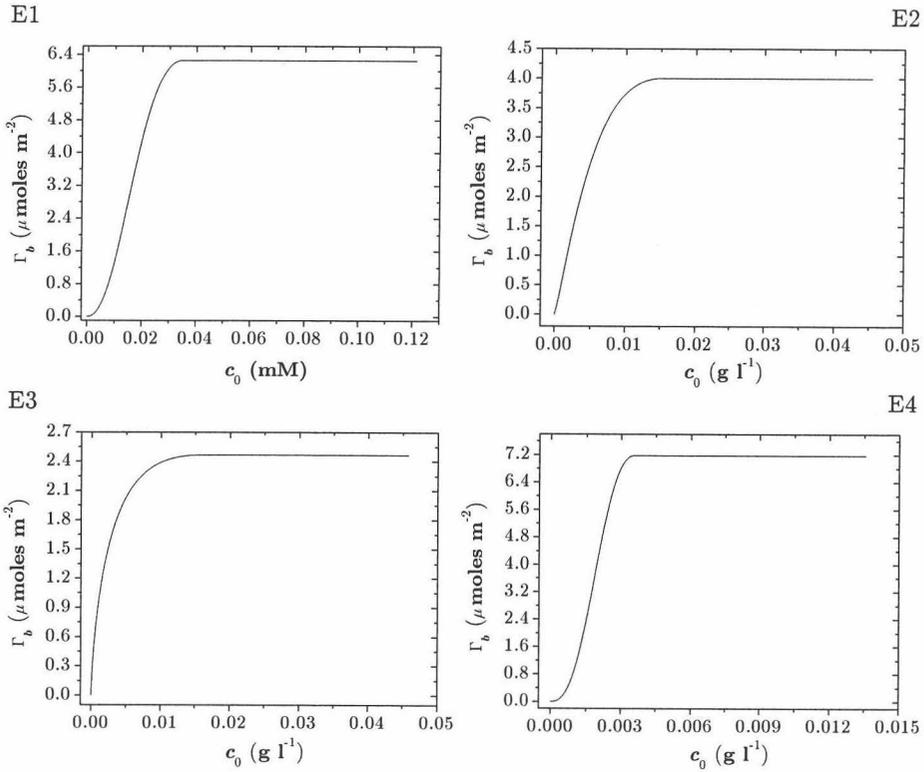


Figura 4.12: Isotermas de adsorción de los tensioactivos E1, E2, E3 y E4 sobre betún calculadas a partir de las derivadas numéricas de la fig. 4.11

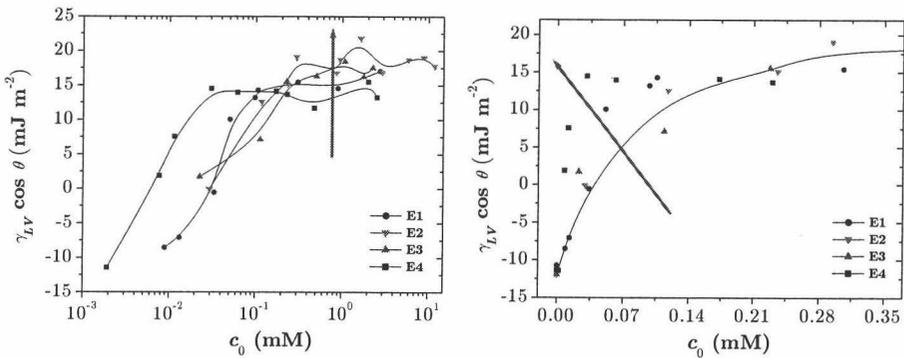
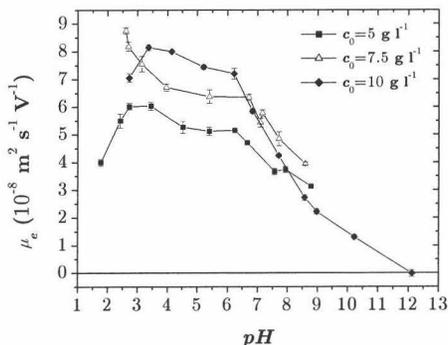
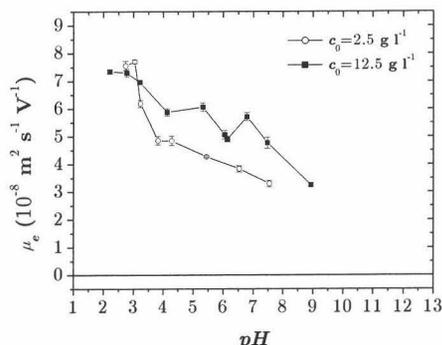


Figura 4.13: Eficacia y eficiencia en la adsorción sobre betún

Emulsión E2



Emulsión E4

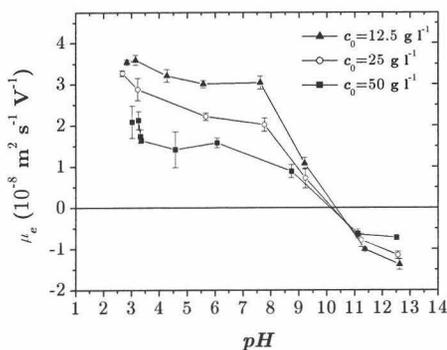


Figura 4.14: Movilidad electroforética de las emulsiones E2 y E4 en función del pH

equilibrio pero son tan altas las concentraciones utilizadas que se puede despreciar la diferencia entre concentraciones iniciales y de equilibrio. Para variar el pH se utilizó principalmente NaOH y para valores de $pH < 3$ se utilizó HCl con lo que las especies cítricas del tampón son despreciables en comparación con los iones cloro presentes (recuérdese que en el ajuste de pH inicial de las emulsiones y disoluciones se utilizó HCl y además se puede suponer que el contraion de los emulsionantes es cloro), siendo el electrolito NaCl el que controle la fuerza iónica. La cantidad de NaOH necesaria para comenzar a subir el pH será aquella que comienza a neutralizar significativamente los iones hidronio del ácido clorhídrico utilizado para ionizar el emulsionante y los pocos del ácido cítrico.

Lo primero que se puede destacar en las gráficas de la fig. 4.14 es el carácter catiónico de las gotas de betún a pH ácido, que resulta ser el principio estabilizador de los emulsionantes. También se aprecia que conforme aumenta el pH , cambia el signo de la carga de las partículas de betún debido

a la pérdida del carácter catiónico de las moléculas de tensioactivo adsorbidas (véase sec. 3.1.2) y al aumento del inherente carácter aniónico del betún a pH básico (véase sec. 3.3.3). En comparación con las dispersiones de betún (pág. 201), la adición de emulsionante, a pH ácido, aumenta la carga superficial del betún que les otorga sus grupos aminos. Según la cantidad de emulsionante adsorbida así será el tamaño y la carga de las partículas de la emulsión. Las gráficas de la emulsión E2 muestran un aumento de la carga según la cantidad disponible de tensioactivo inicial hasta que a partir de 12.5 g l^{-1} , la movilidad electroforética disminuye. En ese punto ya se ha llegado a la saturación de la interfaz y la elevada concentración de contraiones/coiones presentes en el medio, aumenta la fuerza iónica disminuyendo el espesor de la doble capa con lo que se apantalla la carga. La emulsión E4 manifiesta menor carga electrocinética que la E2, incluso la movilidad electroforética es parecida a la de las dispersiones a pH ácido pero esto concuerda con lo que las emulsiones E2 manifiestan porque las concentraciones de E4 eran $\geq 12.5 \text{ g l}^{-1}$. Otra posible explicación es el efecto estérico de las numerosas micelas que existen en el medio. Según la sec. 5.2.2, el diámetro de las gotas a concentraciones muy altas aumenta con la concentración inicial de tensioactivo.

Existen otras alternativas en el campo de la electrocinética para estudiar emulsiones de betún, así la electroacusticoforésis (ESA) [11] es una técnica muy propicia por el hecho de no necesitar ninguna técnica óptica de detección y no limitarse a emulsiones (muy) diluidas. Además, dado que la detección puede proceder bajo cizalladura y es muy rápida, se pueden estudiar emulsiones inestables. Posee como inconveniente la falta de información en cuanto al signo de la carga que puede introducirlo el investigador, *a priori*. Uno de los dispositivos comerciales es el AutoSizer II de la casa australiana Colloidal Dynamics [81], que también mide la distribución en tamaños.

Capítulo 5

Adhesión de la emulsión bituminosa sobre el árido

5.1 Introducción

¿Por qué emulsiones de betún?. El betún es un material *termoplástico*, es decir, que por acción de la temperatura su consistencia disminuye “mojando” y envolviendo los áridos para después, al enfriarse, adquirir la consistencia primitiva dando cohesión a la mezcla. Luego el betún es un magnífico ligante de áridos para formar capas del pavimento. Los betunes asfálticos preparados por destilación de hidrocarburos naturales se presentan como sólidos o semisólidos a temperatura ambiente por lo que, para poder utilizarlos en obra, es preciso calentarlos a fin de reducir su viscosidad. Otra opción es emulsionarlo en agua que además permite aplicarlo en tiempo lluvioso, con áridos húmedos e incluso a bajas temperaturas. Las emulsiones bituminosas son más rentables y más respetuosas con el medio ambiente ya que no se calientan ni emplean fracciones ligeras de petróleo como los betunes fluidificados* que no eliminan del todo sus disolventes. Por otro lado, el betún emulsionado mejora su adhesión a los áridos sin necesidad de utilizar activantes ni promotores.

Para producir una emulsión a partir de dos líquidos insolubles (o poco solubles), normalmente se necesita aplicar una considerable cantidad de energía mecánica sobre el sistema. La interfaz original debe deformarse produciendo gotas grandes y éstas deben disgregarse para formar gotas más pequeñas. Ambos procesos se oponen debido a la presión capilar. Los gradientes de presión necesarios para producir dichas rupturas provienen de los esfuerzos viscosos que se dan en el interior del líquido. Estos esfuerzos

*En inglés, *cutbacks*

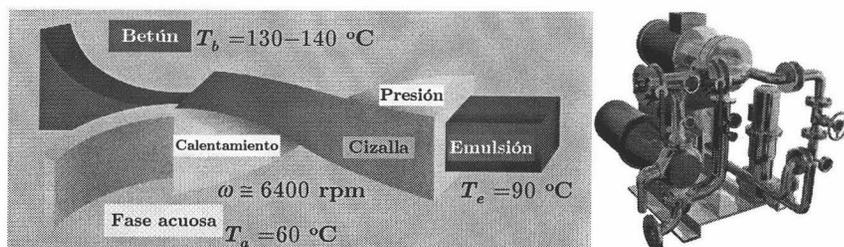


Figura 5.1: Proceso de emulsiónado y molino coloidal

dependerán del producto del ritmo de cizalla y la viscosidad. De este modo, para producir gotas más pequeñas se requiere velocidades de cizalla mayores. Para obtener gotas de tamaño coloidal normalmente es necesario que el proceso de mezclado se dé en condiciones turbulentas, por lo que un tratamiento cuantitativo es muy complejo. El mezclado aparte de suministrar energía al sistema para distorsionar la interfaz, también sirve para transferir más rápidamente el tensioactivo estabilizador o emulsivo hacia la recién formada interfaz. El resultado final dependerán del equilibrio entre el proceso de distorsión y la coagulación/coalescencia (desestabilización).

Una típica receta de emulsión bituminosa catiónica es [100]:

1. 60 – 62 % (en masa) de betún
2. 0.2 – 1 % (en masa) de emulsionante
3. ácido clorhídrico hasta $pH = 2 - 3$
4. Resto de agua

El proceso de emulsiónado consiste en inyectar el agua, ya acidulada, con el emulsionante a 60 °C (con el fin de solubilizar el tensioactivo y alcanzar la temperatura de emulsificación) junto con el betún a 130 – 140 °C (para facilitar su bombeo) en el molino coloidal donde se somete la mezcla a una fuerte agitación mecánica (véase fig. 5.1). Según la razón de volúmenes y la capacidad calorífica de las dos fases, la temperatura de la emulsión ya formada es aproximadamente 90 °C reduciéndose la cantidad de agua por evaporación. Por este motivo se necesitan ensayos *a posteriori* para la determinación del contenido de agua. Finalmente se enfría hasta 5 °C durante 15 min. Puesto que la emulsificación no es una ciencia exacta, son necesarias ciertas generalizaciones fundadas en la experiencia de tanteos. Las emulsiones no siempre alcanzan el estado de equilibrio en corto tiempo, y como consecuencia frecuentemente experimentan alteraciones con el tiempo. En

tales circunstancias, dichas generalizaciones han de considerarse con relación a la clase de producto que se trate.

5.2 Caracterización de emulsiones bituminosas

Las emulsiones bituminosas se clasifican en dos tipos atendiendo a la clase de emulsionante (catiónico o aniónico) y por lo tanto al signo de la carga de las gotas de betún emulsionado. Aunque también existen otras clasificaciones como por ejemplo, según la velocidad de su rotura. Al extender en obra, la emulsión sobre los áridos se produce la rotura de la misma, es decir, las partículas de betún flocculan y coalescen formando una película continua que une al árido (véase fig. 5.2). De esta forma las emulsiones catiónicas se clasifican en:

- Emulsiones catiónicas de rotura rápida (ECR). Diseñadas para reaccionar rápidamente con el árido y pasar de emulsión a betún. Se utilizan principalmente en aplicaciones de rociado como sellados de áridos, tratamiento superficial y pavimento de penetración.
- Emulsiones catiónicas rotura media (ECM). Se elaboran para mezclarlas con áridos más gruesos y ya que no rompen inmediatamente, se mantienen manejables durante un tiempo.
- Emulsiones catiónicas rotura lenta (ECL). Se diseñan para maximizar la estabilidad durante la mezcla. Se usan sobre áridos densos, con alto contenido en finos y disponen de bajas viscosidades pudiendo reducirse aún más con agua (diluyéndolas hasta un 50 %).

La caracterización de emulsiones bituminosas ha experimentado un giro en la actualidad. Desde los ensayos más directos de aplicación en obra se

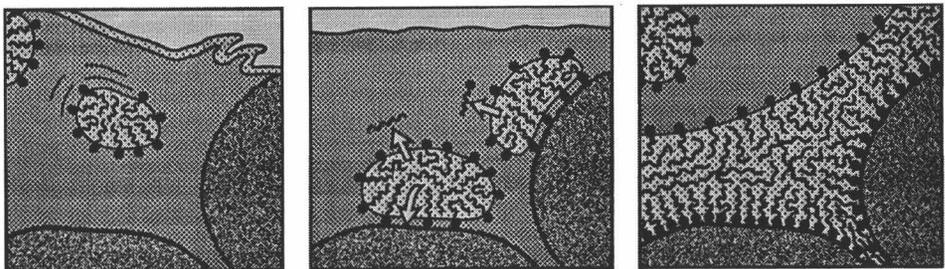


Figura 5.2: Rotura de una emulsión bituminosa sobre áridos. Se observa que la roca comienza mojada en su totalidad por la disolución y gradualmente termina cubriéndose de ligante

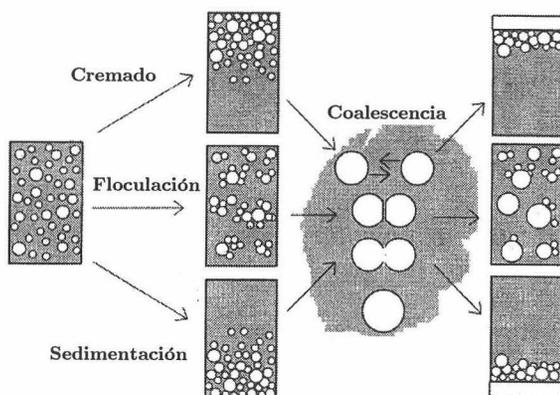


Figura 5.3: Separación de fases en emulsiones según el mecanismo desestabilizador: cremado, floculación y sedimentación

ha ampliado a experimentos con sofisticadas técnicas dirigidas más al comportamiento interfacial [247, 80, 154] que al reológico y, lo más importante, de fácil aplicación e implementación en laboratorios industriales. Así, recientemente se han desarrollado técnicas que permiten desde acceder a la tensión interfacial dinámica de las propias gotas de emulsión bituminosa [183, 308, 145, 182], estudiar películas delgadas de betún [143] hasta medir directamente las fuerzas coloidales [302, 303].

5.2.1 Estabilidad

Aunque el objetivo de esta tesis no es el estudio explícito de la estabilidad de emulsiones bituminosas, la rotura es un fenómeno basado en la desestabilización y al mismo tiempo durante la formulación de emulsiones se tiene muy en cuenta la respuesta al almacenamiento y al transporte.

La teoría de la estabilidad coloidal comenzó a desarrollarse hace algunas décadas, y debido tanto al interés científico-tecnológico como al gran número de aplicaciones que tienen los sistemas coloidales, sigue siendo objeto de estudio multidisciplinar aún hoy en día. El problema de la estabilidad coloidal de un sistema de partículas se puede abordar de dos maneras: formulación cinética y formulación *termodinámica*. En ésta última, el fenómeno de la coagulación se contempla como una *separación de fases*: una de esas fases es la diluida y la otra es la fase coagulada (rica en partículas coloidales). Haciendo uso del formalismo termodinámico la dispersión coloidal se considera como un sistema *monocomponente* en el que se define una presión osmótica y un potencial químico, y en el que puede darse cualquier tipo de equilibrio: térmico, mecánico, químico, estabilidad ... Pero dado

que la Termodinámica es una disciplina macroscópica se ha de acudir a la Mecánica Estadística donde a partir de los potenciales efectivos que modelan las interacciones entre las partículas del sistema se pueda acceder a los correspondientes potenciales termodinámicos y ecuaciones de estado. La formulación cinética al basarse en sistemas diluidos, donde en la aproximación de dos partículas se desprecia la interacción con las vecinas más próximas, no es adecuada para sistemas concentrados. En cambio la visión termodinámica es conceptualmente más sencilla y aplicable a sistemas diluidos como concentrados.

El proceso de separación de fases normalmente se desarrolla en dos etapas: la primera dependerá del mecanismo desestabilizador (véase fig. 5.3): cremado, sedimentación o *floculación*, y será un proceso reversible que consistirá en la agrupación de dos o más gotas que se adhieren unas a otras sin perder su identidad. En la segunda etapa se produce la *coalescencia* de las gotas, es decir, las pequeñas gotas de la emulsión se fusionan por rotura de la película que las separa formándose gotas de mayor tamaño; se trata de una etapa irreversible que conduce a una completa separación de fases. El tiempo necesario para que una emulsión alcance el equilibrio puede variar desde segundos hasta años. Si se trata de una emulsión formada por dos líquidos puros, la separación de fases suele ser muy rápida.

Teoría DLVO

En los años cuarenta, Derjaguin y Landau en la U.R.S.S., y Verwey y Overbeek en la los Países Bajos [286] establecieron una teoría (*DLVO*) que explicaba la estabilidad de suspensiones coloidales basándose en una energía potencial efectiva entre *pares* de partículas cargadas separadas sus superficies una distancia h :

$$U_{DLVO}(h) = U_{HS}(h) + U_e(h) + U_{vdW}(h) \quad (5.1)$$

donde cada término representa un tipo de interacción.

La propia rigidez (repulsión por volumen de exclusión) de las partículas se puede modelar con una energía potencial entre *esferas rígidas* (HS)*:

$$U_{HS}(h) = \begin{cases} \infty & h < h_{\text{mín}} \\ 0 & h \geq h_{\text{mín}} \end{cases}$$

que sirve como referencia por su simplicidad y por el hecho de que el resto de potenciales surgen de la superposición de éste (repulsión estérica) con las partes propiamente atractivas/repulsivas definidas para $h \geq h_{\text{mín}}$.

*Del inglés, *hard sphere*

Supóngase que la ecuación de Poisson-Boltzmann se cumple independientemente de la presencia del segundo cuerpo a cualquier distancia. El potencial ψ_0 será constante (*potencial superficial constante*) mientras la carga superficial σ se regula a través de la ionización superficial y el correspondiente equilibrio con la disolución. En cambio, si los contraiones se difunden rápidamente hacia las superficies de los cuerpos conforme se acercan éstos, el equilibrio se alcanza manteniéndose constante la densidad de carga superficial (*carga superficial constante*).

Cuando dos partículas se acercan solapándose sus dobles capas eléctricas aparece un esfuerzo eléctrico a la vez que la distribución iónica introduce una presión osmótica. La presión total debida a la separación entre iones será la suma de estas dos presiones, que en el equilibrio será constante a lo largo de toda la disolución.

Dentro de la aproximación de Debye-Hückel (cuya validez se ha comprobado para $\psi_d \leq 60$ mV [117]), la energía de interacción electrostática por unidad de área, debida al solapamiento de las capas eléctricas de dos planos distintos separados una distancia l viene dada por:

$$u_e(l) = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \langle \psi_d \rangle_g^2 \kappa}{\sinh(\kappa l)} \left(1 \mp \frac{\langle \psi_d^2 \rangle_a}{\langle \psi_d \rangle_g^2} e^{-\kappa l} \right) \quad (5.2)$$

donde los símbolos $\langle \cdot \rangle_g$ y $\langle \cdot \rangle_a$ representan las medias geométrica y aritmética, y el \mp se refiere a la correspondiente condición de contorno: *potencial difuso constante* o *carga difusa constante**, respectivamente. Para casos intermedios donde se dice que existe regulación de carga superficial, debe introducirse un factor correctivo que sustituya el signo doble \mp :

$$\Delta \equiv \frac{\langle C_d \rangle_h - \langle C_{reg} \rangle_h}{\langle C_d \rangle_h + \langle C_{reg} \rangle_h}$$

siendo $\langle \cdot \rangle_h$ la media harmónica. Esta definición hace uso de los conceptos de capacidad difusa y reguladora (def. 2.64-2.58) de manera que si $\langle C_d \rangle_h \gg \langle C_{reg} \rangle_h$ entonces $\Delta = 1$.

Cuando lo que se pretende estudiar es la interacción electrostática entre esferas distintas ($\phi_{12} = 0$, $H_i = 2/a_i$, $K_i = a_i^2$ según la notación de la sec. F.7) con $\kappa a_i > 10$ y $h \ll a_i$, se puede aplicar el resultado F.6 a la expresión 5.2:

$$U_e(h) = \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 \langle \psi_d \rangle_g^2 \langle a \rangle_h \ln \frac{(1 + e^{-\kappa h})^{1-\Delta} \langle \psi_d^2 \rangle_a / \langle \psi_d \rangle_g^2}{(1 - e^{-\kappa h})^{1+\Delta} \langle \psi_d^2 \rangle_a / \langle \psi_d \rangle_g^2} \quad (5.3)$$

* $\sigma_d = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa \psi_d$

A partir de la expresión 5.3 se puede particularizar al caso de la interacción entre esfera-plano: $\langle a \rangle_h = 2a$. En el caso de esferas idénticas y $h \geq a$ [270]:

$$U_e(h) = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0\psi_d^2 a \frac{1 + \frac{h}{a}}{2 + \frac{h}{a}} \ln \left[1 + \frac{1}{1 + \frac{h}{a}} e^{-\kappa h} \right]$$

La energía potencial de Van der Waals-London-Hamaker (no retardada) [120] entre esferas distintas, separadas una distancia h , es [270]:

$$U_{vdW}(h) = -\frac{A_{132}}{12} \left[\frac{1}{\frac{h}{\langle a \rangle_h} \left(1 + \frac{h}{\langle a \rangle_a} \right)} + \frac{1}{1 + \frac{h}{\langle a \rangle_h} \left(1 + \frac{h}{\langle a \rangle_a} \right)} + 2 \ln \left[\frac{\frac{h}{\langle a \rangle_h} \left(1 + \frac{h}{\langle a \rangle_a} \right)}{1 + \frac{h}{\langle a \rangle_h} \left(1 + \frac{h}{\langle a \rangle_a} \right)} \right] \right] \quad (5.4)$$

donde $\langle a \rangle_a$ representa la media aritmética de los radios y A_{132} la constante de Hamaker de las sustancias 1 y 2 a través del medio 3 (véase pág. 3.3.3). Para obtener la correspondiente energía potencial entre esfera y superficie plana bastaría con sustituir $\langle a \rangle_h = 2a$ y $\langle a \rangle_a \rightarrow \infty$. La energía 5.4 se comporta asintóticamente como:

$$U_{vdW}(h) = -\frac{A_{132}}{12h} \begin{cases} \langle a \rangle_h + h \left(1 - \frac{\langle a \rangle_h}{\langle a \rangle_a} \right) + 2h \ln \frac{h}{\langle a \rangle_h} + \dots & h \ll \langle a \rangle_h \\ \frac{8^3}{3h^5} (\langle a \rangle_a \langle a \rangle_h)^3 & h \gg \langle a \rangle_h \end{cases}$$

El comportamiento $h \ll \langle a \rangle_h$ corrobora la energía potencial por interacción de dispersión entre superficies planas indefinidas que se obtiene tras aplicar la aproximación de Derjaguin F.6 a la energía por unidad de área 3.11.

La energía potencial 5.1 resulta principalmente atractiva cuando las partículas están o muy cerca o muy separadas unas de otras según se aprecia en el esquema 5.4 donde aparece un profundo mínimo ($h_{\text{mín}}, E_{\text{mín}1}$) correspondiente a la coalescencia y otro no tan pronunciado relacionado con la floculación ($h_2, E_{\text{mín}2}$). A distancias intermedias domina la interacción repulsiva provocando la aparición de una barrera de energía ($h_1, E_{\text{máx}}$) tal que si las partículas colisionan con una energía cinética ($\simeq kT$) mayor que dicho máximo, entonces se dará la coalescencia y la suspensión se desestabilizará. La parte electrostática de la energía 5.1 es sensible a la concentración de electrolito de ahí que la estabilidad coloidal se pueda controlar cambiando la fuerza iónica de la disolución.

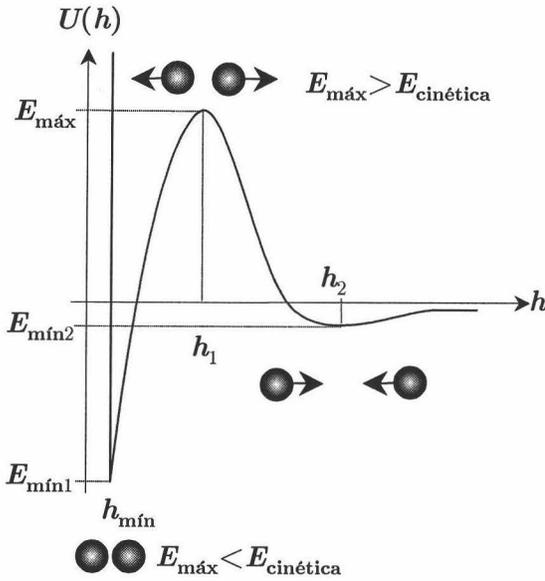


Figura 5.4: Energía potencial efectiva DLVO

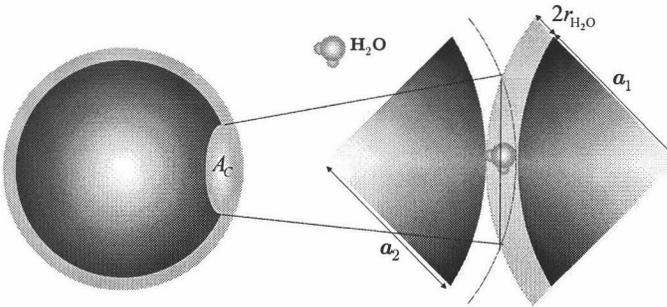


Figura 5.5: Área de contacto entre dos partículas esféricas

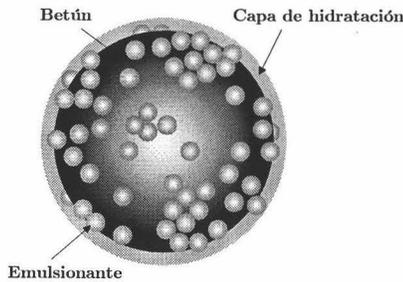


Figura 5.6: Disposición de una gota de betún en emulsión. Se puede apreciar la existencia de zonas sin adsorber. Las cabezas hidrófilas de los emulsionantes están exageradas

Teoría XDLVO

La teoría DLVO muestra máximos de energía excesivamente elevados, que se pueden justificar con algunas hipótesis restrictivas en las que se basa dicha teoría, como por ejemplo considerar al agua como un medio dieléctrico *continuo* donde las partículas coloidales están suspendidas o tratar sistemas liófilos que no muestran hidrofobia ni hidrofilia extremas ($15^\circ < \theta < 64^\circ$).

En realidad, a distancias cortas, el medio muestra una clara estructura discreta que puede diferir bastante de la del seno de la disolución. Esto lleva a corroborar la existencia de interacciones estructurales o de hidratación [140], basadas en la repulsión neta entre los puentes de H que se dan en todo medio acuoso. Su alcance está entre 3 y 5 nm dada la orientación de las moléculas de agua en la corteza de hidratación, y decrecen exponencialmente con la distancia con una longitud característica entre 0.6 y 1.1 nm (electrolito 1-1), según el tipo (número de hidratación) y la concentración del electrolito presente. Las moléculas de agua suelen aparecer agrupadas en grupos de tres o más moléculas ($3 \cdot 2r_{\text{H}_2\text{O}}$).

Como se sabe, el agua no se extiende de forma espontánea sobre sustancias compuestas por hidrocarburos, y las películas de agua sobre éstas son bastante inestables. La causa de estos efectos es una intensa fuerza atractiva que aparece en películas acuosas en contacto con superficies hidrófobas. Este tipo de fuerza es de distinta naturaleza que las de Van der Waals y las interacciones electrostáticas. Se trata de la interacción “hidrófoba” cuyo origen depende de la naturaleza estructural del agua (véase sec. 2.2) y como ocurría con las interacciones de hidratación, esta interacción también decrece exponencialmente con la distancia (1 – 2 nm) y es de largo alcance (≤ 10 nm). Es muy poco sensible a la presencia de electrolito y, a no ser que las fuerzas de hidratación sean igual o más intensas, la interacción “hidrófoba” predominará como fuerza estructural.

La introducción de estas fuerzas en la teoría DLVO da origen a lo que se denomina *XDLVO* (Extended DLVO).

- *Fuerzas de hidratación* (repulsiva). Según Israelachvili [140], la energía potencial por unidad de área entre dos láminas de mica inmersas en agua tiene la siguiente dependencia:

$$u_{-}^{est}(l) = \gamma_{SL} \frac{h_{\text{mín}}}{\lambda_{-}} e^{-\frac{h_{\text{mín}}-l}{\lambda_{-}}}$$

donde $h_{\text{mín}} = 2r_{\text{H}_2\text{O}}$ y γ_{SL} es la energía interfacial correspondiente y λ_{-} la distancia de descenso. Aplicando la aproximación F.6 se deduce:

$$U_{-}^{est}(h) = 2\pi \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} h_{\text{mín}} \gamma_{SL} e^{-\frac{h_{\text{mín}}-h}{\lambda_{-}}} \quad (5.5)$$

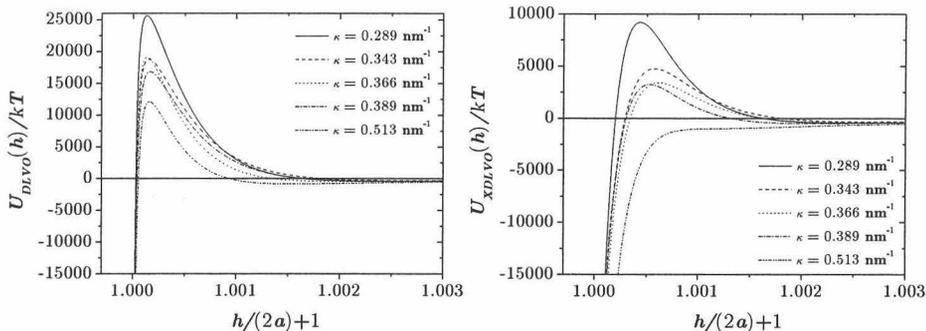


Figura 5.7: Energía potencial de emulsiones de betún según la teoría DLVO y la teoría XDLVO [240]

donde el factor:

$$A_C = 2\pi \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} h_{\min}$$

se interpreta como el área de contacto o de interacción entre dos partículas de betún (véase fig. 5.5 y ec. F.7) y γ_{SL} como la energía interfacial de los grupos cabeza de los tensioactivos adsorbidos sobre betún (véase fig. 5.6).

- *Interacción “hidrófoba”* (atractiva). La energía por unidad de área entre planos hidrófobos será [139]:

$$u_+^{est}(l) = -2\gamma_{SL} e^{\frac{h_{\min}-l}{\lambda_+}}$$

de manera que aplicando la aproximación F.6 se deduce

$$U_+^{est}(h) = -4\pi \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \gamma_{SL} \lambda_+ e^{\frac{h_{\min}-h}{\lambda_+}} \quad (5.6)$$

donde γ_{SL} es la energía interfacial de la superficie de betún (sin tensioactivo) en agua (véase fig. 5.6).

La aplicación de la teoría DLVO [301, 241, 53] como la XDLVO [240] en emulsiones de betún se ha llevado a la práctica con éxito (véase fig. 5.7). Aunque se concluye que para las emulsiones, el potencial ζ ($\simeq \psi_d$) no refleja la estabilidad en todo su conjunto, es necesario considerar la combinación de todos los parámetros implicados: A_{bH_2O} , a , κ , ζ , λ_{\pm} , y γ_{SL} .

En las emulsiones bituminosas generalmente se utiliza emulsionante de más para proveer estabilidad y un apropiado rendimiento, de tal manera que

las emulsiones contienen emulsionante tanto libre como en forma micelar en la fase acuosa. El emulsionante residual hace las veces de reserva de tensioactivo que garantiza la estabilidad de la emulsión durante la emulsificación, almacenamiento y transporte. Para explicar la estabilidad de las emulsiones a estas concentraciones debería tenerse en cuenta un tercer tipo de interacción: la interacción *estérica/osmótica* [35] donde las micelas de tensioactivo intervienen directamente (véase fig. 5.8) apoyándose en el razonamiento de la pág. 3.1.3.

Las partículas de látex aunque se hagan llamar *coloides modelo*, debido a su estructura flexible/rugosa en la superficie [46, 261] y a la distribución heterogénea de cargas superficiales, rara vez se comportan según la teoría clásica DLVO [21]. Por contra, la superficie de las gotas de betún es parcialmente lisa a pesar de la existencia de aisladas “abolladuras” de 50 – 100 nm en diámetro horizontal y entre 0 – 20 nm en espesor [301]. Otro hecho a notar es que los sistemas de partículas de látex están limitados a densidades de carga superficial relativamente pequeñas con lo que no es posible corroborar resultados teóricos electrocinéticos para potenciales ζ elevados. En cambio, dada la densidad de grupos superficiales carboxilo presentes en las partículas de betún, éstas disfrutan de suficiente carga como para comprobar el efecto de relajación en la electroforesis, por ejemplo.

Aplicación

Desde el punto de vista *industrial*, una emulsión es estable cuando mantiene sus propiedades durante un tiempo suficientemente grande para el propósito que motivó su preparación. Así, una pintura vinílica debe permanecer emulsionada durante varios días, aún después de diluirla con agua para su aplicación la pintura; a diferencia de un plaguicida cuya emulsión debe romper lo más pronto posible después de su rociado para evitar que el agua de lluvia arrastre el principio activo (aceitoso) en forma de emulsión. No tiene sentido decir que la pintura es una emulsión *más estable* que el plaguicida. Cada una tiene una estabilidad adecuada a su uso y ésta es la vara de medir que debe usarse para calificar la estabilidad de una emulsión. Para muchos fines industriales la definición de estabilidad incluye forzosamente que no sen la coalescencia y la sedimentación de las partículas de la emulsión.

La estabilidad de una emulsión se puede confirmar a través de la evolución dinámica de la viscosidad, por centrifugación y mediante el análisis del tamaño de gota. La estabilidad dependerá del tamaño de partícula, la diferencia de densidad de ambas fases, la viscosidad de la fase continua y la emulsión acabada, las cargas de las partículas, la naturaleza, la eficacia y cantidad del emulsivo, y las circunstancias de almacenamiento, o sea, las

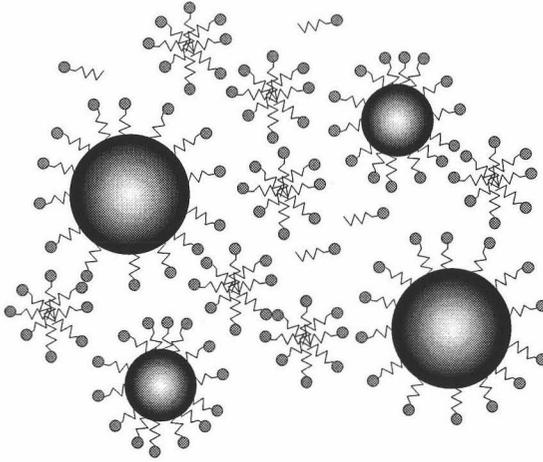


Figura 5.8: Estabilización de partículas de betún por interacción estérica debido a la elevada concentración de emulsionante presente en la fase acuosa

temperaturas altas y bajas, la agitación y vibración, la dilución o evaporación durante el almacenamiento o el uso. La incorporación de aire en una emulsión puede tener como consecuencia la reducción notable de la estabilidad.

5.2.2 Tamaño de partícula

La distribución de tamaños de partícula en una emulsión bituminosa es un parámetro clave en el estudio de emulsiones [213]. Siguiendo el razonamiento de la sec. 4.4.3 sobre la eficacia en la adsorción sobre el betún, el emulsionante más eficaz suele corresponder con aquél que produce partículas más pequeñas, con mayor área específica. La eficacia, la cantidad de emulsivo junto con la viscosidad del ligante son los principales parámetros que definen el tamaño y la distribución de tamaños final, bajo unas condiciones de emulsificación dadas: temperatura, velocidad de rotación, velocidad de inyección, el orden de la mezcla, etc... Normalmente, una distribución de tamaños con un notable peso de tamaños pequeños estará asociada a una emulsión estable. De esta forma, la estabilidad de una emulsión se controla observando la evolución temporal de la distribución de tamaños. Debido a las interacciones electrostáticas o estéricas entre gotas de emulsión, la viscosidad aumenta conforme disminuye el tamaño de las gotas del mismo modo que si la distribución es poco polidispersa [215]. La distribución de tamaños puede influir bastante en la coalescencia, ya que si la coalescencia es demasiado rápida, el agua puede quedar atrapada en los huecos del entramado

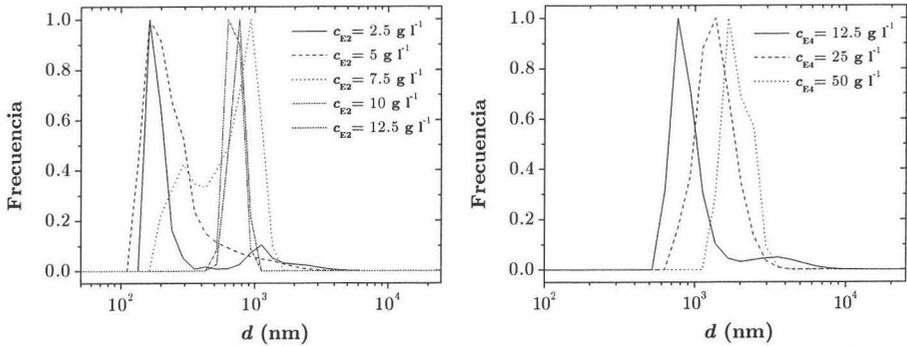


Figura 5.9: Distribución de tamaño de partícula de las emulsiones E2 y E4

que forman las gotas fundidas de betún y la cohesión final será muy pobre; por el contrario si es muy lenta, el agua puede arrastrar las partículas de betún en la etapa de compactación.

Las emulsiones bituminosas catiónicas, como se hizo referencia en la sec. 5.1, contienen entre 50 y 70 % de betún, 0.1 – 2 % de emulsivo catiónico y el resto agua. Las emulsiones E2 utilizan entre 5 – 10 g l⁻¹, las E3 entre 15 – 17.5 g l⁻¹ y las E4 suelen contener 25 g l⁻¹, y que si se estiman las razones entre las distintas c_0 utilizadas coinciden con las razones entre los valores de *CMC* (véase tabla 3.4). Al igual que en la sec. 4.4.4, se decidió estudiar las emulsiones E2 y E4 por tratarse de rotura media-rápida y de rotura lenta, respectivamente. Para la medida de tamaños, como se procedió en la sec. 4.4.4, se diluyeron en disoluciones de igual concentración c_0 y *pH* y se utilizó el dispositivo de la sec. E.2. En la fig. 5.9 y la tabla 5.1 aparecen los resultados donde destaca un aumento del diámetro medio (del pico más importante) con la concentración, en contra de lo predecible. En el caso de la emulsión E2, dicho diámetro comienza a disminuir a partir de 10 g l⁻¹ dándose una inversión en la tendencia. Pero si se presta atención al carácter bimodal de la distribución durante las primeras concentraciones (de E2 y E4) hasta que desaparece un segundo pico, la tendencia se corresponde con lo esperado exceptuando la emulsión E2 de 5 g l⁻¹.

5.2.3 Fuerza iónica

La fuerza iónica afecta a la estructura de la doble capa eléctrica ya que un aumento de la concentración iónica implica una disminución del espesor de la doble capa eléctrica (véase ec. 2.42) afectando a la adsorción. La influencia de iones determinantes de potencial, como el calcio, en el estado de carga del betún es explícita por la ec. 2.59. Además, la presencia de cloruro

c_0 (g l ⁻¹)	$e^{(\ln d)_{E2}}$ (μm)	$e^{(\ln d)_{E4}}$ (μm)
2.5	0.16 ± 0.04 1.13 ± 0.22	—
5	0.16 ± 0.09 0.24 ± 0.11	—
7.5	0.93 ± 0.18 0.30 ± 0.12	—
10	0.77 ± 0.15	—
12.5	0.63 ± 0.14	0.8 ± 0.3 3.6 ± 1.6
25	—	1.4 ± 0.4 2.0 ± 0.4
50	—	1.7 ± 0.3

Tabla 5.1: Tamaños medios de partícula para las emulsiones E2 y E4. Cuando se muestran dos valores (distribución bimodal), el que aparece en negrita representa la población más abundante de la distribución

Coefficiente	NaCl	Na ₃ Citrato
A (mS cm ⁻¹)	0.039 ± 0.015	0.32 ± 0.04
B (10 ⁻⁴ S m ² mol ⁻¹)	101.18 ± 0.12	1.875 ± 0.013
C (10 ⁻⁶ S m ⁵ mol ⁻²)	-5.61 ± 0.03	-54.5 ± 1.4
D (10 ⁻⁹ S m ⁸ mol ⁻³)	-2.478 ± 0.017	136 ± 6
E (10 ⁻¹¹ S m ¹¹ mol ⁻⁴)	0	7.4 ± 0.6

Tabla 5.2: Coeficientes del ajuste polinómico de la conductividad para los electrolitos NaCl y Na₃Citrato

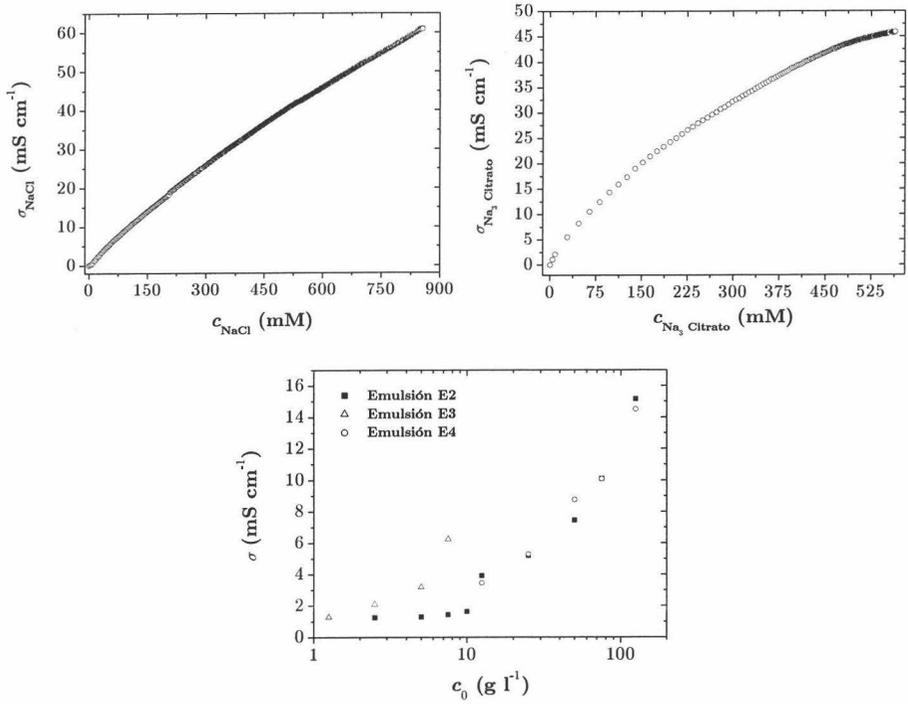


Figura 5.10: Conductividad de los electrolitos NaCl y Na₃Citrato, y del sobrenadante (tras sedimentación) de las emulsiones E2, E3 y E4

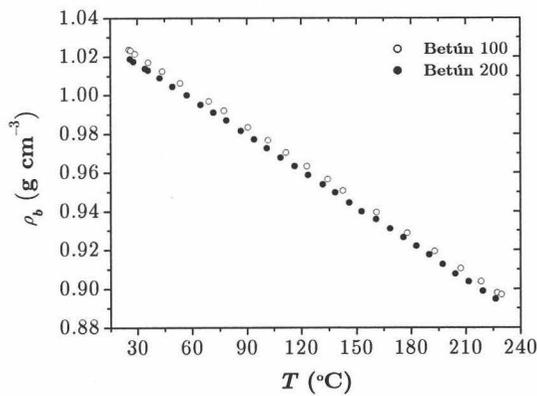


Figura 5.11: Densidad del betún en función de la temperatura

cálcico en emulsiones reduce la eficacia de los emulsionantes al deshidratar los grupos cabeza y comprimir la doble capa eléctrica que existe alrededor de las gotas de betún favoreciendo el acercamiento de unas a otras y aumentando la probabilidad de coalescencia. Por otro lado, la densidad de la fase acuosa aumenta provocando que las gotas bituminosas asciendan por empuje hidrostático: cremado.

La disolución de emulsionante además del tensioactivo ionizado y asociado, presenta los correspondientes contraiones y los iones de los aditivos necesarios para ajustar el pH (ácido cítrico, clorhídrico), por lo que es difícil estimar y controlar la fuerza iónica directamente. Según la sec. 4.4.4, la conductividad de las emulsiones (sobrenadante tras sedimentación) dará idea de la cantidad de NaCl (NaOH + HCl) presente en el medio ya que a las concentraciones tan altas que se trabaja, el emulsionante residual estará en forma micelar e influirá poco en la conductividad en comparación con electrolitos tan livianos como NaCl. En el caso de las dispersiones de betún (pág. 201) como lo que se utilizó fue el propio ácido cítrico para variar el pH entonces se puede suponer que el electrolito determinante es el citrato trisódico ($\cdot 2H_2O$ Scharlau 99.6 %). En la tabla 5.2 aparecen los coeficientes del ajuste polinómico a la respuesta conductimétrica en función de la concentración de electrolito (fig. 5.10).

5.2.4 Densidad

La aplicación de técnicas interfaciales requiere conocer con exactitud la densidad de cada una de las fases. Este requisito se convierte en un inconveniente cuando se estudian fases con densidades muy parecidas, aunque inmiscibles en un amplio intervalo de temperatura, como es el caso del betún (véase fig. 5.11) y una disolución acuosa. La densidad de los betunes nafténicos, determinada a partir de picnómetros, es aproximadamente $1.03\rho_{H_2O}$. Con todo, un método más apropiado para analizar la dependencia de la tensión superficial/interfacial del betún en función de la temperatura [216] es el basado en la presión máxima de burbuja [206, 259].

La densidad de una emulsión bituminosa depende de la fracción de volumen con la que participa el betún (de densidad conocida) y de la densidad de la disolución acuosa de emulsionante a la concentración inicial c_0 :

$$\rho_{Ei} = \phi_b \rho_b + (1 - \phi_b) \rho_{Ei}^{ac}(c_0)$$

La determinación de la densidad de las emulsiones se realizó mediante una balanza hidrostática (véase la sec. F.8) ya que la emulsión podría ser demasiado dañina para los densímetros de precisión. El método fue simple, un objeto—patrón se pesaba en aire, a continuación en agua y después en la

c_0 (g l ⁻¹)	ρ_{E2} (g cm ⁻³)	ρ_{E3} (g cm ⁻³)	ρ_{E4} (g cm ⁻³)
1.25	—	1.027	—
2.5	0.999	1.017	—
5	1.000	1.015	—
7.5	0.998	1.013	—
10	1.001	—	—
12.5	1.005	1.016	1.010
25	1.004	—	1.005
50	1.024	—	1.020
75	1.020	—	1.030
125	1.024	—	1.022

Tabla 5.3: Densidad de las emulsiones E2, E3 y E4

emulsión, procurando que el cuerpo estuviera inmerso completamente. Se utilizó un baño termostatzado para mantener la temperatura a 20 °C y una balanza de precisión que realiza la medida a través de la tensión de un hilo del que colgaba el sólido. En la tabla 5.3 se muestran las densidades de las emulsiones estudiadas (concentraciones c_0) en este trabajo, nótese cómo se abarca un amplio intervalo de concentraciones a partir de la mínima concentración posible de emulsionante que representaba el límite de estabilidad.

5.2.5 Tensión superficial

La tensión superficial de las emulsiones se obtuvo mediante la técnica ADSA-P a través de los métodos de gota pendiente y de gota sésil. El último se realizó sobre teflón al tratarse de una superficie modelo altamente hidrófoba (como el betún) donde no existe adsorción en la interfaz sólido-vapor y se puede despreciar la que se dé en la interfaz sólido-líquido dada la cantidad de emulsionante presente en la emulsión (véase fig. 5.24).

En la fig. 5.12 se representan la tensión superficial dinámica de las emulsiones E3 y E4 y las isotermas correspondientes a partir del valor de pseudoequilibrio. Comparando las isotermas de adsorción del emulsivo E3 en las interfaces disolución acuosa-vapor y emulsión-vapor se deduce un desplazamiento de la *CMC* por efectos cooperativos entre el emulsionante y los tensioactivos nativos del betún. El emulsionante E2 es el más eficaz

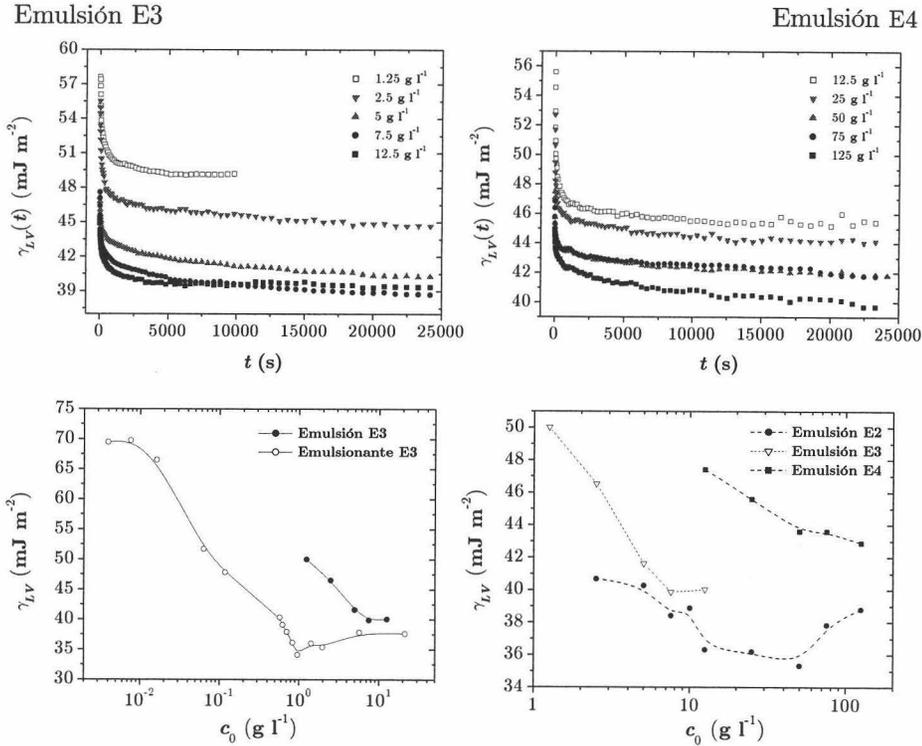


Figura 5.12: Tensión superficial dinámica de los emulsiones E3 y E4 (gota pendiente) y tensión superficial para las emulsiones E2, E3 y E4

y eficiente en las emulsiones dando lugar a tamaños de partícula menores (véase tabla 5.1).

5.2.6 Ángulo de contacto

Para apreciar cómo se modifican las propiedades superficiales del betún tras emulsionarlo, se extendieron (sin calentar) las emulsiones E2 más diluidas sobre portaobjetos y se secaron en el horno para medir el ángulo de contacto de agua (fig. 5.13). Aparece un aumento del carácter hidrófobo del betún por el emulsionante presente en la superficie tras la extensión y evaporación y que en media parece orientarse con sus colas horizontales con respecto a la superficie.

5.3 Adhesión

La adhesión betún-árido es un fenómeno muy complejo que depende de la naturaleza del árido como del betún y de las condiciones específicas de estos

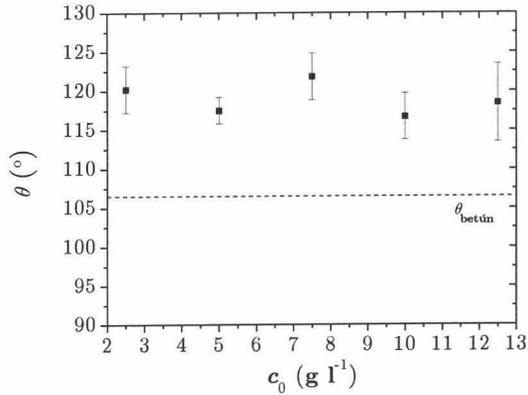


Figura 5.13: Ángulo de contacto de agua sobre láminas de emulsiones E2

materiales en la obra: limpieza, humedad, temperatura de mezclado, etc... Una vez aplicada la emulsión el árido puede parecer cubierto por el betún pero el ligante se puede desprender con facilidad debido a la existencia de capas de polvo y agua que impiden el contacto entre betún y árido evitando así una verdadera adhesión.

El betún es un compuesto orgánico de baja polaridad, alta viscosidad y poca afinidad química por el árido, mientras que el árido tiene una gran afinidad por el agua. Esto se explica porque el betún suele manifestar carga negativa en medio acuoso, aumentando ésta en valor absoluto según el *pH* y dado que los áridos poseen el mismo signo, la adhesión no se verá favorecida. En general, los áridos de naturaleza básica (A2) presentan una buena adhesividad con los betunes asfálticos, mientras que los áridos ácidos (A1) manifiestan una adhesividad inferior. En cuanto a la naturaleza de betún se prefiere que tenga una mayor proporción de compuestos polares porque en el momento del contacto, las moléculas más polares del betún tenderán a orientarse hacia la superficie del árido para neutralizar las cargas electrostáticas



Figura 5.14: Algunos de los enemigos de las carreteras: lluvia y tráfico pesado

de la superficie mineral.

Para conseguir que el betún envuelva los áridos es necesario eliminar el agua de su superficie y reducir la viscosidad del ligante, para que moje perfectamente los áridos. En la tecnología de pavimentación en frío, el árido no se seca ni se calienta por lo tanto el ligante debe desplazar al agua. A esta propiedad se le denomina *adhesividad activa*. La mayoría de las carreteras de asfalto se diseñan para soportar una amplia variedad de carga y condiciones ambientales (fig. 5.14). Sin embargo, con el tiempo, el pavimento sufre daños tanto por el constante tráfico rodado como por la presencia de contaminantes de carácter ácido en la atmósfera, desprendiéndose los áridos del asfalto. Una de las causas más comunes por las que la adhesión falla es la penetración de agua entre los áridos y el betún: *adhesividad pasiva*.

En la práctica, cuando se emplean ligantes de alta viscosidad, áridos secos y de textura rugosa, y se aporta una elevada energía durante el proceso de mezclado, se consigue una buena envuelta y una adhesividad pasiva suficiente para resistir el desplazamiento del betún por los efectos combinados del agua y del tráfico. Si a pesar de ello, aparecen problemas en la adhesión, existen una serie de productos, denominados activantes, que incorporados al betún en proporciones muy pequeñas permiten corregir estas deficiencias de adhesividad. Teniendo en cuenta que la mejora del mojado o la humectabilidad de un líquido, es decir, el aumento de la facultad de extensión del líquido sobre un sustrato dado, o de su capacidad de penetración en los poros, es una característica más de los tensioactivos entonces serán los propios emulsionantes quienes hagan las veces de promotores de la adhesión.

La magnitud idónea que describe la adhesión es el trabajo superficial de adhesión \widehat{W}_{adh}^A (ec. 1.48) que relaciona la mojabilidad con la fortaleza mecánica de la unión. Con esta magnitud es posible comparar la adhesión agua-árido con la adhesión betún-árido. Según la tabla 3.10 el trabajo superficial de adhesión de los sistemas árido-agua es:

$$\begin{aligned}\widehat{W}_{adh}^{A1} &= 143.4 \pm 0.6 \text{ mJ m}^{-2} \\ \widehat{W}_{adh}^{A2} &= 44.76 \pm 0.19 \text{ mJ m}^{-2}\end{aligned}$$

mientras que según la tabla 3.14, para el sistema betún-agua:

$$\widehat{W}_{adh}^{\text{Betún}} = 52.0 \pm 1.2 \text{ mJ m}^{-2}$$

concluyendo que, efectivamente, el betún posee menos afinidad por la superficie de los áridos en comparación con el agua aunque el betún puede extenderse sobre películas de agua [5, 71].

Siguiendo el razonamiento para la caracterización de los áridos (pág. 174), el mojado de las emulsiones debería analizarse mediante el método

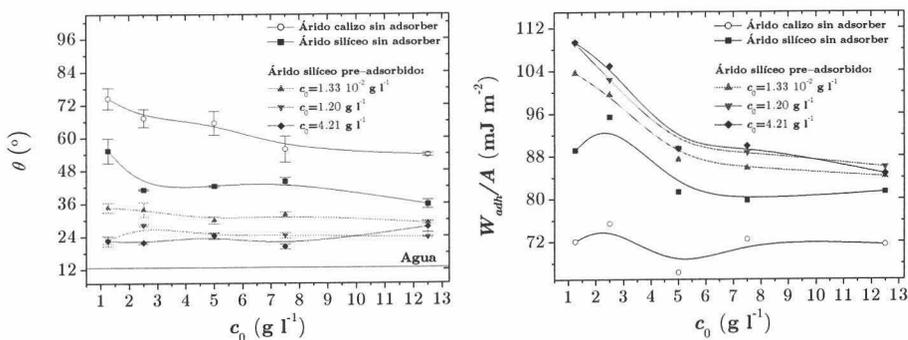


Figura 5.15: Ángulo de contacto y trabajo de adhesión de emulsiones E3 sobre láminas de árido preadsorbido

de burbuja cautiva pero la propia naturaleza opaca de la emulsión, el que la técnica ADSA-P se base en contraste de luz y la necesidad de cierto volumen de emulsión, hacen inviable este método. Por estos motivos se utilizó el método de gota sésil mediante la técnica ADSA-D.

Cuando se busca una rotura lenta, antes de la aplicación de las emulsiones bituminosas, se riegan los áridos con una disolución de emulsionante (“agua de preenvuelta”). Éste se adsorbe formando una primera monocapa que ralentizará el depósito y con él la rotura de la emulsión. Con vista a analizar este fenómeno se realizaron distintos experimentos de preadsorción de áridos con emulsiones E3 (de rotura lenta). Se estudiaron las variaciones de ángulo de contacto de 5 emulsiones de betún con el emulsivo E3 a distintas concentración sobre distintas láminas de árido A1. En la fig. 5.15 aparecen los resultados finales. Destaca la disminución del ángulo de contacto conforme aumenta la concentración de emulsivo en la emulsión, es decir, se da un mejor mojado sobre el árido. En comparativa, el árido A1 muestra un menor ángulo de contacto que el A2 (sin preadsorber) y en lo referente a la preadsorción, el ángulo disminuye notablemente según la concentración de emulsivo preadsorbido, hasta un ángulo límite que se mantiene constante para las distintas emulsiones. La preadsorción del emulsivo sobre el árido desempeña un papel importante en la adhesión emulsión-árido, ya que minimiza la concentración necesaria de emulsionante en la emulsión para el mojado del árido.

El trabajo superficial de adhesión puede resultar una magnífica herramienta para estimar la adhesividad pasiva de las emulsiones, ya que el trabajo mecánico necesario para separar una unión entre interfaces es proporcional al trabajo superficial de adhesión. De esta forma se puede adoptar como criterio de elección aquel emulsionante de mayor valor de \widehat{W}_{adh} . El

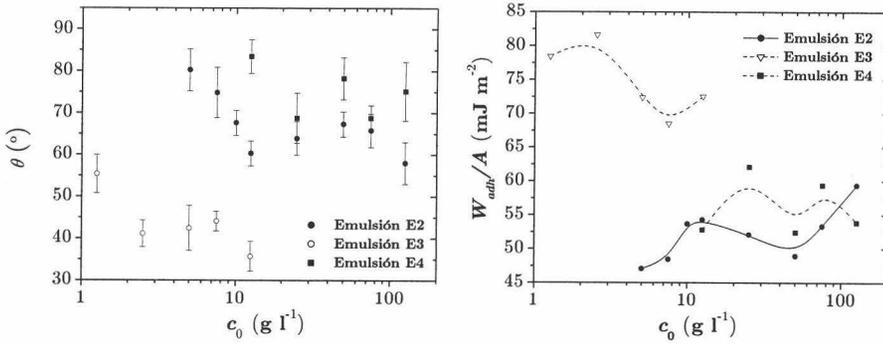


Figura 5.16: Ángulo de contacto y trabajo superficial de adhesión de emulsiones E2, E3 y E4 sobre láminas de árido A1

mojado del árido A1 por cualquier emulsión aumenta con la concentración de emulsivo al disminuir el ángulo de contacto (fig. 5.16). El trabajo superficial de adhesión de E4 coincide con su contrastado buen recubrimiento y excelente adhesividad final betún-árido.

Se observa que la extensión de una gota de emulsión sobre el árido se puede dividir en 5 etapas descritas en la fig. 5.17:

- Depósito de la gota
- Rápida extensión isótropa en promedio
- Máximo diámetro de contacto
- Disminución de la altura en el ápice por la absorción y la evaporación de líquido llegando a formar “cráteres” debido el endurecimiento de la interfaz

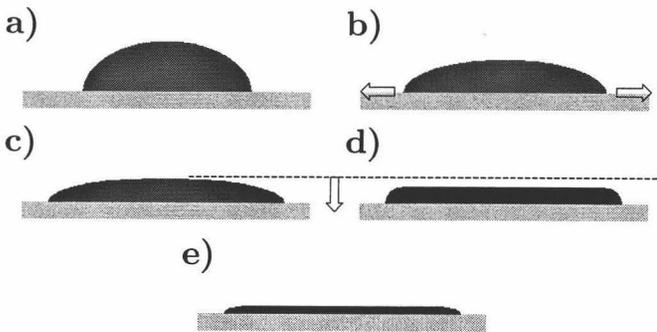


Figura 5.17: Etapas de la extensión de una gota sésil de emulsión sobre una lámina de árido A1

e) Pérdida total de agua y película especular de betún

5.4 Tiempo de maduración y poder de recubrimiento

La fracción de área recubierta ϕ_A por las emulsiones sobre los áridos es difícil de estimar cuantitativamente. En los ensayos típicos de envuelta, el grado de recubrimiento suele medirse cualitativamente, extendiendo la mezcla sobre papel mientras el investigador estima su mayor o menor tonalidad oscura.

En la bibliografía [311, 64, 189] existen distintas técnicas basadas en procesamiento de imágenes para cuantificar el porcentaje de árido recubierto. La idea intuitiva es fácil, conforme el histograma de tonos de la imagen se desplace hacia 0 (negro), mayor recubrimiento habrá y si se desplaza hacia 255 (blanco), menor. A partir de esta idea se ha desarrollado un método para estimar un tiempo característico en la deposición de la emulsión bituminosa sobre el árido que pueda dar idea del ritmo de maduración. Como es sabido, durante el proceso de mezcla la emulsión cambia de tonalidades que podrían reflejar los distintos estadios por los que pasa la rotura y el fraguado (véanse fig. 5.18 y 5.19). Mediante el análisis de los histogramas de las tonalidades $\{f_i\}_{i=0}^{255}$ de una misma gota de emulsión (vista superior) en función del tiempo, se podría obtener información directa sobre la cinética de la rotura. Analizando la evolución temporal del área relativa que sustenta el pico asociado a los tonos más oscuros ($j_1 - j_2$):

$$N_{b,r}(t) \equiv \frac{\sum_{i=j_1}^{j_2} f_i(t)}{\sum_{i=0}^{255} f_i(t)}$$

se aprecia un punto de inflexión:

$$\left[\frac{d^2 N_{b,r}}{dt^2} \right]_{\tau} = 0$$

que podría indicar un tiempo característico τ : *tiempo de maduración*. Según la fig. 5.20, $\tau_{E4} < \tau_{E2}$ que no coincide con la experiencia ya que las emulsiones E4 son las de rotura más lenta, por este motivo τ quizás refleje un estadio distinto al de la propia rotura como el fraguado/curado.

Se define el *poder de recubrimiento* como el área por unidad de masa recubierta por la emulsión en condiciones estáticas (sin agitación). Dará idea de una cota inferior al recubrimiento. Aprovechando las medidas de área de contacto de las gotas de emulsión tras el fraguado, se puede estimar

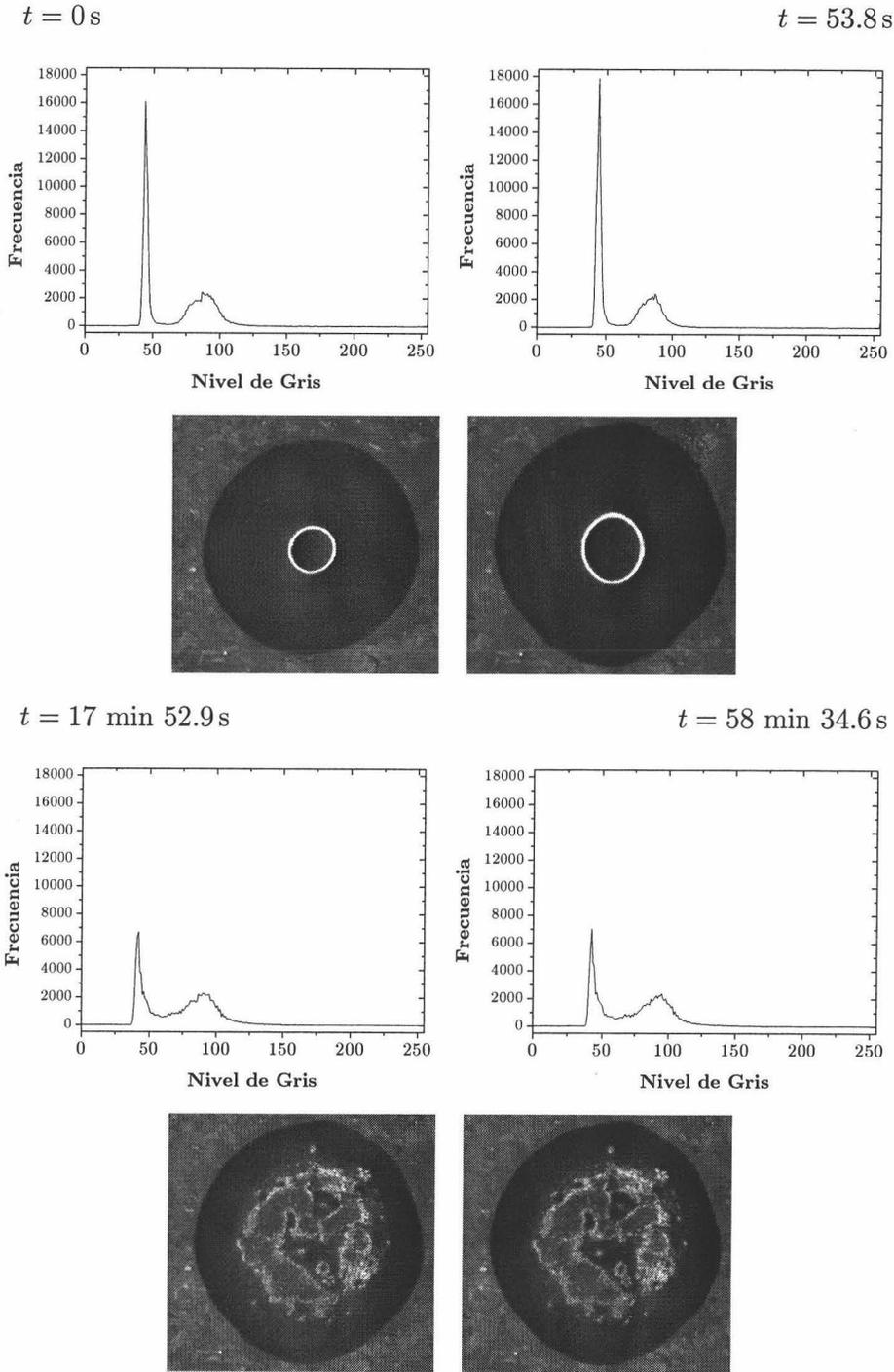


Figura 5.18: Histogramas de las tonalidades de una gota sésil de emulsión E2 sobre el árido A1, en distintos tiempos

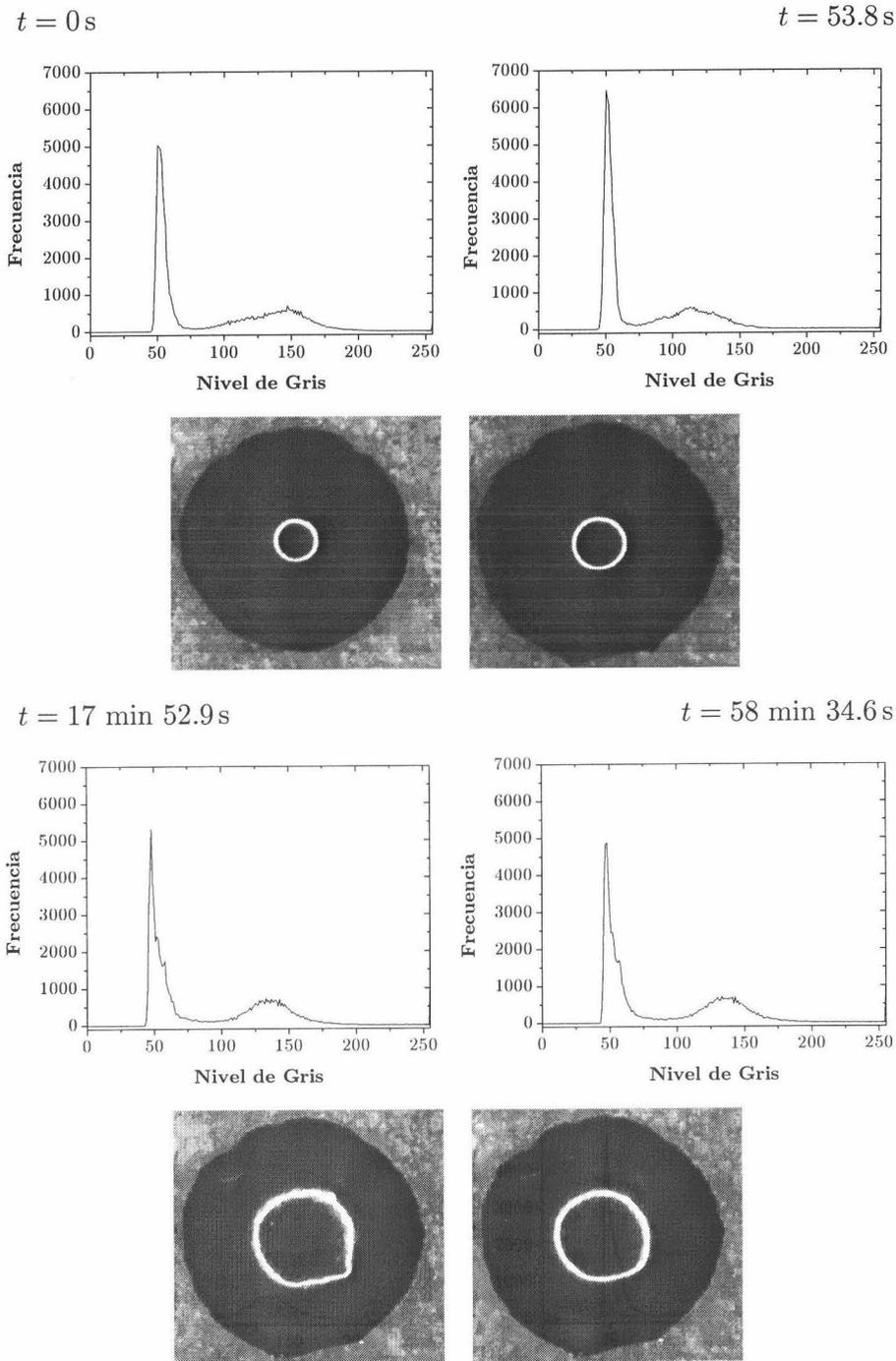
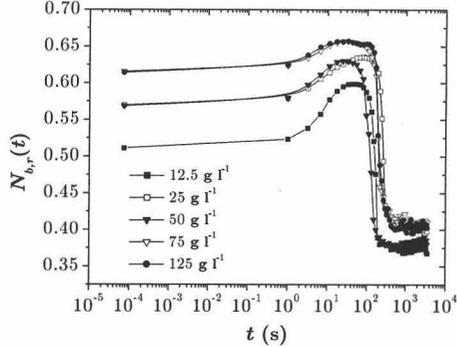
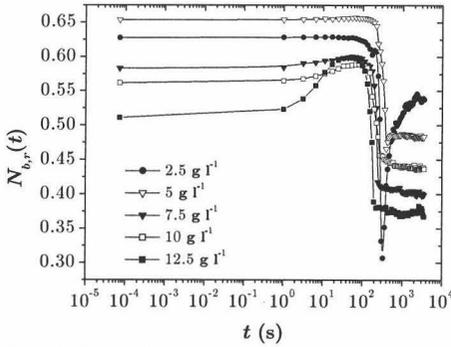


Figura 5.19: Histogramas de las tonalidades de una gota sésil de emulsión E4 sobre el árido A1, en distintos tiempos. Nótese cómo en comparación con E2, a idénticos tiempos, la gota sigue líquida (rotura lenta)

Emulsión E2



Emulsión E4

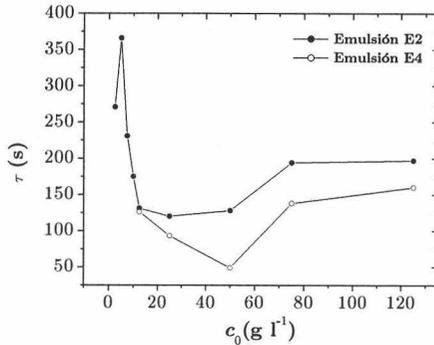
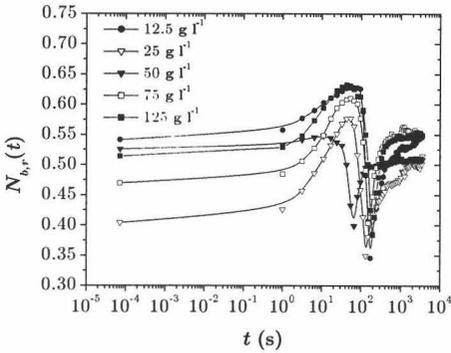
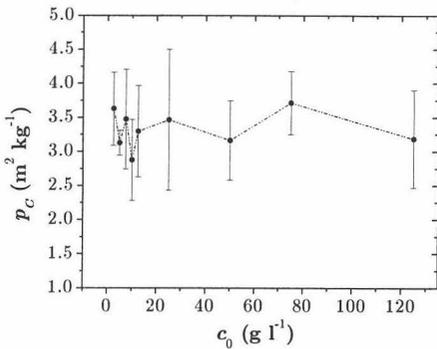


Figura 5.20: Evolución temporal de las tonalidades oscuras de las emulsiones E2 y E4 utilizando la vista superior de una gota sésil de 1.0 μl, y tiempo de maduración

Emulsión E2



Emulsión E4

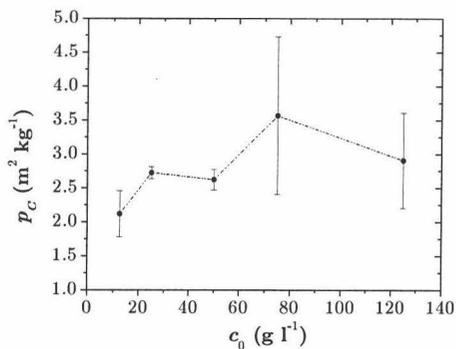


Figura 5.21: Ensayo de rotura y equilibrio de materia en una emulsión bituminosa en contacto con el árido

el poder de cobertura:

$$p_C = \frac{A_c}{\rho_e V_0}$$

en función de la concentración inicial de emulsionante. El *grado de recubrimiento mínimo* se podría estimar a través del poder de cobertura en un ensayo de rotura (véase ec. 5.8).

5.5 **Discusión y conclusiones**

5.5.1 **Equilibrio de adsorción: Reparto de emulsionante**

Una de las magnitudes de interés, en la tecnología de emulsiones bituminosas en frío, es la concentración de emulsionante tras la aplicación de la emulsión, que puede servir para optimizar la cantidad de tensioactivo invertido en la emulsificación y dilucidar los mecanismos de la rotura. Suponiendo que existe equilibrio químico en cada interfaz: betún–disolución y árido–disolución, y por conservación de materia de tensioactivo (véase la ilustración superior de la fig. 5.22) se deduce:

$$c_{eq}V = c_0V - \frac{6}{\rho_b \langle d_b \rangle} m_b \Gamma_b(c_{eq}) - a_{s,ef} m_a \Gamma_a(c_{eq}) \quad (5.7)$$

donde V es el volumen líquido de la emulsión bituminosa y $a_{s,ef}$ representa el *área específica efectiva* del árido que vendrá dada principalmente por la fracción (en masa) de finos ϕ_{finos} en los áridos:

$$a_{s,ef} = \phi_{finos} a_s$$

A partir de un típico ensayo de rotura (véase fig. 5.22) donde un volumen V ($m_e = \rho_e V$) de emulsión con una fracción (en masa) de betún ϕ_b ($m_b = \phi_b m_e$) y una concentración de emulsionante inicial c_0 , se pone en contacto con una masa m_a de árido que contiene una fracción ϕ_{finos} de polvo mineral de área específica a_s se puede determinar la concentración de tensioactivo en la fase acuosa c_{eq} a través de la relación 5.7 utilizando el diámetro medio de las partículas (esféricas) de betún $\langle d_b \rangle$, su densidad ρ_b y las isothermas mostradas en el Capítulo 4, $\Gamma_b(c_{eq})$ y $\Gamma_a(c_{eq})$.

Tal y como se comentó en la sección anterior, el grado de recubrimiento mínimo se puede conocer después de un ensayo de rotura mediante el poder de cobertura:

$$\phi_A^{\min} \equiv p_C \frac{m_e}{m_a a_{s,ef}} \quad (5.8)$$

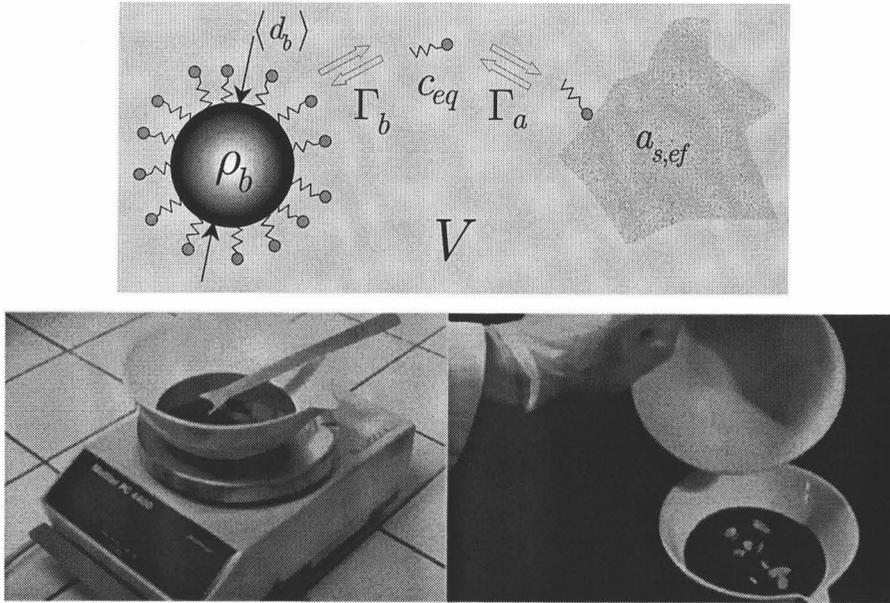


Figura 5.22: Equilibrio de materia en una emulsión bituminosa en contacto con el árido y ensayo de rotura: $m_e = 35$ g, $\phi_b = 0.6 - 0.62$, $\langle d_b \rangle = 1 - 2 \mu\text{m}$, $m_a = 465$ g, $\phi_{finos} = 0.04$ y $t_{mezcla} = 5$ min

Una posible forma de simular la desorción de emulsionante desde el betún es por dilución. La dilución aumenta la distancia entre partículas, reduciendo la probabilidad de colisiones, pero al mismo tiempo rompe el equilibrio entre el tensioactivo libre en disolución y el adsorbido sobre el betún (ec. 5.7 con $m_a = 0$) con lo que aumenta la probabilidad de coalescencia cuando dos partículas se encuentren. Ante esto la agitación mecánica es la única forma de evitar la coalescencia. Con idea de observar el fenómeno de desorción se diluyeron las emulsiones E2 menos concentradas y se midió su movilidad electroforética. Desde la fig. 5.23 y en comparación con la fig. 4.14 se infiere cómo las gotas de betún han perdido carga debido a la desorción de emulsionante.

5.5.2 Pérdida de volumen

Desde el punto de vista macroscópico, al trabajar con emulsiones se ha observado una importante a la vez que rápida pérdida de volumen. Para analizar este fenómeno, de forma cualitativa, se va a presentar la evolución de gotas de emulsión sobre distintas superficies. Como se trata de un fenómeno común e independiente del tipo de emulsión no se hará referencia al

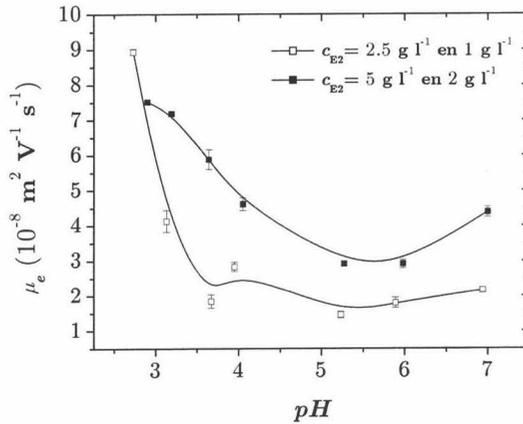


Figura 5.23: Movilidad electroforética de emulsiones E2 diluidas a concentraciones distintas

emulsionante.

En la fig. 5.24 aparece el perfil de una gota de emulsión sobre una superficie lisa de teflón y se puede apreciar una disminución del volumen por evaporación principalmente y una peculiar forma no laplaciana y achatada debido al endurecimiento de la superficie de la gota bituminosa tras la pérdida de agua, mientras el radio de contacto se mantiene constante (véase fig. C.19).

La presencia de sólido pulverizado en dispersiones orgánicas en agua lleva a la formación de emulsiones estabilizadas ya que el polvo (hidrófilo) rodea las gotas orgánicas a modo de coloide protector entre éstas evitando su coalescencia. Cuando la rotura es muy rápida debido a la presencia de una alta fracción de polvo en el árido se puede dar una falsa adhesión. En la fig. 5.25 se muestra la evolución temporal del radio ecuatorial de una gota de emulsión sobre polvo mineral A1.

Y por último, en la fig. 5.26 se aprecia la pérdida de agua sobre una lámina de árido A1.

5.5.3 Mecanismo cinético de rotura

La rotura de una emulsión bituminosa catiónica es un proceso bastante complejo donde intervienen multitud de factores y del que todavía no se tiene un completo conocimiento. La búsqueda del mecanismo que controla la separación de fases en la emulsión no es reciente ni de interés local como se puede comprobar en la bibliografía [109, 317] donde aparecen numerosos trabajos que presentan candidatos a mecanismos de rotura. Como ejemplo

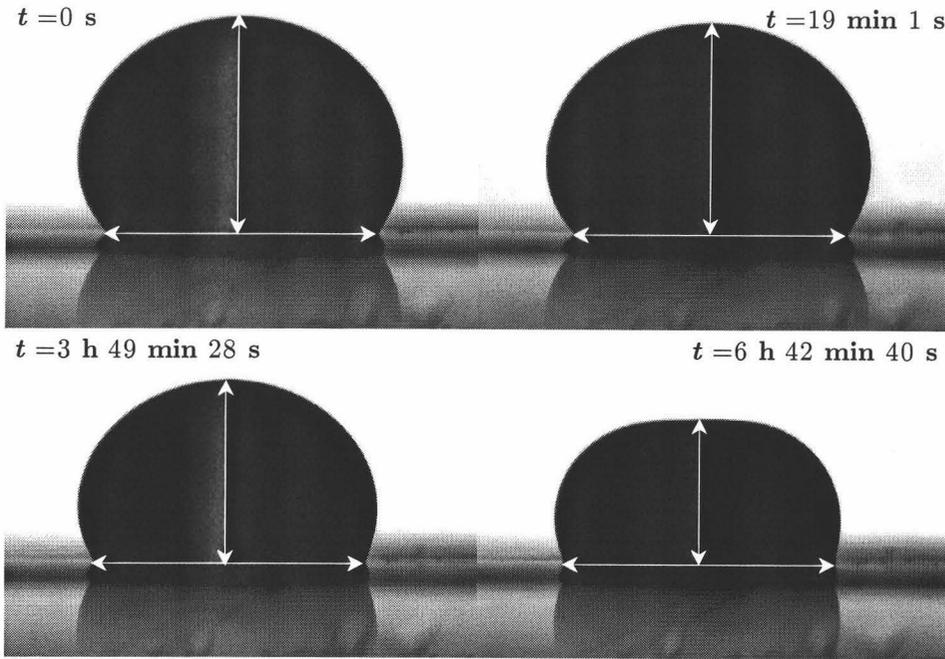


Figura 5.24: Evolución del perfil de una gota de emulsión de betún sobre teflón

mencionar el proyecto europeo OPTTEL [217, 219, 36, 218] ya finalizado [25] que agrupó a varios laboratorios de investigación de distintos países.

La rotura de una emulsión catiónica se puede provocar modificando el pH , al añadir una base o un tensioactivo aniónico (p.e. laurilsulfato sódico) con lo que se neutralizan las moléculas de tensioactivo adsorbidas sobre el betún. Esto da lugar a la desaparición de la barrera electrostática que protege a las gotas de emulsión de la floculación y coalescencia. Del mismo modo, el carbonato cálcico, la cal o el cemento pueden neutralizar el ácido residual de la emulsión provocando un aumento en el pH . La rotura por evaporación implica que las partículas de betún se aproximen por falta de medio dispersante hasta donde las interacciones atractivas de corto alcance comienzan a ser más intensas que las electrostáticas, aumentando también la acidez del medio (en el caso de los tensioactivos catiónicos). Este mecanismo podría explicar el fenómeno en condiciones de rotura muy lenta o a altas temperaturas pero no da explicación a la adhesión betún-árido. Otra posible explicación que sí da respuesta a la adhesión es la desorción de emulsionante del betún. Ésta se puede dar para equilibrar cierto déficit de tensioactivo libre en el seno de la emulsión o por la fuerte atracción electrostática que ejerce el árido. Con dicha desorción desaparece la coraza electrostática y estérica de las partículas de betún y se da la coalescencia

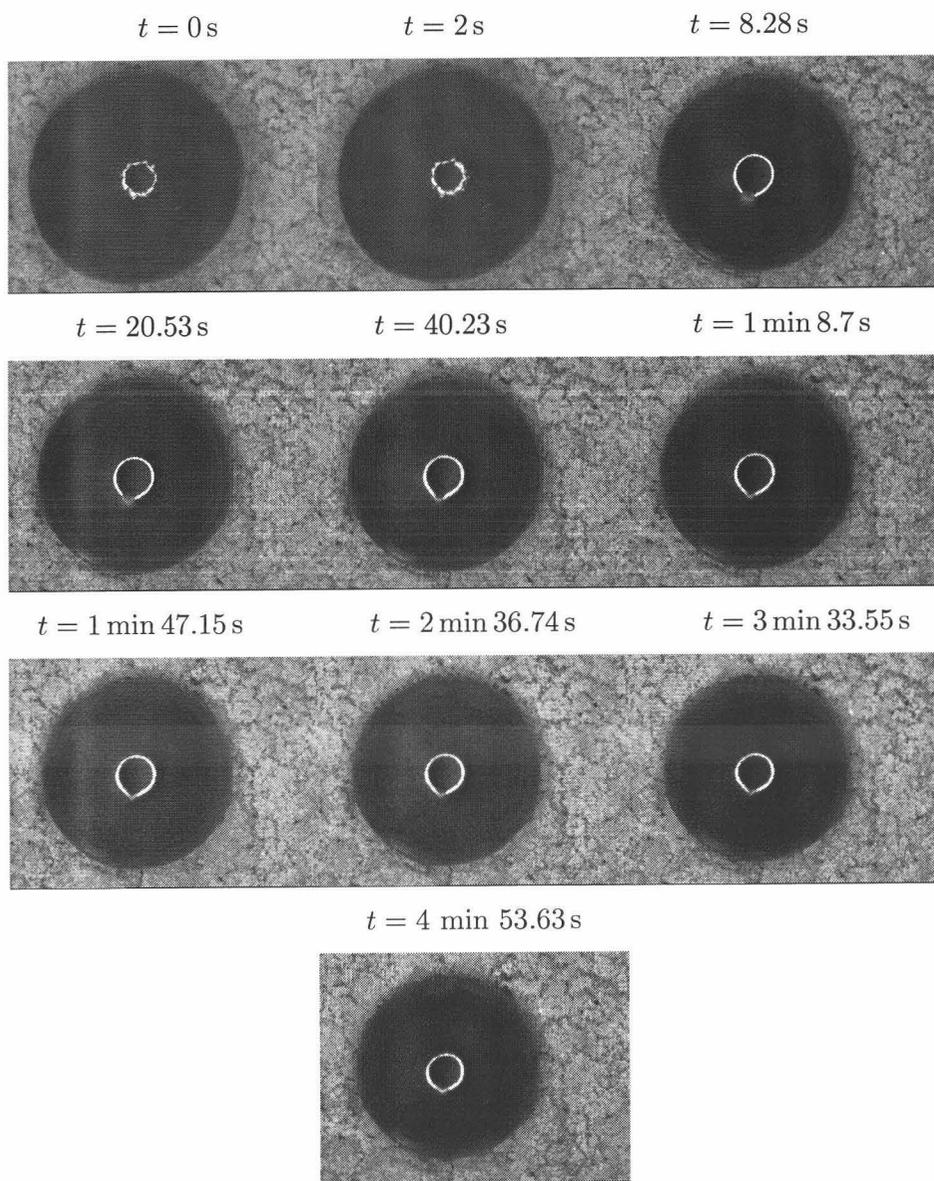


Figura 5.25: Evolución de una gota de emulsión ($V_0 = 5 \mu\text{l}$) sobre polvo mineral A1. Obsérvese cómo la zona del ápice no queda enfocada por el elevado ángulo de contacto y cómo disminuye el radio ecuatorial. Esto último debido a la rápida pérdida de fase acuosa por absorción. Debe notarse que la gota tuvo que ser suficientemente voluminosa para que se desprendiera de la punta de la micropipeta al posarla en el polvo

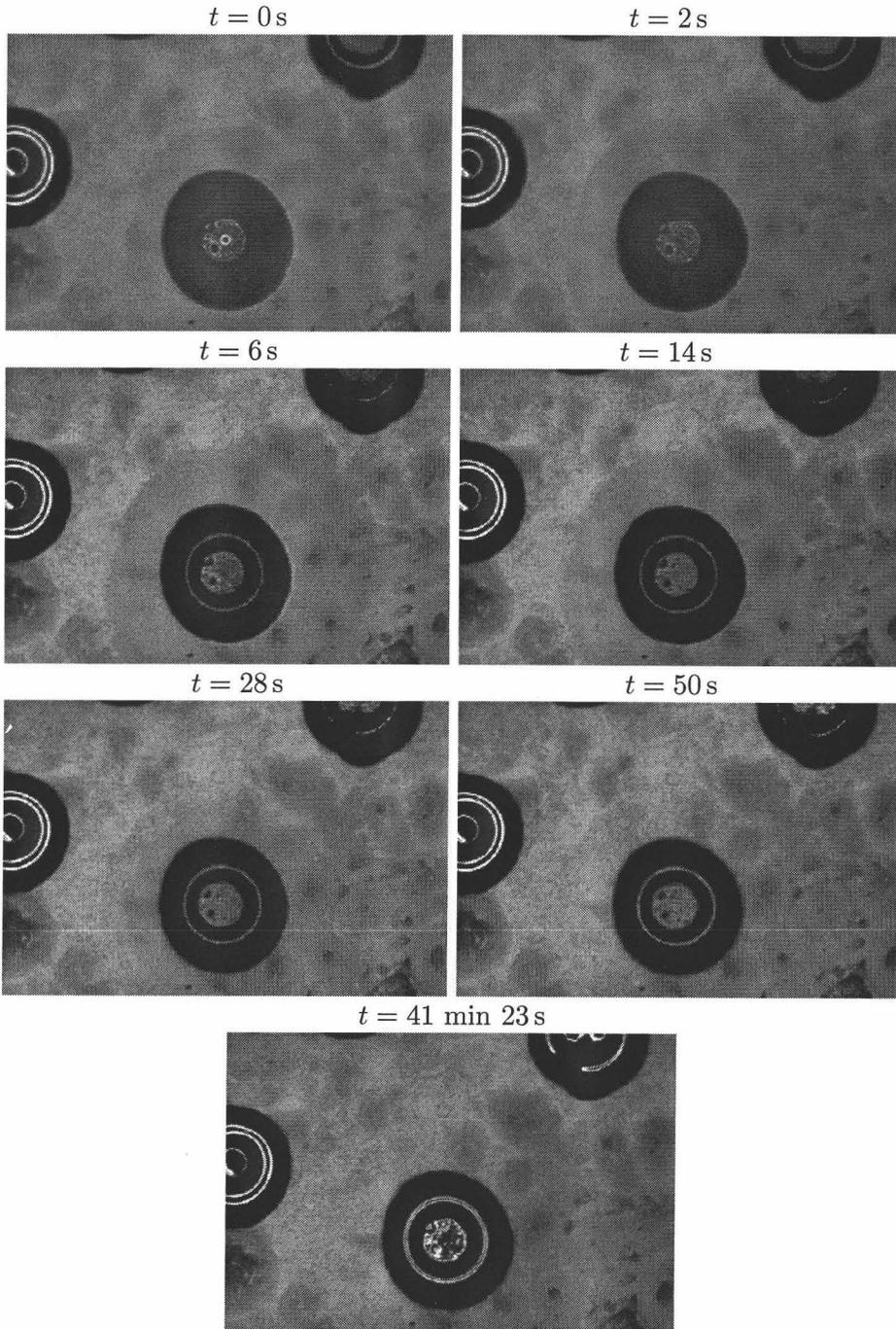


Figura 5.26: Pérdida de agua de la emulsión mientras se extiende una gota sobre una lámina de árido A1

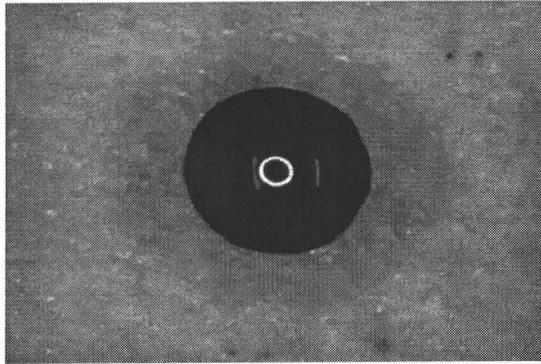


Figura 5.27: Mojado y extensión de una gota de emulsión bituminosa sobre árido A1. Nótese cómo el agua penetra y se extiende a través de la superficie del árido y a lo largo de la periferia de la línea de tres fases

con el consiguiente depósito (por sedimentación y adsorción) de la película bituminosa sobre el árido ya hidrofobizado por el emulsionante. Este modelo se basa en la ec. 5.7 que tiene validez en condiciones de equilibrio y de volumen constante.

La idea principal del modelo que se presenta en este trabajo, entiende la rotura como un fenómeno puramente cinético en vez de equilibrio ya que al intervenir dos interfaces sólido-líquido de distinta naturaleza (altamente hidrófila e hidrófoba) la separación de fases estará controlada por el ritmo de adsorción/desorción en cada interfaz. De esta forma la coalescencia que precede a la rotura no se debe a la pérdida de tensioactivo en el betún. El emulsionante tanto libre como asociado (micelas) se adsorbe sobre los áridos a un ritmo mucho mayor [155, 43, 28, 63] que la desorción desde el betún [214] por la enorme cantidad de emulsionante en fase acuosa utilizado en la fabricación de la emulsión (véanse las sec. 4.3.3 y 4.4.1. A continuación los contraiones que rodean las partículas de betún se neutralizan bien con los iones calcio de los áridos A2 o con los iones hidronios del ácido ortosilícico propio de los silicatos (árido A1), dejando completamente negativa la partícula de betún que por atracción electrostática se adsorberá sobre aquellos sitios libres del árido, ayudadas por el anclaje de las cola hidrófobas del emulsionante ya adsorbido. La concentración superficial de partículas obliga a que se aproximen floculando, formando grumos hasta que el agua se drena y la capa de tensioactivo se destruye fusionándose las partículas entre sí y esparciéndose sobre el árido. La adsorción sobre el árido puede llegar a neutralizar e invertir la carga de éste ralentizando así la rotura y permitiendo un mayor reparto de ligante sobre el mineral durante la mezcla.

- b) Rápida adsorción de las micelas de la disolución acuosa y formación de admicelas/hemimicelas sobre el árido. Acercamiento progresivo de las partículas de betún a la superficie del árido por la pérdida de fase acuosa: absorción y evaporación. En este acercamiento, los contraiones de la capa difusa de los glóbulos, reaccionan químicamente con los protones (árido A1) y los iones calcio (árido A2) en las cercanías del sólido tras la adsorción del emulsionante y la propia disociación superficial
- c) El betún aumenta en carga y en movilidad al desprenderse de parte de su doble capa, adsorbiéndose sobre el árido vía interacción electrostática en aquellas zonas libres de emulsionante (recuérdese la enorme área específica presente en el polvo mineral) o por interacción “hidrófoba” sobre aquellas otras hidrofobizadas. Con la disminución de fase dispersante, aumenta el *pH* y la salinidad del medio. Si se forman micelas superficiales, la carga del árido se invierte y se ralentiza el proceso
- d) La inevitable proximidad de partículas de betún sobre el árido da lugar a la floculación, formándose una delgada película de tensioactivo que rodea los grumos de betún. Tras el drenaje del agua, se rompe dicha película divisora y coalescen las gotas de betún: separación de fases
- e) Adhesión de betún sobre árido completamente hidrofobizado, desplazando el agua
- f) Fraguado donde, tras la completa evaporación, se forma una capa de ligante que puede presentar algunos huecos llenos de agua según la rapidez en la rotura.



Apéndice A

Geometría diferencial

En cualquier fenómeno capilar [104], en las interacciones entre cuerpos extensos (véase la aproximación de Derjaguin en la sec. F.7) como en la asociación coloidal (véase la sec. 2.2.4) queda patente el papel de la geometría, íntimamente ligada al estado de mínima energía del sistema. Pero la tridimensionalidad de las superficies capilares como la complejidad de las asociaciones micelares obliga a manejar conceptos y herramientas geométricas que van más allá de la simple Geometría plana. De ahí la necesidad de un apéndice dedicado a la Geometría diferencial que ayude a entender los conceptos que aparecen en las relaciones y ecuaciones teóricas así como la deducción de éstas.

La Geometría diferencial es la rama de las Matemáticas que estudia, aplicando métodos del análisis infinitesimal, imágenes geométricas, curvas y superficies. Un rasgo característico de la Geometría diferencial es que se ocupa ante todo de las propiedades *locales* de las curvas y superficies. La Geometría diferencial surgió y se desarrolló estrechamente ligada al Análisis que, a su vez, nació a partir de problemas geométricos. Muchos conceptos geométricos precedieron a los respectivos conceptos del Análisis. Por ejemplo, el concepto de tangente precedió al de derivada y los conceptos de área y volumen, al de integral. Para el estudio de curvas y superficies, la Geometría diferencial utiliza los métodos del cálculo diferencial, considerando a las funciones y sus derivadas continuas hasta el orden necesario. Al tratar sistemas físicos se asegura la continuidad y derivabilidad necesarias al no existir puntos singulares (superficies regulares).

A.1 Curvatura de una superficie

Las figuras geométricas poseen *propiedades dependientes del sistema* de referencia (como la pendiente de la tangente o los puntos máximo y mínimo, etc...) y *propiedades invariantes* (como los puntos de inflexión, los vértices de la curva, la curvatura, etc...). Por otra parte se distinguen las propiedades *locales*, referentes a partes infinitesimales de la curva o de la superficie (curvatura, elemento infinitesimal de línea o de superficie) de las *totales* (número de vértices, longitud, área) [162].

Una superficie es una aplicación del tipo $\vec{r} : D \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^3$. es decir,

$$\begin{aligned}\vec{r}(q_1, q_2) &= (x(q_1, q_2), y(q_1, q_2), z(q_1, q_2)) \\ &= x(q_1, q_2)\hat{e}_x + y(q_1, q_2)\hat{e}_y + z(q_1, q_2)\hat{e}_z\end{aligned}$$

con $(q_1, q_2) \in D$ y donde los parámetros q_1 y q_2 reciben el nombre de *coordenadas curvilíneas* de la superficie. Se denomina ecuación explícita de la superficie aquella en que los parámetros q_i son las variables (x, y) obteniéndose $z = f(x, y)$ (superficie de Monge). Una relación entre las variables x, y, z de la forma $F(x, y, z) = 0 = z - f(x, y)$ recibe el nombre de ecuación implícita de la superficie. Para representar una superficie se pueden realizar tantos cambios de parámetros como sean necesarios para que en los nuevos parámetros las ecuaciones paramétricas sean más sencillas. La elección de un buen sistema de coordenadas curvilíneas que parametricen una superficie es esencial en determinadas parcelas de la Física. En la mayoría de los casos los cálculos se facilitan utilizando coordenadas esféricas al trabajar con superficies esféricas, coordenadas cilíndricas si la superficie es de revolución y coordenadas polares o cartesianas si la superficie es un plano.

Una base vectorial de una superficie estará formada por dos vectores tangentes en cualquier punto de aquélla:

$$\vec{\tau}_i \equiv \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_i} \quad i = 1, 2 \quad (\text{A.1})$$

Si se pretende darle condición de espacio métrico a la superficie, la operación de *producto escalar* se definirá mediante el tensor métrico g_{ij} :

$$d\vec{r} \cdot d\vec{r} (= ds^2) = \sum_{i,j=1,2} g_{ij} dq_i dq_j = (d\vec{r})^t \circ \overleftarrow{g} \circ d\vec{r} \quad (\text{A.2})$$

donde \circ representa el producto matricial. Por condición de diferencial se deduce:

$$d\vec{r} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_2} dq_2$$

luego el tensor métrico será: $g_{ij} = \vec{\tau}_i \cdot \vec{\tau}_j$. Con el producto escalar se puede definir la norma de un vector y con ésta los vectores unitarios o versores: $\hat{\tau}_i \equiv \frac{1}{\sqrt{g_{ii}}} \vec{\tau}_i$.

Un vector normal a la superficie en un punto vendrá dado por el producto vectorial entre los vectores $\vec{\tau}_i$:

$$\begin{aligned} \vec{N} &\equiv \vec{\tau}_1 \times \vec{\tau}_2 = \frac{\partial(x, y)}{\partial(q_1, q_2)} \left[\hat{e}_z + \frac{\partial(y, z)}{\partial(x, y)} \hat{e}_x + \frac{\partial(z, x)}{\partial(x, y)} \hat{e}_y \right] \\ &= \frac{\partial(x, y)}{\partial(q_1, q_2)} \left[\hat{e}_z - \frac{\partial f}{\partial x} \hat{e}_x - \frac{\partial f}{\partial y} \hat{e}_y \right] \\ &= \frac{\partial(x, y)}{\partial(q_1, q_2)} \nabla F \end{aligned} \tag{A.3}$$

donde se ha hecho uso de jacobianos:

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(q_1, q_2)} = \frac{\partial x}{\partial q_1} \frac{\partial y}{\partial q_2} - \frac{\partial x}{\partial q_2} \frac{\partial y}{\partial q_1}$$

A su vez la expresión A.3 da interpretación geométrica al operador gradiente de una función definida en \mathbb{R}^3 . Utilizando álgebra vectorial* se puede hallar el módulo del vector normal:

$$\begin{aligned} |\vec{N}| &= \sqrt{(\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_1)(\vec{\tau}_2 \cdot \vec{\tau}_2) - (\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_2)^2} \\ &= \sqrt{g_{11}g_{22} - g_{12}^2} \\ &= \frac{\partial(x, y)}{\partial(q_1, q_2)} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2} \end{aligned} \tag{A.4}$$

para llegar al versor correspondiente:

$$\hat{N} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2}} \left[\hat{e}_z - \frac{\partial f}{\partial x} \hat{e}_x - \frac{\partial f}{\partial y} \hat{e}_y \right] \tag{A.5}$$

y definir el ángulo ϕ formado por \hat{e}_z y \hat{N} :

$$\cos \phi = \hat{N} \cdot \hat{e}_z = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2}} \tag{A.6}$$

* $(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{c} \times \vec{d}) = (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{d}) - (\vec{a} \cdot \vec{d})(\vec{b} \cdot \vec{c})$

Con el versor normal definido se llega a la conclusión de que los vectores $\{\hat{\tau}_1, \hat{\tau}_2, \hat{N}\}$ forman una base en el espacio \mathbb{R}^3 al cumplir la siguiente relación de cierre:

$$\overleftrightarrow{I} = \hat{\tau}_1 \hat{\tau}_1 + \hat{\tau}_2 \hat{\tau}_2 + \hat{N} \hat{N}$$

donde los productos indicados son productos diádicos entre vectores, e \overleftrightarrow{I} es el tensor identidad. Si además se cumpliera:

$$\hat{\tau}_j = \varepsilon_{ij3} \hat{N} \times \hat{\tau}_i$$

con ε_{ij3} como el tensor de Levi-Civita, se trataría de una base ortogonal.

Si la superficie definida por la ecuación $\vec{r}(q_1, q_2)$, $(q_1, q_2) \in D$ está acotada, se define el vector elemento de superficie como:

$$d\vec{A} \equiv \vec{N}(q_1, q_2) dq_1 dq_2 = \frac{\partial(x, y)}{\partial(q_1, q_2)} \nabla F dq_1 dq_2 = \nabla F dx dy \quad (\text{A.7})$$

siendo el área de dicha superficie:

$$\begin{aligned} A &= \int \int_D |d\vec{A}| = \int \int_D \sqrt{g_{11}g_{22} - g_{12}^2} dq_1 dq_2 \\ &= \int \int_D \left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(q_1, q_2)} \right| \sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2} dq_1 dq_2 \\ &= \int dy \int dx \sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

donde se ha utilizado el módulo del vector normal A.4. Por otro lado el volumen que encierra dicha superficie será:

$$\begin{aligned} V &= \int \int \int_D dq_1 dq_2 dq_3 \\ &= \int dz \int dy \int dx \left| \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(q_1, q_2, q_3)} \right| \\ &= \frac{1}{3} \int \int \int_D \nabla \cdot \vec{r} dV = \frac{1}{3} \int \int_D \vec{r} \cdot d\vec{A} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Finalmente, a partir del producto escalar entre el vector normal y el vector elemento de línea se define un nuevo tensor h_{ij} que lleva embebida la información de la métrica [212]:

$$d\hat{N} \cdot d\vec{r} = - \sum_{i,j=1,2} h_{ij} dq_i dq_j = - (d\vec{r})^t \circ \overleftrightarrow{h} \circ d\vec{r} \quad (\text{A.10})$$

donde por condición de diferencial:

$$d\hat{N} = \frac{\partial \hat{N}}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial \hat{N}}{\partial q_2} dq_2$$

el tensor \overleftrightarrow{h} será: $h_{ij} = -\vec{\tau}_i \cdot \frac{\partial \hat{N}}{\partial q_j} = -\frac{\partial \vec{\tau}_i}{\partial q_j} \cdot \hat{N}$ ya que $\vec{\tau}_i \cdot \hat{N} = 0$.

A.1.1 Curvatura de una curva y curvatura normal

El vector curvatura \vec{K} de una curva espacial C (parametrizada por s) viene dado por:

$$\vec{K}(s) \equiv \frac{d\vec{\tau}}{ds}$$

donde $\vec{\tau} \equiv \frac{d\vec{r}}{ds}$ es el vector tangente de C y s la longitud de arco. Si α es el ángulo que forma $\vec{\tau}$ con una dirección de referencia dada entonces el vector curvatura se expresará como:

$$\vec{K}(s) = \frac{d\alpha}{ds} \hat{n}$$

donde $\hat{n} \equiv \frac{d\vec{\tau}}{d\alpha}$ es el versor normal principal de la curva C en el punto s . La curvatura de C en el punto s es $\vec{K} \cdot \hat{n}$ y a su vez la inversa del radio de curvatura según la definición de radián:

$$\kappa(s) = \frac{d\alpha}{ds} = \frac{1}{r(s)} \tag{A.11}$$

La interpretación geométrica de la curvatura se basa en A.11 pero esto se puede deducir generalizando al caso de una curva definida sobre una superficie. A partir de la fig. A.1 se deduce:

$$\begin{cases} \Delta x = 2r_1 \sin \frac{\Delta\alpha}{2} \\ |\Delta\hat{\tau}| = 2 \sin \frac{\Delta\alpha}{2} \end{cases} \Rightarrow \frac{|\Delta\hat{\tau}|}{\Delta x} = \frac{1}{r_1}$$

y haciendo el paso al límite:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta\alpha \rightarrow 0} \frac{|\Delta\hat{\tau}|}{|\Delta\alpha|} &= 1 = \left| \left(\frac{\partial \hat{\tau}}{\partial \alpha} \right)_y \right| = |\hat{n}| \\ \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{|\Delta\hat{\tau}|}{|\Delta x|} &= \left| \frac{1}{r_1} \right| = \left| \left(\frac{\partial \hat{\tau}}{\partial x} \right)_y \right| = |\vec{K}_1| \\ \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta\alpha}{\Delta x} &= \frac{1}{r_1} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_y = \vec{K}_1 \cdot \hat{n} \end{aligned}$$

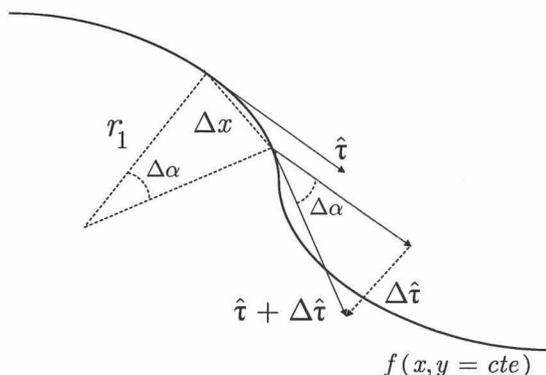


Figura A.1: Interpretación geométrica de la curvatura

Para estimar la curvatura local de una curva *plana*, basta con trazar una circunferencia coplanaria, tangente al punto P y de igual concavidad/convexidad (derivada segunda) llamada *circunferencia osculadora* de manera que el radio de ésta será la inversa de la curvatura y el centro de curvatura correspondería al centro de la circunferencia. Como se observa en la fig. A.2, conforme se acerca al vértice, la circunferencia posee menor radio y mayor curvatura ya que el pando es más pronunciado. El valor de la curvatura de una curva da idea de la rapidez con que varía la dirección de la tangente respecto de la longitud de arco. La curvatura de una curva es, por definición, no negativa. Pero para las curvas planas resulta conveniente en muchos casos asignar a la curvatura un signo considerándola en unos casos positiva y en otros negativa, según el criterio de concavidad/convexidad tomado. Así normalmente se elige el siguiente criterio: *la curvatura será negativa en un punto de una curva si el correspondiente vector tangente deja a su izquierda, el centro de curvatura.*

Si la curva C se encuentra sobre una superficie, el vector \vec{K} se puede expresar en función de la base que forman el versor normal de la superficie \hat{N} y uno de los versores tangente a la misma $\hat{N} \times \hat{\tau}$:

$$\vec{K} = \kappa_n \hat{N} + \kappa_g \hat{N} \times \hat{\tau} \quad (\text{A.12})$$

donde las componentes se denominan curvatura normal y curvatura geodésica. La *curvatura geodésica* de una curva sobre una superficie en un punto P , es la curvatura de la curva proyectada sobre el plano tangente a la superficie en P . Mientras que la *curvatura normal* se define como:

$$\kappa_n = \vec{K} \cdot \hat{N} \quad (\text{A.13})$$

para un punto P de una superficie en una dirección dada (una curva dada sobre la superficie). Si φ es el ángulo que forman el versor normal a la

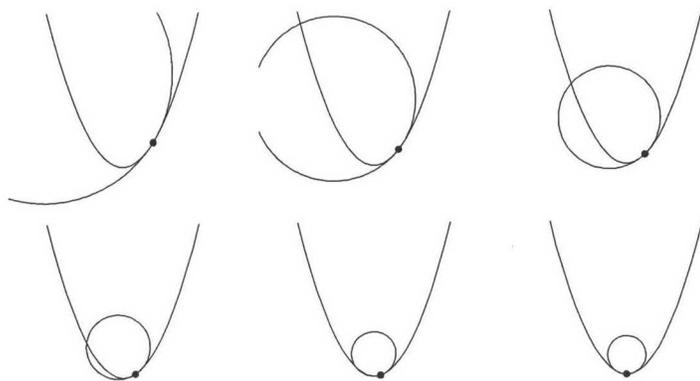


Figura A.2: Circunferencia osculadora

superficie y el versor normal principal de la curva en dicho punto entonces:

$$\kappa_n = \kappa \hat{n} \cdot \hat{N} = \kappa \cos \varphi \tag{A.14}$$

cuya inversa es el *radio de curvatura normal* en el punto.

Sean la superficie S , P un punto de S y \hat{N} el vector normal unitario a S en el punto P . Considérese el haz de planos cuyo eje es la recta normal a la superficie en P . La intersección de cada plano del haz con la superficie define una curva plana denominada *sección normal* a la superficie en P . Entonces la curvatura normal en una cierta dirección coincide con la curvatura de la sección normal en esa dirección. Por otra parte, sea una curva cualquiera sobre la superficie que sea tangente a la misma dirección que la sección normal en P . Entonces el centro de curvatura de dicha curva será la proyección sobre la normal principal de la curva del centro de curvatura de la sección normal en P :

$$R = R_n \cos \varphi \tag{A.15}$$

este resultado es el *teorema de Meusnier* [162].

La curvatura normal se puede expresar en función de los tensores \overleftrightarrow{g} y \overleftrightarrow{h} como sigue:

$$\kappa_n = -\frac{d\hat{N}}{ds} \cdot \vec{\tau} = -\frac{d\hat{N}}{ds} \cdot \frac{d\vec{r}}{ds} = -\frac{d\hat{N} \cdot d\vec{r}}{d\vec{r} \cdot d\vec{r}} = \frac{\sum_{i,j=1,2} h_{ij} dq_i dq_j}{\sum_{i,j=1,2} g_{ij} dq_i dq_j}$$

ya que $\vec{\tau} \cdot \hat{N} = 0$. En forma tensorial, para una dirección dada \hat{a} sobre la superficie, entonces κ_n es:

$$\kappa_n = \hat{a}^t \circ \overleftrightarrow{h} \circ \hat{a}$$

A.1.2 Tensor de curvatura

Se define el *tensor de curvatura* o también denominado *operador de forma* como:

$$\overleftrightarrow{K} \equiv -\nabla \widehat{N} \quad (\text{A.16})$$

cuyas componentes cartesianas son a partir de A.5:

$$K_{ij} = \frac{1}{|\nabla F|^3} \left\{ |\nabla F|^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{\partial f}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) \right\} \delta_{i3} \delta_{j3}$$

resultando un tensor simétrico de segundo orden.

Según la definición A.16, por condición de diferencial de un vector:

$$d\widehat{N} = -\overleftrightarrow{K} \circ d\vec{r} \quad (\text{A.17})$$

y teniendo en cuenta la relación A.10, se deduce:

$$\overleftrightarrow{K} = \overleftrightarrow{h}$$

con lo que:

$$\kappa_n = \widehat{a}^t \circ \overleftrightarrow{K} \circ \widehat{a} \quad (\text{A.18})$$

El tensor de curvatura representa una transformación sobre cualquier vector tangente a la superficie: $\overleftrightarrow{K} \circ \widehat{a}_i = \overrightarrow{b}_i$ tal que el producto $\widehat{a}_i^t \circ \overrightarrow{b}_i$ coincide con la curvatura normal en la dirección de dicho vector.

La ecuación característica del tensor de curvatura, expresada en función de los invariantes del tensor, es:

$$\begin{aligned} \Lambda(\lambda) &= \left| \overleftrightarrow{K} - \lambda \overleftrightarrow{I} \right| \\ &= \left| \overleftrightarrow{K} \right| - \frac{1}{2} \lambda \left((\text{tr} \overleftrightarrow{K})^2 - \text{tr} (\overleftrightarrow{K} \cdot \overleftrightarrow{K}) \right) + \lambda^2 \text{tr} \overleftrightarrow{K} - \lambda^3 \end{aligned}$$

que queda simplificada ya que el tensor de curvatura se puede expresar como un tensor bidimensional al elegir el sistema de coordenadas asociado a la superficie:

$$K_{i3} = K_{3i} = 0 \Rightarrow \left| \overleftrightarrow{K} \right| = 0$$

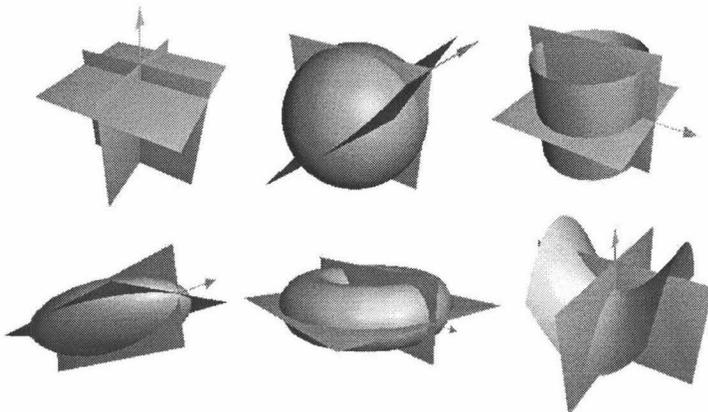


Figura A.3: Planos principales y versores normales de conocidas superficies: plano, esfera, cilindro, elipsoide, toroide y silla de montar (de izq. a dcha.)

Luego el primer invariante es nulo, mientras que los otros invariantes son la *curvatura media*:

$$\begin{aligned}
 H &\equiv \frac{1}{2} \text{tr} \overleftarrow{K} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{\left[1 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2\right] \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + \left[1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2\right] \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}}{\left[1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{A.19})
 \end{aligned}$$

y la *curvatura gaussiana*:

$$K \equiv \frac{1}{2} \left[\left(\text{tr} \overleftarrow{K}\right)^2 - \text{tr} \left(\overleftarrow{K} \cdot \overleftarrow{K}\right) \right] = \frac{\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2\right]^2} \quad (\text{A.20})$$

con los que se reescribe la ecuación característica de la siguiente forma:

$$\Lambda(\lambda) = -\lambda(\lambda^2 - 2H\lambda + K)$$

Los autovalores no nulos del tensor de curvatura, κ_1 y κ_2 , corresponderán a las curvaturas normales principales, estarán asociados a dos versores ortogonales entre sí que indicarán las direcciones principales de curvatura y que junto con el versor normal definirán los planos principales de curvatura (véase fig. A.3). Esto se deduce de la *fórmula de Rodrigues* [162] para

direcciones de curvatura principales:

$$d\widehat{N} = -\kappa_i d\vec{r} \quad i = 1, 2$$

que resulta ser el caso $K_{ij} = \kappa_i \delta_{ij}$ ($i, j = 1, 2$) de A.17. Los valores κ_1 y κ_2 serán los valores máximo y mínimo de la curvatura normal tal y como se explica a continuación. Si en la forma cuadrática A.18 se toma $\vec{a} = (1, \alpha)$:

$$k_n^{(1,\alpha)} = \frac{h_{11} + 2h_{12}\alpha + h_{22}\alpha^2}{g_{11} + 2g_{12}\alpha + g_{22}\alpha^2}$$

y se busca el valor de α que hace extrema la curvatura normal asociada a la dirección \vec{a} entonces:

$$\left. \frac{dk_n^{(1,\alpha)}}{d\alpha} \right|_{\alpha_0} = 0 \Rightarrow k_n^{(1,0)} = \frac{h_{11}}{g_{11}} = \kappa_1$$

y de idéntica forma para $\vec{a} = (\alpha, 1)$:

$$k_n^{(0,1)} = \frac{h_{22}}{g_{22}} = \kappa_2$$

Utilizando las curvaturas principales y las definiciones de curvatura media y gaussiana A.19–A.20, se deduce que:

$$2H = \kappa_1 + \kappa_2 \quad (\text{A.21a})$$

$$K = \kappa_1 \kappa_2 \quad (\text{A.21b})$$

es decir, H es la media aritmética de las curvaturas principales y $K^{\frac{1}{2}}$ es la media geométrica*. Por lo que H y K serán linealmente independientes siempre que $\kappa_1 \neq \kappa_2$ †:

$$\kappa_{1,2} = H \pm \sqrt{H^2 - K}$$

Por último por las propiedades de medias, siempre se cumplirá la desigualdad $K^{\frac{1}{2}} \leq H$, que forzará a que las curvaturas principales sean reales.

*Igualmente se podría haber definido como $\sqrt{\frac{1}{2} \left[(\text{tr } \overleftrightarrow{K})^2 - \text{tr } \overleftrightarrow{K} \cdot \overleftrightarrow{K} \right]}$

† $\left| \frac{\partial(H,K)}{\partial(\kappa_1, \kappa_2)} \right| = |\kappa_1 - \kappa_2|$

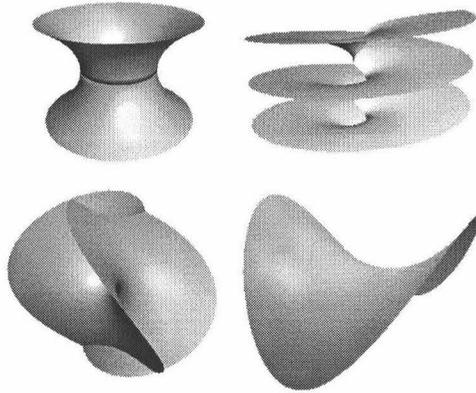


Figura A.4: Superficies mínimas

A.1.3 Interpretación de las curvatura media y gaussiana

Existe un tipo fascinante de superficies tales que $H = 0$, denominadas *superficies mínimas* al ser la solución del problema variacional que consiste en encontrar la superficie de *menor* área definida entre una serie de curvas dadas. Una superficie mínima es la silla de montar (véase fig. A.4) y un ejemplo real de este problema es la forma que adopta una película jabonosa entre dos anillos paralelos coaxiales [137], resultando como curva generatriz una *catenaria*[‡] y siendo por tanto la superficie-solución un catenoide.

La curvatura media se interpreta vectorialmente mediante la expresión:

$$\vec{\tau}_2 \times \frac{\partial \hat{N}}{\partial q_1} + \frac{\partial \hat{N}}{\partial q_2} \times \vec{\tau}_1 = 2H \hat{N}$$

aunque existen otras muchas interpretaciones geométricas. Así la curvatura media de una superficie cerrada en un punto se puede expresar como:

$$2H = \frac{dA}{dV} = \frac{d \ln A}{dl} \tag{A.22}$$

donde dA representa el incremento infinitesimal de área obtenida por un aumento de volumen dV o de longitud dl en la dirección normal asociada al punto (véase la fig. A.5).

Demo A partir de una superficie moderadamente curva de radios principales R_1 y R_2 , y área:

$$A \simeq R_1 \phi_1 R_2 \phi_2$$

[‡]Aquella curva que forma un cable pesado y de densidad uniforme cuando se cuelga por sus extremos y que coincide con el coseno hiperbólico

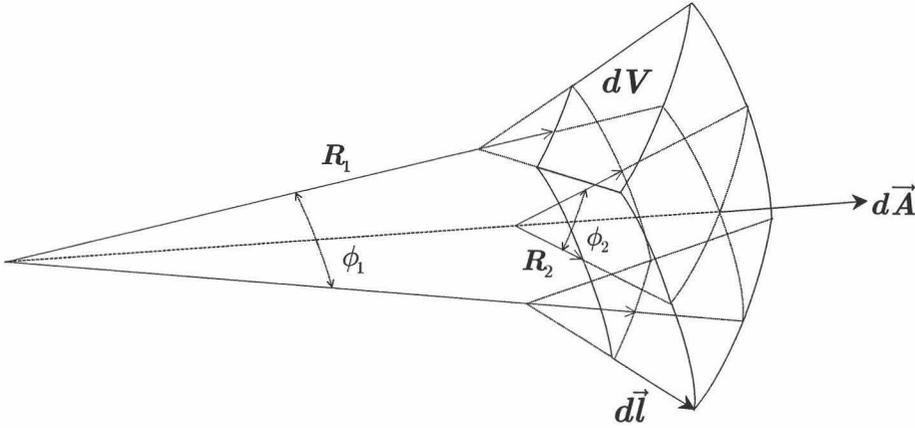


Figura A.5: Relación entre volumen, área y curvatura media

es posible generar otra superficie curva sustentado los mismos ángulos pero aumentando en Δl los radios principales. Los aumentos correspondientes de área y volumen serán:

$$\begin{aligned} \Delta A &= (R_1 + R_2) \phi_1 \phi_2 \Delta l + \phi_1 \phi_2 (\Delta l)^2 \\ \Delta V &= (A + \Delta A) (l + \Delta l) - Al = A\Delta l + \Delta A l + \Delta A \Delta l \end{aligned}$$

donde l es una distancia de referencia con respecto de A . Aplicando el paso al límite en Δl y l y la regla de la cadena:

$$\left\{ \begin{aligned} \lim_{\Delta l \rightarrow 0} \frac{\Delta A}{\Delta l} &= (R_1 + R_2) \phi_1 \phi_2 = 2HA \Rightarrow \frac{dA}{dl} = 2HA \\ \lim_{l, \Delta l \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta l} &= A \Rightarrow \frac{dV}{dl} = A \end{aligned} \right. \Rightarrow \frac{dV}{dA} = \frac{1}{2H}$$

Al resultado A.22 también se llega mediante el Teorema de Gauss aplicado a \hat{N} :

$$\int_V \nabla \cdot \hat{N} dV = -A \Rightarrow \int_V 2H dV = A$$

donde el signo menos se refiere a la forma de recorrer la superficie en la integración. La relación A.22 se corrobora para una superficie esférica y cilíndrica según la tabla A.1 y la fig. A.6. El caso particular $\kappa_2 = 0$, $dV = \delta(z) dA'$ y $dA = \delta(z) dl$ corresponderá a la situación de dos dimensiones donde la curvatura de una curva cerrada en un punto determinado vendrá expresada por:

$$\kappa = \frac{dl}{dA'} \tag{A.23}$$

	Esfera	Cilindro
V	$\frac{4}{3}\pi R^3$	$\pi R^2 h$
A	$4\pi R^2$	$2\pi R h$
H	$\frac{1}{R}$	$\frac{1}{2R}$

Tabla A.1: Relación entre el volumen, el área y la curvatura media de dos superficies de revolución representativas

con dl representando el incremento infinitesimal de longitud de arco debido a un aumento de área, dA' , en la dirección del vector normal propio de la curva en el punto.

Otra interpretación deriva de la expresión A.19 donde utilizando el tensor identidad superficial $\overleftarrow{I}_S = \overleftarrow{I} - \hat{N}\hat{N}$ junto con el operador diferencial superficial $\nabla_S \equiv \hat{\tau}_1 \partial_{q_1} + \hat{\tau}_2 \partial_{q_2} = \overleftarrow{I}_S \cdot \nabla = \nabla - \hat{N}(\hat{N} \cdot \nabla)$ se deduce:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla \cdot \hat{N} = -\frac{1}{2} \nabla_S \cdot \hat{N} - \frac{1}{2} \hat{N} \cdot (\hat{N} \cdot \nabla) \hat{N}$$

y como por análisis vectorial se conoce que:

$$\hat{N} \cdot (\hat{N} \cdot \nabla) \hat{N} = \frac{1}{2} \hat{N} \cdot \nabla (\hat{N} \cdot \hat{N}) = \frac{1}{2} \hat{N} \cdot \nabla (1) = 0$$

entonces la curvatura media es la divergencia superficial del versor normal de la superficie (salvo un factor $-1/2$):

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_S \cdot \hat{N} \tag{A.24}$$

Este último resultado se utiliza en el *Teorema de Gauss bidimensional*:

$$\int_A \nabla_S \cdot \vec{f} dA = \oint_C \vec{f} \cdot \hat{N} \times d\vec{r} + \int_A (\vec{f} \cdot \hat{N}) 2H dA \tag{A.25}$$

donde la integral de línea se evalúa en el sentido de las agujas del reloj. La consecuencia más directa es particularizar para $\vec{f} = \overrightarrow{cte}$:

$$\int_A 2H \hat{N} dA = \oint_C d\vec{r} \times \hat{N} \tag{A.26}$$

Si \vec{f} está definido sobre la superficie o la superficie es *mínima*:

$$\begin{aligned} \int_A \nabla_S \cdot \vec{f} dA &= \oint_C \vec{f} \cdot \hat{N} \times d\vec{r} = \oint_C \hat{N} \cdot (d\vec{r} \times \vec{f}) \\ &= \oint_C (\vec{f} \cdot \hat{\tau}_2 dq_1 - \vec{f} \cdot \hat{\tau}_1 dq_2) \end{aligned}$$

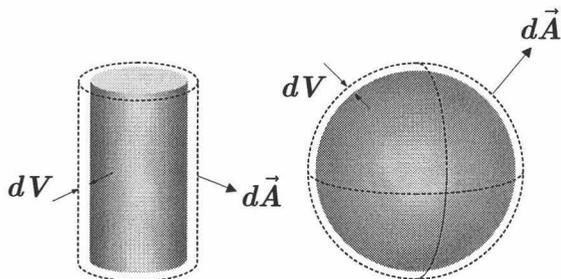


Figura A.6: Variaciones de volumen y área producidas por un desplazamiento radial en un cilindro y una esfera

y si $\vec{f} = \vec{r}_S$, el vector de posición definido sobre la superficie, el área vendrá dada por:

$$A = \frac{1}{2} \oint_C (ydx - xdy) = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} r^2 d\varphi = \pi \langle r^2 \rangle \quad (\text{A.27})$$

La *curvatura gaussiana* tiene la siguiente interpretación:

$$\frac{\partial \hat{N}}{\partial q_1} \times \frac{\partial \hat{N}}{\partial q_2} = K \hat{N}$$

como factor de proporcionalidad entre el versor normal y sus derivadas parciales, que puede reescribirse como:

$$K = \frac{\sqrt{h_{11}h_{22} - h_{12}^2}}{\sqrt{g_{11}g_{22} - g_{12}^2}}$$

y que da información de la naturaleza intrínseca de la superficie (su topología) mientras que la curvatura media informa sobre su geometría.

A.1.4 Teorema de Euler

Sea la superficie $\vec{r}(q_1, q_2)$ y un punto P de ella en el cual las curvaturas principales son κ_1 y κ_2 . La curvatura normal en P , en una dirección que forma un ángulo α con la dirección principal de curvatura en la que la curvatura principal es κ_1 , verifica:

$$\kappa_n = \kappa_1 \cos^2 \alpha + \kappa_2 \sin^2 \alpha \quad (\text{A.28})$$

Una consecuencia directa de este teorema es que en un punto de una superficie, la suma de las curvaturas normales según dos direcciones ortogonales es constante, siendo dicha constante el doble de la curvatura media:

$$\kappa_{n_1} + \kappa_{n_2} = \kappa_1 + \kappa_2 = 2H \quad (\text{A.29})$$

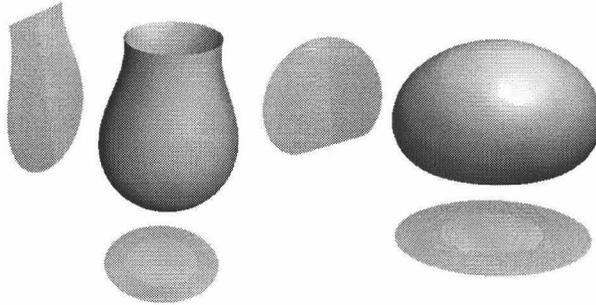
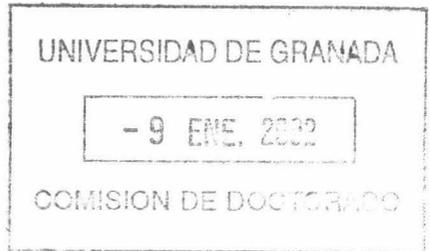


Figura A.7: Superficies de revolución

El teorema de Euler A.28 sirve para darle una nueva interpretación a la curvatura media, como promedio a lo largo de todas las direcciones que pasan por P de la curvatura normal:

$$\frac{1}{\pi} \int_0^\pi \kappa_n d\alpha = \langle \kappa_n \rangle = H$$



A.2 Superficies de revolución

Se denomina superficie de revolución a la superficie generada por una curva plana* que gira alrededor de una recta denominada eje de revolución, por ello también se las conoce como superficies de simetría axial o azimutal. Cada punto de la curva describe una circunferencia situada en un plano perpendicular al eje, circunferencia que recibe el nombre de *paralelo*. Las curvas que resultan de la intersección entre la superficie y los planos que contengan al eje reciben el nombre de *meridianos*.

En Física de Fluidos es común encontrarse con formas líquidas que guardan simetrías. Así muchas interfaces son superficies de revolución (véase fig. A.7), simplificando su análisis al reducirse a un problema de curvas planas ya que la ecuación de la superficie $z = f(r, \varphi)$ $r \in [r_1, r_2]$ es igual a la ecuación de la curva generatriz $\forall \varphi$:

$$\begin{aligned} \vec{r} &= r(s) \cos(\varphi) \hat{e}_x + r(s) \sin(\varphi) \hat{e}_y + z(s) \hat{e}_z \\ &= r \hat{e}_r + f(r) \hat{e}_z \end{aligned}$$

El área de la superficie (ec. A.8) y el volumen (ec. A.9) que ésta encierra

*Se dice que una curva es plana cuando su torsión es nula [162]

serán:

$$A = \int_{r_1}^{r_2} 2\pi r dr \sqrt{1 + \dot{f}^2} \quad (\text{A.30a})$$

$$V = \int_{f(r_1)}^{f(r_2)} \pi r^2 dz \quad (\text{A.30b})$$

donde $\dot{f} \equiv \frac{df}{dr}$, mientras que el ángulo que forma la tangente en un punto cualquiera con el eje de revolución vendrá dado por (ec. A.6):

$$\phi = \arccos \frac{1}{\sqrt{1 + \dot{f}^2}} \quad (\text{A.31})$$

Dado que el plano meridiano corta la superficie en ángulo recto (es decir, el ángulo que forman los versores normales a cada superficie es $\pi/2$), entonces la curvatura normal de la superficie en la dirección del meridiano es igual a la curvatura del meridiano (ec. A.14):

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= \frac{d\phi}{ds} = \frac{1}{\frac{dr}{ds}} \frac{d^2z}{ds^2} = -\frac{1}{\frac{dz}{ds}} \frac{d^2r}{ds^2} = \frac{\ddot{f}}{\sqrt{(1 + \dot{f}^2)^3}} \\ &= \frac{d}{dr} \frac{\dot{f}}{\sqrt{1 + \dot{f}^2}} = \frac{d \operatorname{sen} \phi}{dr} \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

denominándose *curvatura axial o meridional* y que corresponderá a la curvatura de la curva generatriz. La curvatura normal principal del plano ortogonal al anterior será, teniendo en cuenta dentro de la ec. A.15 que $\varphi = \frac{\pi}{2} - \phi$ y que el radio de curvatura del paralelo es $R = r$:

$$\kappa_2 = \frac{\operatorname{sen} \phi}{r} = \frac{\dot{f}}{r \sqrt{1 + \dot{f}^2}} = \frac{1}{r} \frac{dz}{ds} \quad (\text{A.33})$$

que se conoce como la *curvatura radial o azimutal*. Y por último a través de la interpretación de curvatura media A.24 junto con el versor normal A.5

de una superficie de revolución se llega a:

$$\begin{aligned}
 H &= -\frac{1}{2} \nabla_S \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left[\dot{f}(r) \right]^2}} \left(\hat{e}_z - \dot{f}(r) \hat{e}_r \right) \\
 &= \frac{1}{2} \frac{\ddot{f}}{\left(1 + \dot{f}^2 \right)^{3/2}} + \frac{1}{2} \frac{\dot{f}}{r \sqrt{1 + \dot{f}^2}}
 \end{aligned}
 \tag{A.34}$$

corroborando el resultado A.21a.

A.2.1 Curva generatriz

La curva generatriz o *perfil* asociado a una superficie de revolución es una curva plana de curvatura igual a $\kappa_1(r)$ y en la que existe una serie de puntos característicos:

1. Los vértices son los puntos de la curva donde la curvatura tiene un máximo o mínimo global. Si además la curva se encuentra orientada de modo que sus vértices son puntos de pendiente nula $\dot{f} = 0$ entonces la curvatura en esos puntos vendrá dada por:

$$\kappa_1 = \ddot{f}
 \tag{A.35}$$

según la ecuación A.32.

2. Los extremos o puntos ecuatoriales son aquellos donde la curva tiene pendiente infinita: $\dot{f} \rightarrow \pm\infty$. En estos puntos no tiene por qué ser nula la curvatura ya que $\ddot{f} \rightarrow \pm\infty$, debido a que la pendiente en el siguiente punto de la curva cambia de signo, con lo que el cambio en la derivada será infinito.
3. Los puntos de inflexión son los puntos de la curva en los cuales la dirección de la concavidad varía en sentido contrario o también aquéllos donde la curvatura es nula:

$$\kappa_1 = 0 \Leftrightarrow \ddot{f} = 0
 \tag{A.36}$$

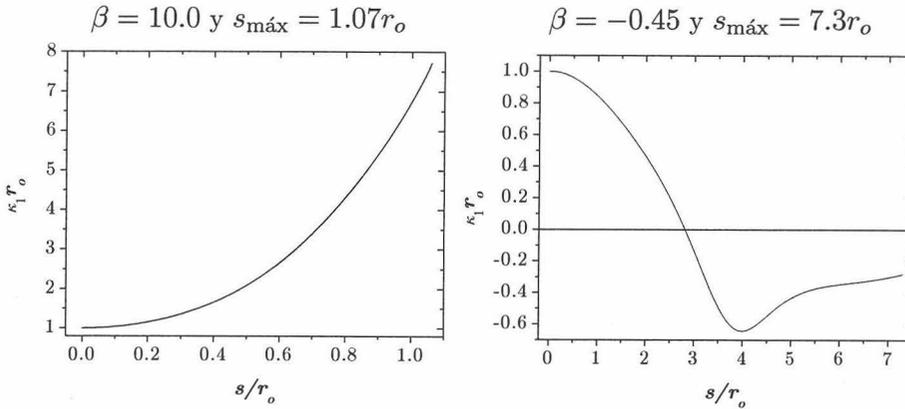


Figura A.8: Curvaturas de los perfiles de gota sésil y gota pendiente

A.2.2 Gotas y burbujas

Como caso real de superficies de revolución, se pueden considerar aquellas interfaces laplacianas cuya curva generatriz corta el eje de revolución, es decir, las gotas o burbujas. Éstas disponen de un solo vértice al que se le denomina *ápice* y que se suele tomar como origen del sistema de coordenadas cuyo eje z es el eje de revolución. A partir de A.35 y A.33 se deduce que:

$$\kappa_{1,ap} = \lim_{r \rightarrow 0, z \rightarrow 0} \frac{1}{R_1} = \ddot{f}(0)$$

$$\kappa_{2,ap} = \lim_{r \rightarrow 0, z \rightarrow 0} \frac{1}{R_2} = \lim_{r \rightarrow 0, z \rightarrow 0} \frac{\dot{f}}{r} = \ddot{f}(0)$$

luego en el ápice las curvaturas principales coinciden:

$$\kappa_{1,ap} = \kappa_{2,ap} = \frac{1}{r_o} \quad (\text{A.37})$$

Según la sec. 1.5.1, las gotas sésiles ($\beta > 0$) y las gotas pendientes ($\beta < 0$) poseen geometrías bien distintas como se puede apreciar en la fig. A.8 donde se representa la curvatura adimensional ($\kappa_1 r_o$) en función de la longitud de arco adimensional. En estas gráficas queda patente que el ápice, por definición, es el vértice; también se observa un cambio de signo en la curvatura de la gota pendiente debido a la existencia de un segundo extremo característico (“cuello” de la fig. A.9) donde la curvatura es mínima mientras que la gota sésil aumenta de curvatura monótonamente con la longitud de arco. En realidad esto último no es cierto ya que las gotas sésiles pueden



Figura A.9: Cuello característico de las gotas pendientes

adoptar formas-límite en determinadas circunstancias donde aparece un cuello (fig. 1.13) aunque no se dé ningún cambio de concavidad y por tanto de signo.

Apéndice B

Ecuaciones de la Capilaridad

El siguiente apartado queda justificado por la necesidad de recopilar los orígenes y el desarrollo de las ecuaciones de la Capilaridad utilizadas en esta tesis doctoral. En pocos textos de calidad científica [20], aparecen las demostraciones de las ecuaciones de Young–Laplace y de Young con un elegante sentido físico. Se suele utilizar la simplista deducción que Laplace hizo en su tiempo y que también se utiliza en los textos docentes. A continuación se aborda la deducción con dos enfoques distintos: el termodinámico y el mecánico [209].

En los fenómenos superficiales la condición de equilibrio, desde el punto de vista termodinámico, impone la minimización de un potencial termodinámico (de Helmholtz, de Gibbs o macrocanónico), es decir de una *energía interfacial*; mientras que en Mecánica dicha condición equivale al hecho de que la fuerza resultante que actúa sobre el sistema deba ser nula, interviniendo la tensión interfacial como *fuerza*. Existe una tercera alternativa que consiste en la aplicación del Principio de trabajo virtuales [102] pero como la diferencia del potencial de Helmholtz a temperatura y volumen constantes es igual, salvo un signo, al trabajo máximo reversible que realiza el sistema entonces dicho principio es equivalente a la minimización del potencial de Helmholtz.

B.1 Enfoque mecánico

En la sec. 1.3.1 se han indicado distintas definiciones de tensión interfacial aunque desde el punto de vista mecánico, γ debería denominarse *coeficiente de tensión interfacial* ya que la tensión interfacial propiamente dicha posee carácter vectorial al definirse como la fuerza por unidad de longitud, tangente a la interfaz a la vez que perpendicular al elemento de línea dl , y de

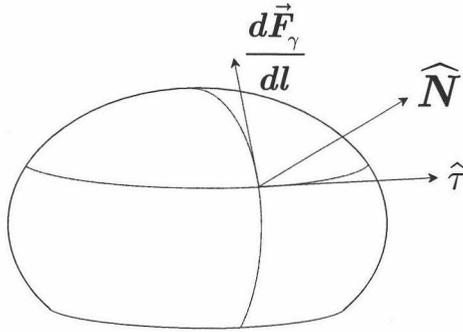


Figura B.1: Definición mecánica de la tensión interfacial

sentido hacia la fase más densa (fig. B.1):

$$\frac{d\vec{F}_\gamma}{dl} = \gamma \hat{N} \times \hat{\tau} \quad (\text{B.1})$$

donde \hat{N} y $\hat{\tau}$ representan el versor normal a la interfaz y el versor tangente al elemento de línea dl , respectivamente. De idéntica manera la tensión lineal asociada a una línea de tres o más fases se puede definir como la tensión interfacial por unidad de curvatura, correspondiente a la superficie que contiene la línea y su centro de curvatura:

$$\frac{d\vec{F}_\sigma}{d\phi} = \frac{d\vec{F}_\gamma}{dl} \frac{dl}{d\phi} = \frac{\gamma}{\kappa} \hat{N} \times \hat{\tau} \Rightarrow \sigma = \frac{\gamma}{\kappa} \quad (\text{B.2})$$

donde κ es la curvatura local de la línea de coexistencia de fases.

El trabajo mecánico que realiza la fuerza total, debida a la tensión interfacial sobre un paralelo L_p , a lo largo de un meridiano L_m viene dado por:

$$\begin{aligned} W_\gamma &= \int_{L_m} \vec{F}_\gamma \cdot d\vec{r}_m = \int_{L_m} \left(\oint_{L_p} \gamma \hat{N} \times d\vec{r}_p \right) \cdot d\vec{r}_m \\ &= \int_{L_m} \oint_{L_p} \gamma d\vec{r}_p \times d\vec{r}_m \cdot \hat{N} = \int_A \gamma d\vec{A} \cdot \hat{N} = \int_A \gamma dA \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Se ha llegado a este resultado sin pérdida de generalidad aunque se haya supuesto una superficie de revolución donde los meridianos y los paralelos son direcciones ortogonales (véase def. A.3–A.7). El concepto análogo para la tensión lineal es:

$$W_\sigma = \int_L \sigma dl \quad (\text{B.4})$$

donde se ha hecho uso de la relación A.23 y la definición B.2. Hasta aquí no se ha especificado el tipo de interfaz pero ésta debe ser entre fases líquida y fluida, ya que la interpretación vectorial de la tensión interfacial carece de sentido con sólidos. En ese caso es más apropiada la interpretación energética.

B.1.1 Ecuación general de Young

Realmente Young no utilizó ninguna ecuación en su artículo de 1805 [310] pero el fenómeno que narraba quedaba perfectamente descrito por la ecuación 1.48 en la que hizo uso implícito de la ecuación de Dupré 1.47.

Según se aplican las definiciones B.1–B.2 a un elemento infinitesimal dl de la línea de tres fases de una gota sésil sobre una superficie lisa, horizontal, isótropa, indeformable y homogénea se tendrá, en equilibrio mecánico, que:

$$\frac{dF_a}{dl} \hat{e}_z = \gamma_{LV} (-\cos \theta \hat{e}_r + \text{sen } \theta \hat{e}_z) + \gamma_{SL} (-\hat{e}_r) + \gamma_{SV} \hat{e}_r + \kappa \sigma_{SLV} (-\hat{e}_r) \quad (\text{B.5})$$

donde $\{\hat{e}_r, \hat{e}_z\}$ son el versor radial y el versor normal a la superficie, F_a es la fuerza de adherencia del sólido al líquido y κ la curvatura de la línea de tres fases (y no la curvatura geodésica). Agrupando términos en B.5 se deduce:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta + \kappa \sigma_{SLV} \quad (\text{B.6a})$$

$$F_a = \gamma_{LV} L_c \text{sen } \theta \quad (\text{B.6b})$$

donde L_c es la longitud de línea de tres fases. Cuando la curvatura κ se considera despreciable, dado que $\sigma_{SLV} \simeq 10^{-12} - 10^{-10} \text{ J m}^{-2}$, se obtiene la ecuación de Young clásica 1.46.

La fuerza de adherencia es la superposición del peso de la masa líquida m_{ap} (corregida por encontrarse inmersa en aire) con la reacción del sólido a la presión hidrostática que ejerce el líquido sobre un área de contacto A_c :

$$F_a \equiv A_c \Delta P - m_{\text{ap}} g \quad (\text{B.7})$$

Según se concluye en B.14, la línea de contacto sobre una superficie de las características mencionadas anteriormente coincide con una circunferencia de radio r_c por lo que la ecuación B.6b junto con la definición B.7 y la definición de densidad queda como:

$$2\pi r_c \gamma_{LV} \text{sen } \theta = \pi r_c^2 \Delta P - \Delta \rho g V_0$$

de donde, a partir de la altura h y del radio de curvatura en el ápice r_o de la gota (ec. 1.26), es posible expresar su volumen V_0 :

$$V_0 = \frac{2\gamma_{LV}\pi}{\Delta\rho g} \left[\left(\frac{1}{r_o} + \frac{\Delta\rho g}{2\gamma_{LV}} h \right) r_c^2 - r_c \text{sen}\theta \right] \quad (\text{B.8})$$

B.1.2 Ecuación general de Young–Laplace

Demostraciones vectoriales

- Sea una zona circular sobre una interfaz moderadamente curvada, con radio r relativamente pequeño y con su centro sobre dicha superficie [132]. Como sistema de referencia se toman dos direcciones ortogonales de la superficie $\{\hat{\tau}_1, \hat{\tau}_2\}$ y la normal en el punto, \hat{N} como se aprecia en la fig. B.2. Por simetría axial local, la proyección de la tensión interfacial sobre el plano que definen $\hat{\tau}_1$ y $\hat{\tau}_2$, es cero: $F_{\parallel} = 0$ mientras que la proyección sobre la dirección normal resulta:

$$F_{\perp} = \int_{\frac{c}{2}} \frac{dF_{1\perp}}{dl} dl + \int_{\frac{c}{2}} \frac{dF_{2\perp}}{dl} dl$$

que se ha dividido en los términos que corresponden a cada dirección ortogonal:

$$\frac{dF_{i\perp}}{dl} = \gamma \text{sen } \alpha_i \simeq \gamma \alpha_i \simeq \gamma \frac{r}{r_i} \quad , , \quad i = 1, 2$$

donde r_i es el radio de curvatura normal asociado a la dirección $\hat{\tau}_i$. La componente normal resultante es:

$$F_{\perp} = \gamma r^2 \int_0^{\pi} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) d\phi$$

sobre la que se aplica el teorema de Euler A.29:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \Rightarrow F_{\perp} = \gamma \pi r^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

siendo R_i los radios de curvatura principales en el punto de interés. Y finalmente, junto con la definición de presión, se llega a la ecuación de Young–Laplace:

$$\Delta P \equiv \frac{F_{\perp}}{A} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

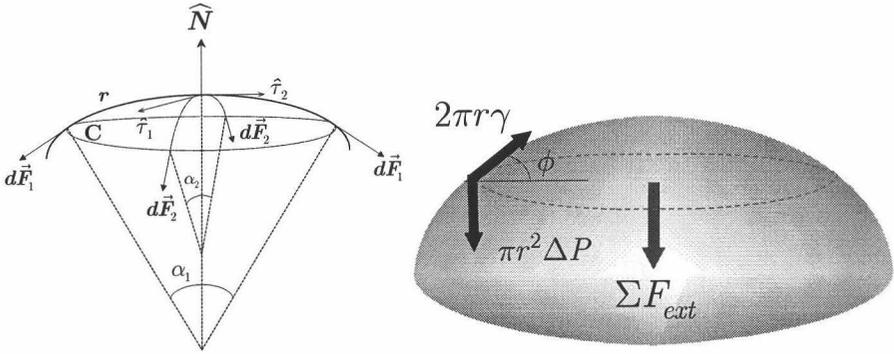


Figura B.2: Fuerzas interfaciales en una sección circular de una interfaz moderadamente curvada y equilibrio de fuerzas sobre una interfaz de revolución

- Una deducción más formal parte de la condición de equilibrio de fuerzas sobre toda la interfaz estática:

$$\oint_C \gamma \hat{N} \times d\vec{r} + \int_A \Delta P \hat{N} dA = 0$$

Aplicando el resultado de geometría diferencial A.26 junto al hecho de que $\gamma = cte$ se llega a:

$$\int_A \Delta P \hat{N} dA = \gamma \int_A 2H \hat{N} dA$$

que se puede extender localmente a un elemento infinitesimal de área dA :

$$\Delta P \hat{N} = 2\gamma H \hat{N}$$

La ecuación de Young–Laplace se considera como una de las condiciones de contorno de las ecuaciones de Navier–Stokes de fluidos. Así en general, para una interfaz formada entre dos fluidos viscosos:

$$\Delta P \hat{N} = 2\gamma H \hat{N} + 2\mu (\overleftarrow{e}_1 - \lambda \overleftarrow{e}_2) \circ \hat{N}$$

donde \overleftarrow{e}_1 y \overleftarrow{e}_2 son tensores de deformación.

- Por último, particularizando para superficies de revolución, la condición de equilibrio mecánico a lo largo de una circunferencia sobre la interfaz donde ΔP es constante sería:

$$z = cte \quad , , \quad \sum F_{ext} = 2\pi\gamma r \sin \phi - \pi r^2 \Delta P$$

y ya que las fuerzas externas son constantes en cualquier sección transversal al eje z :

$$d\left(\sum F_{ext}\right) = 0 \Rightarrow 2\pi\gamma d(r \operatorname{sen} \phi) = 2\pi r dr \Delta P$$

Y de nuevo, por el teorema de Euler A.1.4 junto con los resultados A.32–A.33:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \operatorname{sen} \phi) \Rightarrow \Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Demostración energética

La energía mecánica total del sistema formado por una gota sésil (o de una burbuja cautiva) de un líquido puro, el vapor que la rodea y la superficie lisa, horizontal, isótropa, indeformable, inerte y homogénea que la soporta, viene dada por:

$$E = W_{LV} + E_{g,L} + E_{g,V} + W_{SL} + W_{SV} + W_{SLV}$$

donde las magnitudes W representan el trabajo que realizan las tensiones interfaciales y lineales mientras E_g es la energía potencial gravitatoria. Si se sustituyen las energías potenciales gravitatorias y los trabajos interfaciales por las respectivas expresiones B.3–B.4 se llega a:

$$E = \int_A \gamma_{LV} dA \mp \int_V \rho g z dV \mp \int_{V_V} \rho_V g z dV_V + \int_{A_{SL}} \gamma_{SL} dA_{SL} + \int_{A_{SV}} \gamma_{SV} dA_{SV} + \int_L \sigma_{SLV} dl \quad (\text{B.9})$$

Aplicando las condiciones de rigidez e indeformabilidad del sólido y de volumen fluido constante (fluidos incompresibles):

$$V_S = cte \quad , \quad A_{SL} + A_{SV} = cte \quad , \quad V + V_V = cte$$

la energía B.9 se simplifica de la siguiente forma:

$$E = \int_A \gamma_{LV} dA \mp \int_V \Delta \rho g z dV + \int_{A_{SL}} (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dA_{SL} + \int_L \sigma_{SLV} dl$$

La condición de equilibrio (de extremo) sobre la energía mecánica total del sistema vendrá impuesta por:

$$\delta E = 0 \quad (\text{B.10})$$

El símbolo “ δ ” hace referencia a la variación de un funcional, como es la energía mecánica al depender de la función que describe el perfil de la gota. De este modo, E tendrá extremo (máximo o mínimo) para un perfil particular siempre que se cumpla la condición B.10. Ha de añadirse la condición adicional:

$$\int_V dV = cte \Rightarrow \delta \int_V dV = 0 \quad (\text{B.11})$$

de manera que aplicando una optimización condicionada ($\tilde{E} \equiv E - \lambda V$), la nueva energía a minimizar será:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \int_A \gamma_{LV} dA - \int_V (\lambda \pm \Delta\rho g z) dV \\ + \int_{A_{SL}} (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dA_{SL} + \int_L \sigma_{SLV} dl \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

siendo λ el multiplicador de Lagrange asociado a la condición B.11. Aplicando variaciones a B.12 resulta:

$$\begin{aligned} \delta \tilde{E} = \delta \int_A \gamma_{LV} dA - \delta \int_V (\lambda \pm \Delta\rho g z) dV \\ + \delta \int_{A_{SL}} (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dA_{SL} + \delta \int_L \sigma_{SLV} dl \end{aligned}$$

De la condición $\delta \tilde{E} = 0$, teniendo en cuenta las tensiones interfaciales como constantes y $dA_{SL} = \frac{1}{\kappa} dl$ (ec. A.23) se deduce:

$$\begin{aligned} 0 = \delta \int_A dA - \delta \int_V \frac{\lambda \pm \Delta\rho g z}{\gamma_{LV}} dV \\ + \delta \int_L \left(\frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} \frac{1}{\kappa} + \frac{\sigma_{SLV}}{\gamma_{LV}} \right) dl \end{aligned}$$

que se puede reescribir de la forma*:

$$\delta A \mp \frac{\Delta\rho g V}{\gamma_{LV}} \delta z_{CM} = \delta \int_L \left(\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \frac{1}{\kappa} - \frac{\sigma_{SLV}}{\gamma_{LV}} \right) dl$$

y que posee varias lecturas, por ejemplo, para el caso de una gota pendiente ($L = 0$):

$$\delta A + \frac{|\Delta\rho| g V}{\gamma_{LV}} \delta z_{CM} = 0$$

* $z_{CM} = \frac{1}{V} \int_V z dV$

es decir, una disminución en A conllevaría un desplazamiento positivo del centro de masas z_{CM} (gota redondeada) mientras que un aumento provocaría un desplazamiento negativo de aquél (gota alargada). El área mínima corresponderá al caso $g = 0$: la esfera. Para una gota sésil, la minimización de la energía mecánica se puede dividir en dos partes independientes, una sobre la interfaz líquido-vapor y otra sobre la interfaz sólido-líquido:

$$\delta A - \frac{|\Delta\rho|gV}{\gamma_{LV}}\delta z_{CM} = 0 \quad (\text{B.13a})$$

$$\delta \int_L \left(\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \frac{1}{\kappa} - \frac{\sigma_{SLV}}{\gamma_{LV}} \right) dl = 0 \quad (\text{B.13b})$$

De la ecuación B.13a se puede inferir que un aumento del área de la interfaz líquido-vapor provocaría un desplazamiento positivo del centro de masas: achatamiento; mientras la línea de tres fases adopta la forma óptima para minimizar la integral B.13b. Según cálculo variacional [85] esa curva será una circunferencia de radio r_c (radio de contacto):

$$r = r_c \quad \forall \varphi \quad (\text{B.14})$$

lo que se traduce en la condición de superficie de revolución [296].

Tras demostrar la existencia de simetría axial se reformula la minimización B.13a mediante las expresiones A.30a–A.30b como:

$$\delta \int_0^{r_c} 2\pi r \sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dr}\right)^2} dr - \delta \int_0^h \frac{\lambda \pm \Delta\rho g z}{\gamma_{LV}} \pi r^2 dz = 0$$

donde h es la altura máxima. Agrupando en un único integrando se llega a:

$$\delta \int_0^{r_c} \left[2\pi r \sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dr}\right)^2} - \frac{\lambda \pm \Delta\rho g z}{\gamma_{LV}} \pi r^2 \frac{dz}{dr} \right] dr = 0 \quad (\text{B.15})$$

cuya solución por teoría de cálculo variacional [85] vendrá dada por la ecuación diferencial siguiente:

$$\delta \int F(r, z, \dot{z}) dr = 0 \Leftrightarrow \frac{d}{dr} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial \dot{z}} \right)_{r,z} \right] - \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{r,\dot{z}} = 0 \quad (\text{B.16})$$

Identificando el integrando en la ec. B.15:

$$F(r, z, \dot{z}) = 2\pi r \sqrt{1 + \dot{z}^2} - \frac{\lambda \pm \Delta\rho g z}{\gamma_{LV}} \pi r^2 \dot{z}$$

calculando las derivadas parciales:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{r,\dot{z}} &= \mp \frac{\Delta\rho g}{\gamma_{LV}} \pi r^2 \dot{z} \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \dot{z}}\right)_{r,z} &= 2\pi r \frac{\dot{z}}{\sqrt{1+\dot{z}^2}} - \frac{\lambda \pm \Delta\rho g z}{\gamma_{LV}} \pi r^2 \end{aligned}$$

y sustituyendo en B.16, se obtiene:

$$\frac{\ddot{z}}{(1+\dot{z}^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{r} \frac{\dot{z}}{\sqrt{1+\dot{z}^2}} = \frac{\lambda}{\gamma_{LV}} \pm \frac{\Delta\rho g}{\gamma_{LV}} z \tag{B.17}$$

que corresponde a la ecuación 1.22 excepto el multiplicador de Lagrange $\lambda = \Delta P_o$, que se determina indirectamente a partir del volumen de la gota y que según la ec. 1.26 coincide con:

$$\lambda = \frac{2\gamma_{LV}}{r_o}$$

B.2 Enfoque termodinámico

Considérese una gota sésil en equilibrio con su vapor y que descansa sobre una superficie sólida ideal formando un ángulo de contacto θ . Este sistema está formado por dos componentes: el sustrato y el líquido, y tres fases: sólida, líquida y vapor, denominándose a la intersección de éstas: *línea de fases*. Y la gota no está sometida a ningún campo magnético ni eléctrico.

Para dicho sistema, la condición de equilibrio térmico y químico se expresa de la siguiente forma:

$$T_V = T_L = T_S \quad , , \quad \mu_V = \mu_L = \mu_S$$

de lo que se deduce, según la ecuación de Gibbs–Duhem 1.11, que las tensiones interfaciales son constantes. El equilibrio mecánico se obtiene a partir de la minimización del potencial macrocanónico manteniendo sus variables intensivas constantes, T y μ . La elección de este potencial para tratar el problema queda justificada en la sec. 1.3.1. El potencial macrocanónico total será:

$$\Omega(T, \mu) = \Omega_L + \Omega_V + \Omega_S + \bar{\Omega}_{LV} + \bar{\Omega}_{SL} + \bar{\Omega}_{SV} + \bar{\bar{\Omega}}_{SLV} \tag{B.18}$$

donde los potenciales de exceso asociados a cada interfaz homogénea serán según 1.9:

$$\bar{\Omega}_{LV} = \gamma_{LV}A + (C_H H + C_K K)A \quad , , \quad \bar{\Omega}_{SL} = \gamma_{SL}A_{SL} \quad , , \quad \bar{\Omega}_{SV} = \gamma_{SV}A_{SV}$$

y para la línea de tres fases, ignorando otros términos más complejos [27]:

$$\overline{\Omega}_{SLV} = \sigma_{SLV}L$$

Finalmente, el potencial macrocanónico total B.18 tendrá la forma:

$$\Omega(T, \mu) = -P_LV - P_VV_V - P_SV_S + (\gamma_{LV} + C_HH + C_KK)A + \gamma_{SL}A_{SL} + \gamma_{SV}A_{SV} + \sigma_{SLV}L \quad (\text{B.19})$$

Una variación virtual de una variable termodinámica es la diferencia de esa variable en un estado virtual con el estado de equilibrio y se denota por “ δ ”. El estado virtual es el estado de equilibrio al que se llegaría en un proceso virtual desde el actual estado y a su vez un proceso virtual es el proceso hipotético inverso del espontáneo inducido por la eliminación de una o varias ligaduras. Con lo comentado si se realiza un desplazamiento virtual de la línea de tres fases en la dirección radial (fig. B.3), se producirá el siguiente cambio virtual en el potencial macrocanónico B.19:

$$\delta\Omega = -P_L\delta V - P_V\delta V_V + (\gamma_{LV} + C_HH + C_KK)\delta A + (C_H\delta H + C_K\delta K)A + \gamma_{SV}\delta A_{SV} + \gamma_{SL}\delta A_{SL} + \sigma_{SLV}\delta L$$

donde se ha tenido en cuenta la rigidez del sólido ($\delta V_S = 0$) y que las variables intensivas son constantes al depender únicamente de la temperatura y el potencial químico. Las condiciones de sólido indeformable y fluidos incompresibles se reflejan en:

$$A_{SL} + A_{SV} = cte \quad , , \quad V + V_V = cte$$

luego:

$$\delta\Omega = -(P_L - P_V)\delta V + (\gamma_{LV} + C_HH + C_KK)\delta A + (C_H\delta H + C_K\delta K)A + (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})\delta A_{SL} + \sigma_{SLV}\delta L \quad (\text{B.20})$$

La variación virtual del área de la interfaz líquido-vapor será igual a:

$$|\delta\vec{A}| = |\delta\vec{A}_{SL}| \cos \theta$$

según se aprecia en la fig. B.3. Según las relaciones A.22–A.23 se deducen las siguientes variaciones virtuales:

$$\delta A = 2H\delta V \quad , , \quad \delta L = \kappa\delta A_{SL}$$

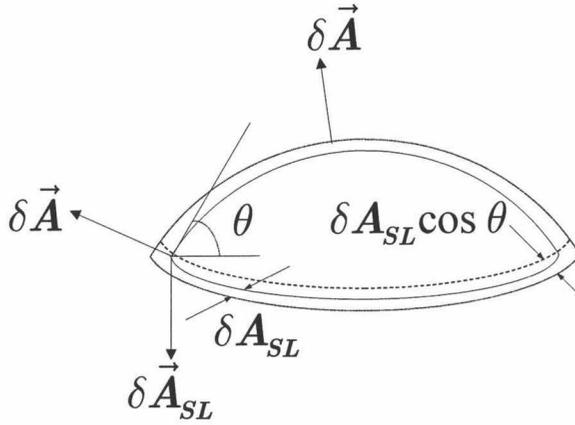


Figura B.3: Desplazamiento virtual de una gota sésil

y suponiendo que para A constante, la variación virtual de volumen se refleja en una variación virtual en los radios de curvatura de forma independiente entonces:

$$\delta R_1 = \delta R_2 = \frac{\delta V}{A} \Rightarrow \begin{cases} \delta H = (K - 2H^2) \frac{\delta V}{A} \\ \delta K = -2KH \frac{\delta V}{A} \end{cases}$$

Sustituyendo las relaciones anteriores en la variación virtual de potencial macrocanónico B.20 se obtiene:

$$\begin{aligned} \delta \Omega = & \left(\gamma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + C_H \frac{1}{R_1 R_2} - (P_L - P_V) \right) \delta V \\ & + \left(\gamma_{LV} + \frac{1}{\cos \theta} (\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \kappa \sigma_{SLV}) \right) \delta A \end{aligned}$$

donde se aprecia que el desplazamiento virtual se puede expresar en función de un cambio virtual del área, δA , y del volumen de la fase líquida, δV , arbitrarios e independientes. La condición de equilibrio sobre el potencial macrocanónico del sistema gota quedará expresada como:

$$\delta \Omega = 0 \quad , , \quad \forall \delta A, \delta V$$

de donde se deduce finalmente:

$$P_L - P_V = \gamma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + C_H \frac{1}{R_1 R_2} \quad (\text{B.21a})$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \kappa \frac{\sigma_{SLV}}{\gamma_{LV}}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{B.21b})$$

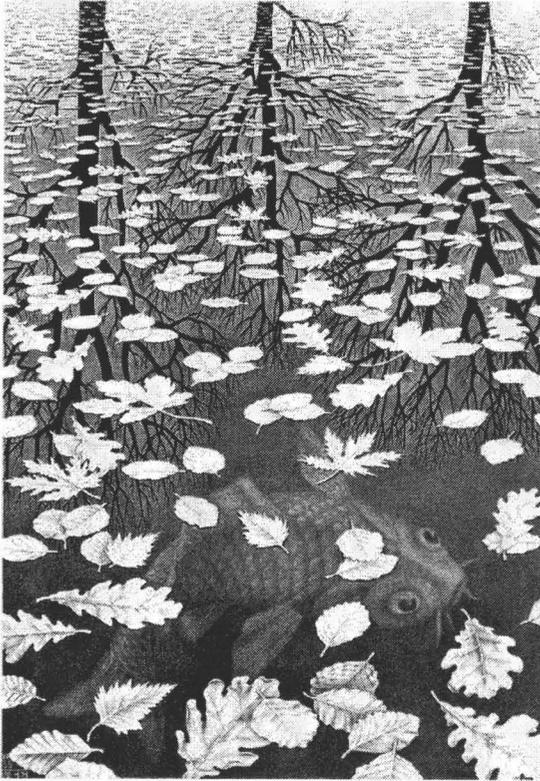


Figura B.4: En la Naturaleza, la Capilaridad y la Óptica se conjugan para crear hermosos efectos

Cuando el momento flexor C_H es menor que 10^{-7} J m^{-1} [104], de la ecuación B.21a se obtiene la ecuación de Young–Laplace clásica 1.17.

B.3 La ecuación de Young–Laplace en la Óptica

La forma que adopta una gota de un líquido sobre otro inmiscible es similar a una lente convergente (véase fig. 1.35), de hecho, en ocasiones se hace referencia como lente (en inglés, *lens*). Según la definición de *sistema óptico*: conjunto de superficies que separan medios de distintos índices de refracción, la gota anterior como conjunto de dos interfaces se considera un sistema óptico. Esta observación no refleja una curiosa casualidad sino la existencia de un paralelismo formal entre la Óptica Geométrica y la Capilaridad (véase fig. B.4) que se pone de manifiesto con el Principio de Fermat y el estado de equilibrio de una interfaz, ambas condiciones de mínimo sobre distintos funcionales: camino óptico y potencial macrocanónico.

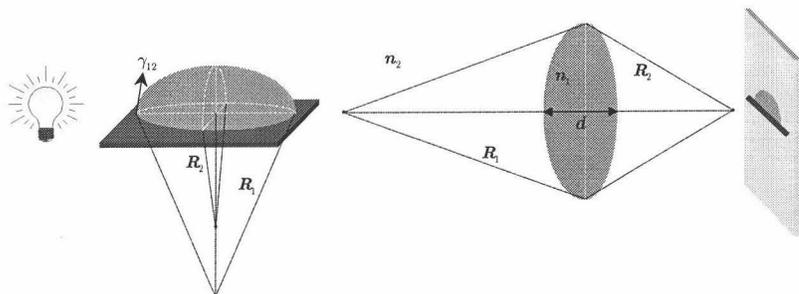


Figura B.5: Paralelismo entre una interfaz curva líquido–fluido y una lente esférica

El poder refractor de una lente centrada de índice n_1 , espesor d , inmersa en un medio de índice n_2 y formada por dos casquetes o segmentos esféricos de radios de curvatura R_1 y R_2 (véase fig. B.5), viene dado por la expresión [37]:

$$F \equiv \frac{n_2}{f} = (n_1 - n_2) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{(n_1 - n_2)^2}{n_1} d \frac{1}{R_1 R_2} \quad (\text{B.22})$$

Entre la ecuación B.22 y la ecuación B.21a quedan patente ciertas analogías. La tensión interfacial entre dos fases 1 y 2, $\gamma_{12} \equiv \gamma_1 - \gamma_2$ es equivalente a $n_1 - n_2$ donde γ_1 y γ_2 están referidos al vacío del mismo modo que n_1 y n_2 *. El índice de refracción depende únicamente del medio: material de la lente (fase 1) y sustancia donde se encuentra inmersa (fase 2), además es muy sensible a cualquier tipo de variación en la densidad de los medios bien por cambios en la temperatura como por heterogeneidades así como de la anisotropía que se manifieste en dichos medios. Los radios de curvatura de las dos caras corresponden con los radios principales de la interfaz. Por otro lado el poder refractor se asocia con la diferencia de presión en la interfaz. Y el término $\frac{(n_1 - n_2)^2}{n_1} d$ hace referencia al momento flexor C_H que indica el grado de “pandeo” de la lente de manera que una lente se dice *delgada* cuando $d \ll \sqrt{R_1 R_2}$ y en consecuencia:

$$F \simeq (n_1 - n_2) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

que es lo que se conoce como *fórmula del fabricante de lentes*. Por último notar que la ecuación B.22 es válida dentro de la Óptica Paraxial donde los objetos y las aberturas son tan pequeños que los senos y tangentes de los ángulos que sustentan dichos elementos, pueden sustituirse por los arcos.

* $n \equiv \frac{c_{\text{vacío}}}{c_{\text{medio}}}$

Del mismo modo, la ecuación B.21a está restringida a aquellas interfaces no excesivamente curvadas [104] donde la tensión interfacial no depende de la curvatura.

Apéndice C

Técnica Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)

C.1 Introducción

Las técnicas tradicionales de medidas interfaciales más utilizadas tanto en industria como en los laboratorios de investigación, se basan en los métodos indicados en la fig. C.1. En 1885, Worthington [56] fue el primer científico que utilizó la forma de una gota para determinar tensiones interfaciales entre fases fluidas. Desde entonces uno de los métodos más utilizados para medir la tensión superficial y el ángulo de contacto es el basado en la geometría de una gota o burbuja en equilibrio mecánico con el fluido que le rodea (fig. C.2).

Según se ha visto en la sec. 1.5.2, el perfil de interfaces líquido-fluido se puede generar a partir de la resolución de la ecuación de Young–Laplace conociendo las constantes físicas del sistema, l_o , y el radio de curvatura en el ápice, r_o . En cambio, el proceso inverso, es decir, obtener los valores laplacianos de la tensión interfacial γ y del ángulo de contacto θ a partir del perfil característico no es tan sencillo. Esta es la base de la técnica ADSA.

Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) [231, 151] es una técnica orientada a la medida de la tensión interfacial, ángulo de contacto, área y volumen de una interfaz a partir de la geometría de una gota o burbuja* con simetría axial, bien en forma de perfil o de máximo contorno radial. Se basa en la minimización de una función que dependerá de los datos geométricos experimentales, de la correspondiente solución laplaciana y de las variables físicas. Al no depender de puntos ni rasgos característicos en la forma de la gota, es aplicable a cualquier interfaz líquido–fluido con simetría axial,

*En este caso debería denominarse ABSA

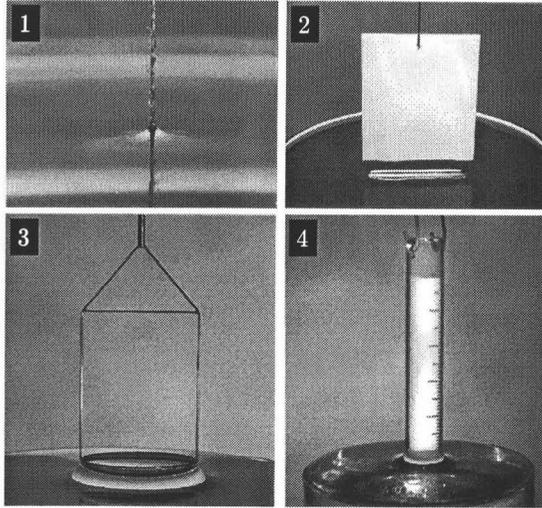


Figura C.1: Técnicas interfaciales tradicionales: 1) método de la fibra de Wilhelmy, 2) método de la placa de Wilhelmy, 3) método del anillo de Du Noüy y 4) método para medida de ángulo de contacto sobre materiales granulares

siempre que se modifiquen las condiciones de contorno en la resolución de 1.22. La principal ventaja de ADSA es su *objetividad* al ser independiente de la habilidad y experiencia del investigador destacando su versatilidad, simplicidad y precisión. Dado que el fundamento de esta metodología se basa en la forma geométrica de una interfaz, lo idóneo es tomar imágenes y extraer de éstas el correspondiente perfil o contorno. El goniómetro, hasta hace relativamente poco tiempo, se utilizaba para el análisis de la forma y el tamaño de gotas así como de la medida del ángulo de contacto [236]. En un goniómetro manual, los ángulos de contacto se miden con un transportador de ángulos graduado y un visor en cruz, así en el estudio de ángulos de contacto de avance y retroceso creciendo o decreciendo el volumen de una gota o burbuja mediante una pipeta, se miden los ángulos de ambos lados, se calcula la diferencia y la media. Este método se mejoró utilizando imágenes fotográficas sobre las que se aplicaba una extrapolación numérica en la línea de tres fases [131, 61]. De las imágenes fotográficas se pasó a las digitales aunque la técnica goniométrica seguía teniendo deficiencias [148].

La digitalización comenzó siendo manual, por medio de una tableta digitalizadora y una imagen fotográfica de una gota a partir de la que se obtenían las dimensiones características de ésta. Actualmente la técnica de digitalización es automática a través de un apropiado hardware y programas informáticos desarrollados para tal fin que tratan y analizan las imágenes

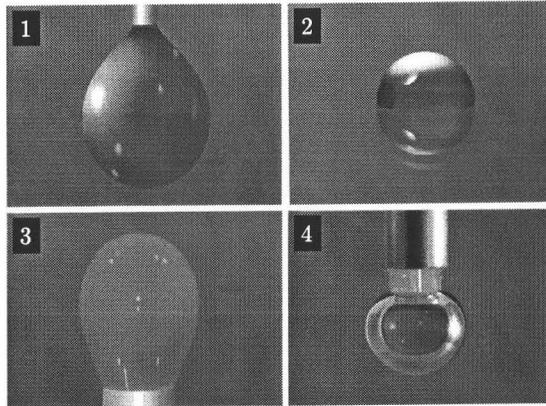


Figura C.2: Métodos de medidas interfaciales basados en la forma de la interfaz: 1) método de gota pendiente, 2) método de gota sésil, 3) método de burbuja o gota “pendiente invertida” y 4) método de burbuja o gota cautiva

proporcionando datos rápidos y precisos. En los últimos años esta metodología ha experimentado un gran auge como consecuencia del desarrollo del análisis de imágenes por video y el cálculo numérico así como la accesibilidad a potentes componentes de hardware permitiendo la captura y el procesamiento mediante un simple ordenador personal [44, 45, 62]. La fusión de estas disciplinas en la medida de tensión superficial y ángulo de contacto produce resultados con una precisión muy por encima de los métodos convencionales como los mostrados en la fig. C.1.

C.2 Métodos basados en puntos interfaciales característicos

Con anterioridad a ADSA, ya existían distintas estrategias basadas en la información puramente geométrica de la interfaz para hallar l_o y r_o , mediante la identificación de puntos característicos de aquélla [23, 222, 131, 121]. Al principio se utilizaban tablas [13, 202] para después pasar a interpolaciones y ajustes con los que relacionar directamente los parámetros geométricos accesibles con los intrínsecos del perfil. Pero la propia tabulación o el muestreo en la interpolación conllevaban la aparición de huecos entre los valores a estimar. El paso que da ADSA es hallar el perfil teórico (l_o y r_o) cuyos parámetros coinciden con los medidos o conocidos ($r_{m\acute{a}x}$, V_0 , $h_{m\acute{a}x}$, $h_{ec}\dots$). No obstante, los siguientes métodos pueden servir para entender la base de los algoritmos numéricos ADSA.

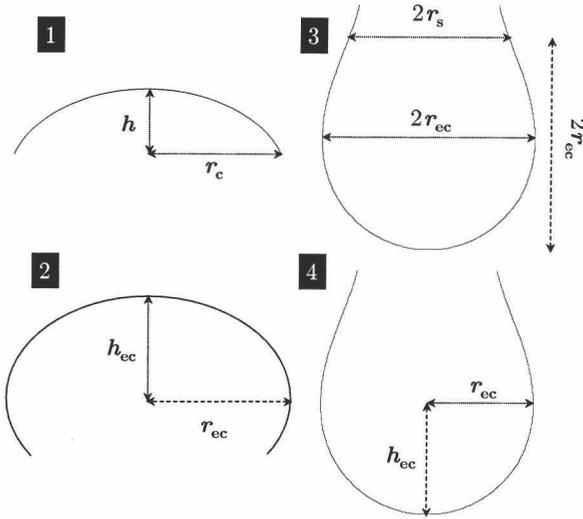


Figura C.3: Métodos basados en puntos interfaciales característicos

C.2.1 Perfil

Uno de los métodos que más se aplica con gotas pendientes [121, 122] consiste en medir el radio ecuatorial, r_{ec} , y la coordenada radial del perfil, r_s , que se encuentra a una altura $2r_{ec}$ (véase 3 de la fig. C.3). A partir de Análisis dimensional, las ecuaciones en las que se basa son:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{r_s}{r_{ec}} = f_1\left(\frac{r_o}{l_o}\right) \quad , , \quad \lim_{\frac{r_o}{l_o} \rightarrow 0} f_1\left(\frac{r_o}{l_o}\right) = 0 \\ \frac{r_{ec}}{r_o} = f_2\left(\frac{r_o}{l_o}\right) \quad , , \quad \lim_{\frac{r_o}{l_o} \rightarrow 0} f_2\left(\frac{r_o}{l_o}\right) = 1 \end{array} \right. \quad (C.1)$$

donde las funciones f_1 y f_2 no tienen forma analítica obteniendo sus valores, *a priori*, a partir de la resolución numérica de la ecuación de Young–Laplace. El sistema no lineal C.1 se resuelve numéricamente y, conjuntado distintas soluciones, se obtienen los pertinentes ajustes polinómicos ($n \geq 3$) de f_1 y f_2 que faciliten el cálculo *a posteriori* [122, 161]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{r_o^2}{l_o^2} = \sum_{i=1}^n a_i \frac{r_s^i}{r_{ec}^i} \\ \frac{r_{ec}}{r_o} = 1 + \sum_{i=1}^n b_i \frac{r_o^{2i}}{l_o^{2i}} \end{array} \right.$$

Este método sólo es aplicable a gotas pendientes, que en la mayoría de los casos muestran un ecuador y su interfaz es alargada ($\beta < 0$). Por paralelismo, se podría aplicar un método análogo a gotas sésiles que consistiría

en medir el ángulo de contacto, θ , la altura, h , y la coordenada vertical del perfil, h_s , correspondiente a una coordenada radial igual a $\frac{h}{2}$ y resolver:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{h_s}{h} = f_1 \left(\frac{r_o}{l_o}, \theta \right) \\ \frac{h}{r_o} = f_2 \left(\frac{r_o}{l_o}, \theta \right) \end{array} \right. \quad , , \quad \begin{array}{l} \lim_{\frac{r_o}{l_o} \rightarrow 0} f_1 \left(\frac{r_o}{l_o}, \theta \right) = \frac{1 \mp \sqrt{1 - \sin^4 \frac{\theta}{2}}}{1 - \cos \theta} \\ \lim_{\frac{r_o}{l_o} \rightarrow 0} f_2 \left(\frac{r_o}{l_o}, \theta \right) = 1 - \cos \theta \end{array}$$

Los casos límites corresponden al caso esférico (tabla 1.3). Pero en la práctica, el achatamiento de las gotas sésiles ($\beta > 0$) dificulta la medida de h_s . Como alternativa [121], a partir del ángulo de contacto, θ , la altura, h , y el radio de contacto, r_c (véase 1 de la fig. C.3), es posible estimar l_o y r_o de forma independiente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{h^2}{l_o^2} = f_1 \left(\frac{h}{r_c}, \theta \right) \\ \frac{h}{r_o} = f_2 \left(\frac{h}{r_c}, \theta \right) \end{array} \right. \quad (C.2)$$

donde la función f_1 está representada en la gráfica de la izquierda de la fig. C.4. Del sistema de ecuaciones C.2 queda claro cuáles son los parámetros del perfil accesibles geoméricamente (variables independientes) y los intrínsecos (variables dependientes). Los valores extremos de estas funciones se pueden deducir mediante los casos hipotéticos de gotas esféricas (tabla 1.3) y gotas voluminosas(ec. 1.39):

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\frac{r_o}{l_o} \rightarrow 0} f_1 \left(\frac{h}{r_c}, \theta \right) = 0 \quad , , \quad \lim_{\frac{r_o}{l_o} \rightarrow \infty} f_1 \left(\frac{h}{r_c}, \theta \right) = 4 \sin^2 \frac{\theta}{2} \\ \lim_{\frac{r_o}{l_o} \rightarrow 0} f_2 \left(\frac{h}{r_c}, \theta \right) = 1 - \cos \theta \quad , , \quad \lim_{\frac{r_o}{l_o} \rightarrow \infty} f_2 \left(\frac{h}{r_c}, \theta \right) = 0 \end{array} \right.$$

$$\lim_{\frac{r_o}{l_o} \rightarrow 0} \frac{h}{r_c} = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \quad , , \quad \lim_{\frac{r_o}{l_o} \rightarrow \infty} \frac{h}{r_c} = 0$$

El método anterior puede derivar en otro más simple, sin necesidad de estimar θ , en los casos donde $\theta \geq \frac{\pi}{2}$ rad y es difícil hallar la correcta localización del punto de contacto con el sustrato. Haciendo en C.2 $\theta = \frac{\pi}{2}$ rad (véase 2 de la fig. C.3) se obtienen las ecuaciones del método:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{h_{ec}^2}{l_o^2} = f_1 \left(\frac{h_{ec}}{r_{ec}}, \frac{\pi}{2} \right) \\ \frac{h_{ec}}{r_o} = f_2 \left(\frac{h_{ec}}{r_{ec}}, \frac{\pi}{2} \right) \end{array} \right.$$

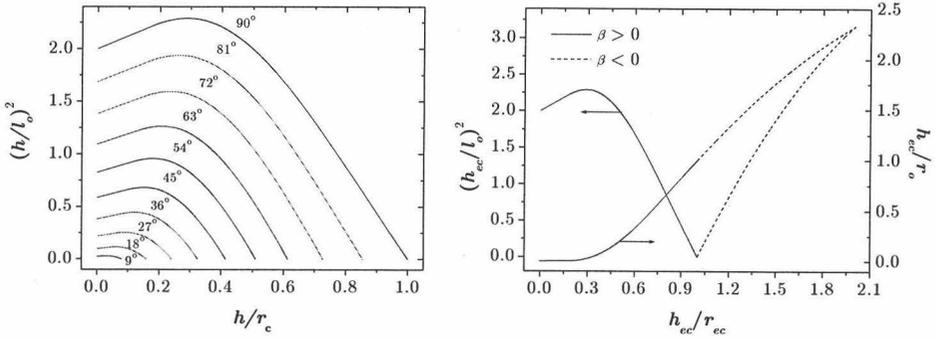


Figura C.4: Métodos para estimar l_0 basados en la altura o la altura ecuatorial y el radio máximo de una gota sésil

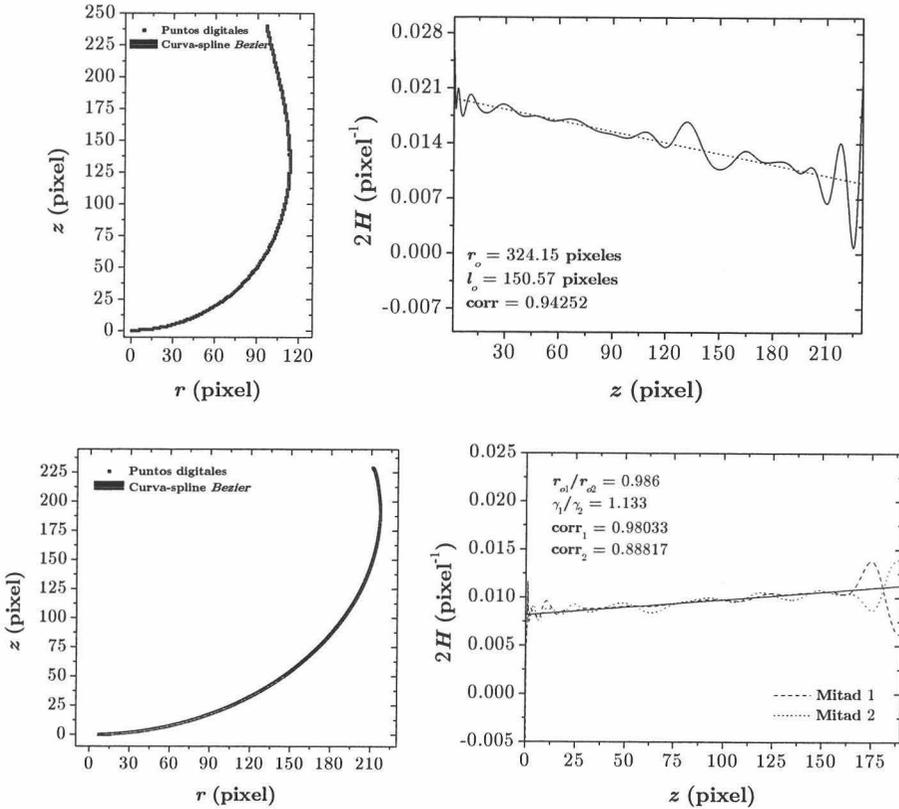


Figura C.5: Método basado en curvas-spline *Bezier*

representadas en la gráfica derecha de la fig. C.4 y que también se pueden aplicar a gotas pendientes (véase 4 de la fig. C.3).

Un último método [57] consiste en comprobar que el perfil capturado es solución de la ecuación de Young–Laplace 1.22. A partir de las coordenadas del perfil real, debidamente desplazadas y orientadas, es posible obtener la curva-spline *Bezier* asociada a dichos puntos [220]. Estas curvas se caracterizan por su suavidad en comparación con las interpolaciones o las curvas-spline *cúbicas*, y aunque sólo están restringidas a pasar por los puntos extremos, mantienen perfectamente la tendencia de los puntos experimentales cuando el número de éstos es elevado (como ocurre con las coordenadas digitales). Calculando la derivada primera $\frac{dr}{dz}$ y segunda $\frac{d^2r}{dz^2}$ de la curva obtenida se puede hallar la curvatura media a partir de A.34. Si el perfil es laplaciano entonces al representar $2H$ en función de z se obtendría la siguiente recta:

$$2H = -\frac{1}{\left[1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \frac{d^2r}{dz^2} + \frac{1}{r} \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} = \frac{2}{r_o} \pm \frac{1}{l_o^2} z$$

Con el correspondiente ajuste lineal, evitando los extremos, se puede estimar r_o y l_o (en píxeles). Debido a los errores acumulados por las derivadas numéricas, la recta mostrará una oscilación impar asociada al punto ecuatorial aunque debido a su simetría no afecta al ajuste lineal. Este método puede servir para evaluar la simetría axial aplicándolo a las mitades del perfil, comparando los valores r_o y l_o así como el coeficiente de correlación lineal como se aprecia en la fig. C.5.

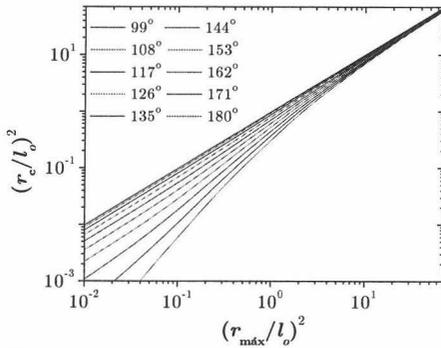
Hoy por hoy la metodología de identificación de puntos interfaciales a partir del perfil se utiliza para encontrar aquellos valores de l_o y r_o con los que comenzar el proceso de minimización, ahorrando así tiempo de computación.

C.2.2 Contorno máximo

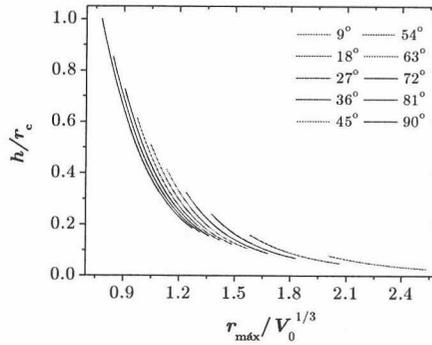
Con el desarrollo de la técnica ADSA–D (véase la sec. C.4), comenzó a tener relevancia el contorno radial máximo capturado a partir de imágenes superiores de gotas sésiles. El problema a plantear es el siguiente: ¿cómo se puede estimar el ángulo de contacto conocido el radio máximo* de una gota sésil?. Mediante Análisis dimensional [204] se puede deducir qué variables necesitará un método basado en la información geométrica vista desde arriba. Siempre que los efectos viscosos originados por el tamaño de la gota se puedan despreciar, el ángulo de contacto θ dependerá de las constantes

*Aquél que se aprecia en una vista superior

g1



g2



g3

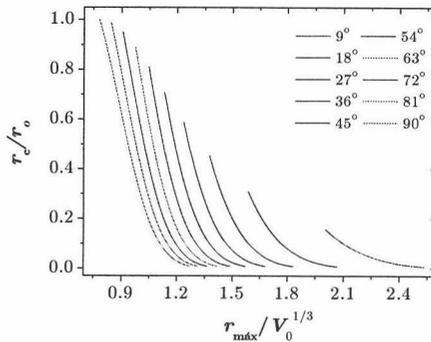


Figura C.6: Dependencia de distintas razones con las variables disponibles en la técnica ADSA-D, para justificar la existencia de la relación C.4

físicas del sistema $(\gamma, \Delta\rho, g)$, del volumen V_0 y el radio máximo $r_{\text{máx}}$ de la gota sésil de manera que:

$$\theta = f(\gamma, V_0, \Delta\rho, g, r_{\text{máx}}) \quad (\text{C.3})$$

La necesidad de incluir una variable más en comparación con C.2 se debe a la pérdida de la información tridimensional (altura) y ahí que el volumen sea la variable geométrica espacial más apropiada por su accesibilidad experimental. Aunque no existe una expresión analítica de la función C.3, es posible simplificar la dependencia en forma adimensional:

$$\frac{r_{\text{máx}}^2}{l_0^2} = f^*\left(\frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}}, \theta\right) \quad (\text{C.4})$$

Elevar al cuadrado el término de la izquierda es por comodidad como se verá. La expresión C.4 se puede justificar teóricamente. La única relación

analítica entre la longitud de capilaridad, el radio de contacto, el ángulo de contacto y el volumen de la gota es B.8:

$$\frac{V_0}{r_{\text{máx}}^3} \frac{r_{\text{máx}}^3}{l_o^3} = 2\pi \frac{r_c}{l_o} \left[\left(\frac{l_o}{r_o} + \frac{h}{2l_o} \right) \frac{r_c}{l_o} - \text{sen } \theta \right] \quad (\text{C.5})$$

que depende además de la altura h y el radio de curvatura en el ápice r_o . En la fig. C.6 se han representado distintas razones notables de un perfil laplaciano genérico obtenidas de forma numérica a partir de la ecuación de Young-Laplace. De la primera gráfica se deduce una relación de tipo:

$$\frac{r_c^2}{l_o^2} = g_1 \left(\frac{r_{\text{máx}}^2}{l_o^2}, \theta \right)$$

y junto con las otras dos es posible expresar el único término de la ecuación C.5 que depende de h y r_o , en función de las variables experimentalmente accesibles:

$$\begin{aligned} \frac{l_o}{r_o} + \frac{h}{2l_o} &= \frac{r_c}{r_o} \frac{l_o}{r_c} + \frac{h}{2r_c} \frac{r_c}{l_o} \\ &= \frac{1}{\sqrt{g_1 \left(\frac{r_{\text{máx}}^2}{l_o^2}, \theta \right)}} g_2 \left(\frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}}, \theta \right) + \frac{1}{2} g_3 \left(\frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}}, \theta \right) \sqrt{g_1 \left(\frac{r_{\text{máx}}^2}{l_o^2}, \theta \right)} \end{aligned}$$

La demostración anterior es tediosa como para que sea constructiva y aplicable. La función f^* de C.4 se puede obtener con distintas soluciones numéricas de la ecuación de Young-Laplace gracias a la siguiente correspondencia entre variables reales y variables reducidas (véase def. 1.27):

$$\frac{r_{\text{máx}}^2}{l_o^2} = \frac{r_o^2}{l_o^2} R_{\text{máx}}^2 \quad , \quad \frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}} = \frac{R_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{\widehat{V}_0}}$$

De este modo, conociendo las isolíneas de $\theta = cte$, el punto en el diagrama $\frac{r_{\text{máx}}^2}{l_o^2} - \frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}}$ que se encontrara sobre una determinada isolínea estará asociado al ángulo de contacto de dicha curva. A partir de la forma de las isolíneas (fig. C.7) y mediante mínimos cuadrados se deduce que la dependencia funcional que mejor se ajusta a la familia de curvas es:

$$\frac{r_{\text{máx}}^2}{l_o^2} = a(\theta) e^{\frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}} - c(\theta)} \left(e^{\frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}} - c(\theta)} - 1 \right) \left[b(\theta) \left(e^{\frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}} - c(\theta)} - 1 \right) + 1 \right] \quad (\text{C.6})$$

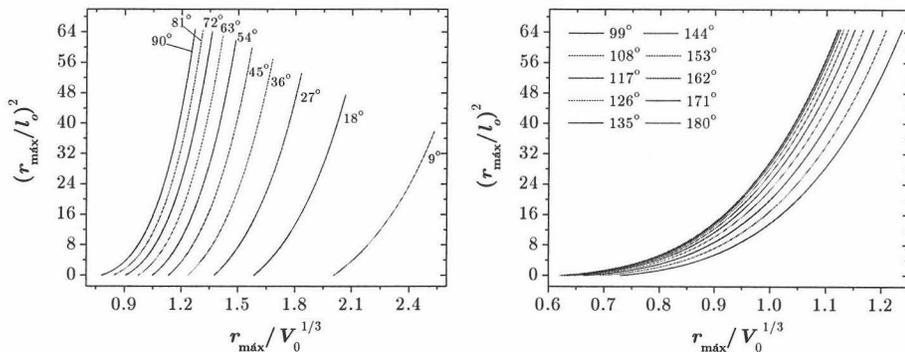


Figura C.7: Isolíneas de $\theta = cte$ conocidos el radio máximo, el volumen y las constantes físicas

donde $c(\theta)$ representa el caso límite esférico descrito en la sec. 1.5.3:

$$c(\theta) = \left(\frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}} \right)_{l_0 \rightarrow \infty} = \begin{cases} \text{sen } \theta \sqrt[3]{\frac{12}{\pi(8-9 \cos \theta + \cos 3\theta)}} & \theta < \frac{\pi}{2} \\ \sqrt[3]{\frac{12}{\pi(8-9 \cos \theta + \cos 3\theta)}} & \theta \geq \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (C.7)$$

Respecto a las funciones $a(\theta)$ y $b(\theta)$ (véase fig. C.8), dada su dependencia con un ángulo y con idea de conseguir una expresión analítica evitando así interpolaciones o funciones tipo *spline*, se aproximaron por las series ortogonales desarrolladas en función de los polinomios de Chebyshev de primera especie:

$$T_n(\cos \theta) = \cos(n\theta) \quad , \quad f(\theta) = \frac{1}{2}A_0 + \sum_{i=1}^{\infty} A_i T_n(\cos \theta)$$

$$A_i = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(\theta) T_n(\cos \theta) d\theta$$

hasta 151 términos. Otra opción sería mediante los polinomios de Legendre.

De la expresión C.6 se infiere una importante cota obtenida también por geometría diferencial [95] que sirve como criterio discriminador de casos:

$$\frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}} \geq c(\theta) \geq c(\pi) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} \quad (C.8)$$

de manera que dada la razón $\frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}}$, es posible conocer el ángulo de contacto mínimo. Por otro lado, mediante la ecuación C.5 se obtiene otra cota relacionada con la altura y el radio de curvatura en el ápice, a través de la

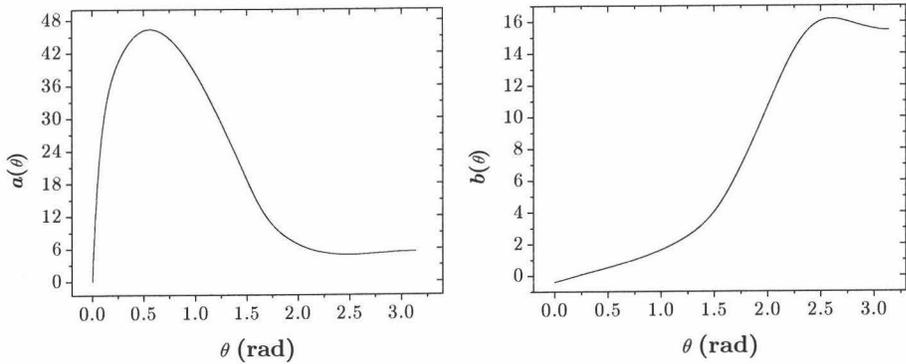


Figura C.8: Funciones $a(\theta)$ y $b(\theta)$ de la ecuación C.6

condición $V_0 > 0$:

$$\left(\frac{l_o}{r_o} + \frac{h}{2l_o}\right) \frac{r_c}{l_o} > \text{sen } \theta$$

Del mismo modo que se ha deducido la relación C.4, es posible llegar a una relación del tipo:

$$\frac{r_{\text{máx}}}{r_o} = g^* \left(\frac{r_{\text{máx}}}{\sqrt[3]{V_0}}, \theta \right)$$

tal y como se introdujo en 1.45. Con esta expresión se estima el radio de curvatura en el ápice pero dado que carece de interés físico, no se utiliza.

C.3 ADSA-P (Profile)

C.3.1 Fundamento

Existen distintas estrategias a la hora de aplicar la técnica ADSA-P, según los algoritmos numéricos y/o el procesamiento de imágenes utilizados [205, 276, 257, 122, 161, 86]. A continuación se detalla el algoritmo numérico (fig. C.9) empleado en este trabajo sin entrar en la parte de tratamiento digital de imágenes [273, 274].

Mediante un calibrado previo se determina el tamaño de pixel corregido ante posibles aberraciones ópticas así como la dirección vertical*. Tras la captura, digitalización, detección y extracción de perfil se obtienen las coordenadas digitales (en píxeles) del perfil de una gota o burbuja con simetría

* que por definición es la *dirección de la plomada*

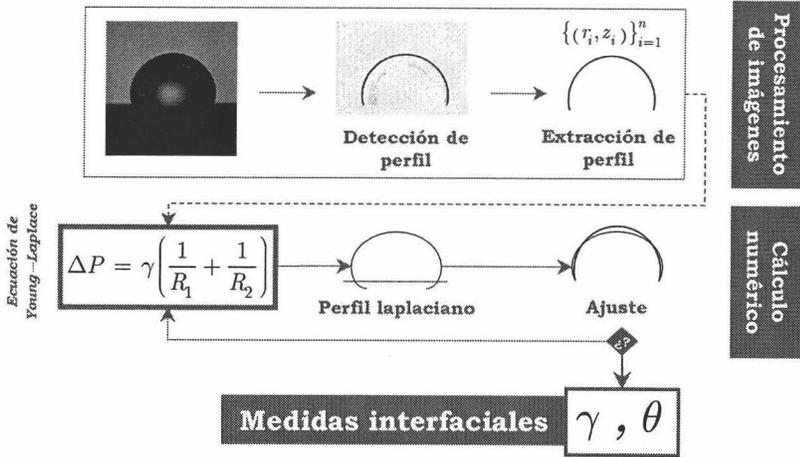


Figura C.9: Fundamento de ADSA-P

axial como se aprecia en la gráfica de la izquierda de la fig. C.10, donde se ha desplazado el perfil digital respecto al punto más bajo o alto (ápice). Tras aplicar el calibrado se obtienen las coordenadas físicas del perfil debidamente alineado con respecto a la vertical y a continuación se superponen las mitades para obtener la curva generatriz que será la que guarde toda la información de la interfaz a la vez que sirve como comprobación de la hipótesis de simetría axial (véase fig. C.10). Los puntos se desplazan hasta hacer coincidir el ápice con el origen de coordenadas y con el eje z dirigido hacia el interior de la gota/burbuja quedando finalmente el conjunto de puntos experimentales $\{(r_i, z_i)\}_{i=1}^n$ sobre los que se aplicará el proceso de optimización, por mínimos cuadrados, que tratará de ajustarlos al meridiano laplaciano (discretizado):

$$\left\{ \left(r_o R_{\text{teo}} \left[S_j, \frac{r_o^2}{l_o^2} \right], r_o Z_{\text{teo}} \left[S_j, \frac{r_o^2}{l_o^2} \right] \right) \right\}_{j=1}^{m>n}$$

asociado a los valores l_o y r_o propuestos, y con una longitud $S_{\text{máx}}$ estimada a partir del perímetro experimental, $s_{\text{máx}}$. Dicho proceso se subdivide en dos, el primero se encarga de encontrar el punto teórico más cercano a un punto i -ésimo experimental, esto es minimizar la distancia:

$$d_{ij}^{(1)}(r_o, l_o; S_j) \equiv \frac{1}{2} \left[\left(r_o R_{\text{teo}} \left[S_j, \frac{r_o^2}{l_o^2} \right] - r_i \right)^2 + \left(r_o Z_{\text{teo}} \left[S_j, \frac{r_o^2}{l_o^2} \right] - z_i \right)^2 \right]$$

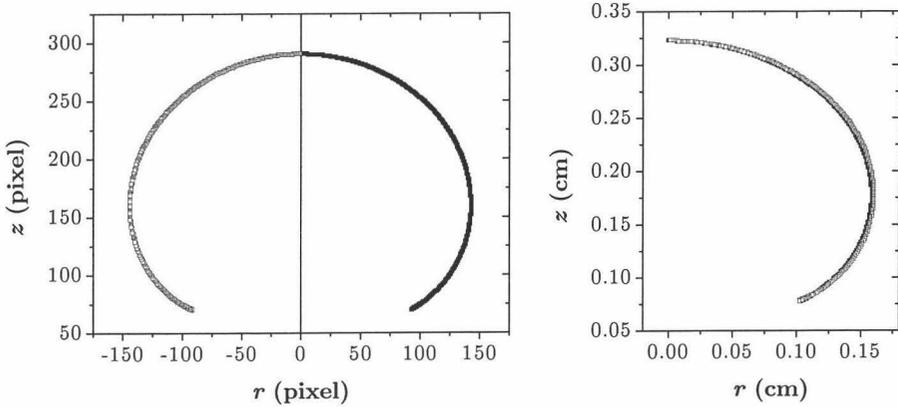


Figura C.10: Comprobación de la simetría axial

con respecto a S_j :

$$\min_{S_j} d_{ij}^{(1)}(r_o, l_o; S_j) = d_{ik}^{(1)}(r_o, l_o; S_k)$$

$$d_i^{(2)}(r_o, l_o) \equiv d_{ik}^{(1)}(r_o, l_o; S_k)$$

Y el segundo minimiza la suma de los cuadrados de las distancias entre puntos próximos, $d_i^{(2)}$, con respecto a l_o y r_o :

$$\min_{r_o, l_o} \sum_{i=1}^n d_i^{(2)}(r_o, l_o)$$

El proceso de optimización se puede acelerar utilizando el método *simplex* “cuesta abajo” junto con el ajuste por *splines* de los puntos experimentales [220], sobre todo cuando se dispone de más de 1500 puntos experimentales. En muchas ocasiones resulta difícil encontrar la posición del ápice (r_{ap} , z_{ap}) por lo que otra opción consiste en incluir las coordenadas del ápice como optimizadores, utilizando entonces el perfil experimental sin desplazar.

Toda iteración requiere unos apropiados valores iniciales que en este caso podrían ser los correspondientes a la situación física de $l_o^{(0)} \rightarrow \infty$, es decir, ausencia de gravedad, donde la gota sería esférica. Los parámetros geométricos iniciales se estiman a partir del ajuste por mínimos cuadrados de los puntos experimentales, antes de superponer las mitades, a una elipse

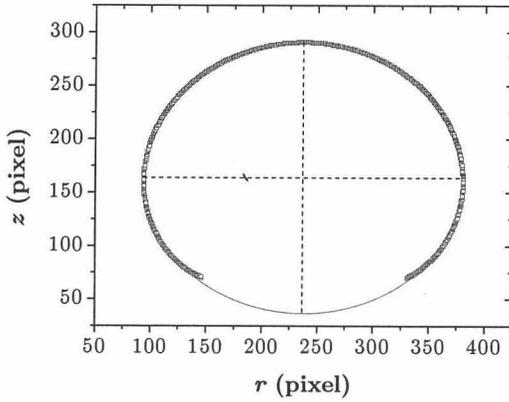


Figura C.11: Ajuste del perfil a una elipse para la obtención de los parámetros iniciales de optimización

genérica (fig. C.11):

$$\frac{(r_{elip} - x_c)^2}{a^2} + \frac{(z_{elip} - y_c)^2}{b^2} = 1 \Rightarrow \begin{cases} r_{ap}^{(0)} = x_c \\ z_{ap}^{(0)} = y_c - b \\ r_o^{(0)} = \frac{a^2}{b} \end{cases}$$

con idea de hacer extensible este método a gotas voluminosas (elipsoidales). Existen otras alternativas donde se ajusta a un polinomio [61]

Siguiendo la filosofía de las técnicas goniométricas clásicas, muchos de los parámetros geométricos siguen siendo accesibles desde la imagen, directamente como el ángulo de contacto y todas las longitudes características o a través de la interpolación de los puntos del meridiano promedio: $r(z)$ o $(r(s), z(s))$ junto con las ecuaciones A.30a, A.30b y A.35 para determinar el área, el volumen y el radio de curvatura del ápice. Sin embargo, la filosofía de la técnica ADSA-P consiste en determinar la curva laplaciana que mejor se ajuste al perfil experimental y a partir de ésta hallar los parámetros puramente geométricos como área, volumen, ángulo de contacto, radio de contacto, altura, radio ecuatorial, etc., y las magnitudes físicas como la tensión superficial e incluso la densidad [304]. Se trata de una técnica global que no depende de la elección de ningún punto de referencia como ocurre con el goniómetro y que hace uso del perfil completo.

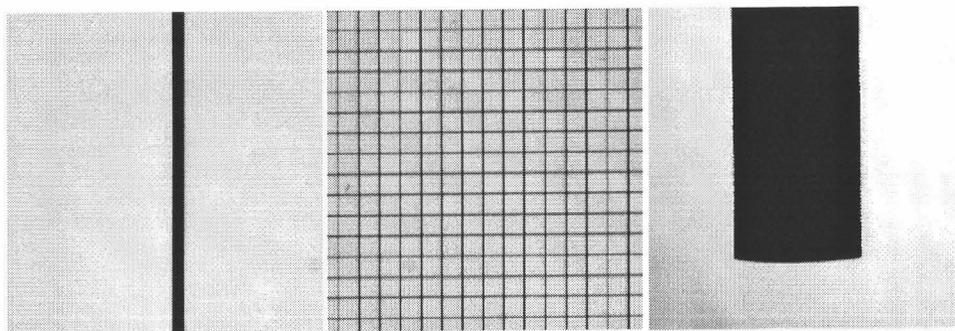


Figura C.12: Plomada, rejilla y barra de calibrado

C.3.2 Dispositivo experimental

La luz que recibe un sistema óptico desde un objeto iluminado produce una imagen bidimensional de dicho objeto. Esta imagen se puede procesar directamente utilizando un ordenador, mediante la conversión de la señal eléctrica analógica que proviene del dispositivo de grabación (cámara) en una matriz bidimensional de las intensidades discretizadas en intervalos equiespaciados. La matriz resultante es una señal digital que contiene los datos de la imagen en forma de *pixeles** con intensidades asignadas. En el caso de imágenes en blanco y negro, los valores de intensidad de cada pixel se denominan niveles de grises. Tras la digitalización, la matriz de datos se almacena en memoria para bien mostrarla en pantalla o procesarla y analizarla en el ordenador.

Dadas las típicas dimensiones de gotas y burbujas es necesario un microscopio. A través del acoplamiento de una cámara CCD (Charge Couple Device) al microscopio, orientado horizontalmente, se consigue la señal de vídeo de la imagen, digitalizándose por medio de una tarjeta digitalizadora de vídeo en ventana insertada en un ordenador PC compatible, donde se ejecutan una serie de programas informáticos encargados de la captura, el procesamiento de las imágenes y el cálculo de las medidas interfaciales de interés. Las interfaces se iluminan por contraste mediante una fuente intensa de luz blanca que pasa por unos difusores para minimizar el efecto de calentamiento sobre la gota y conseguir un fondo luminoso suficientemente uniforme.

Ya que en la ecuación de Young-Laplace interviene la gravedad, debe conocerse la dirección vertical por medio de una plomada que corrija la desviación de la cámara CCD. Como se trata de un dispositivo óptico ha de realizarse un calibrado previo con el que se corrijan las posibles aberraciones geométricas y se obtenga la correspondiente transformación geométrica entre

*De la contracción inglesa, *picture element*

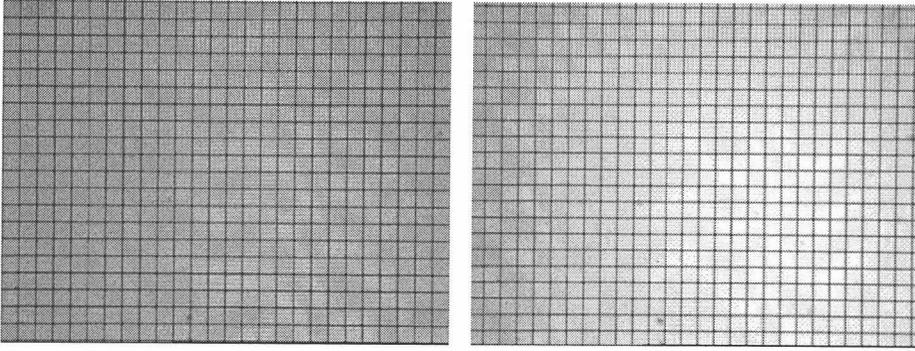


Figura C.13: No-Uniformidad en el campo de iluminación y aparición de aberración tipo barril según aumentan los aumentos del microscopio. Las situaciones mostradas corresponde a mínimo y máximo aumento

pixel y unidad de longitud. Para experimentos realizados en aire se utiliza una rejilla de retículas cuadradas de lado conocido mientras que cuando la interfaz se forma en medio líquido, debido a la refracción, se utiliza una barra de ancho conocido (respecto a todos los elementos del calibrado véase fig. C.12).

Las condiciones de medida deben estar en consonancia con el equilibrio térmico, equilibrio químico y mecánico requeridos para aplicar el formalismo descrito en la sec. B.2, por ello se necesita termostatar la cubeta donde se encuentre la gota o burbuja, proporcionar una atmósfera saturada de vapor del líquido (evitando a su vez la evaporación) y aislar al sistema de oscilaciones externas.

Las posibles vibraciones que se dan dentro como alrededor de la zona de trabajo pueden producir movimientos indeseados de los elementos ópticos y/o de la gota dando lugar a desalineamientos, aberraciones e imágenes movidas. De ahí que los experimentos capilares se deban realizar asegurando una estabilidad total del sistema óptico como de la gota. Los laboratorios normalmente están sometidos a un amplio intervalo de frecuencias de vibración originadas por fuentes que no se pueden eliminar:

- El suelo propaga vibraciones en el intervalo de 10 Hz a 30 Hz por el paso de personas, tráfico, actividad sísmica y construcción.
- Los edificios elevados pueden balancearse con el viento con frecuencias desde 1 Hz hasta 10 Hz.
- La maquinaria pesada genera vibraciones por encima de los 200 Hz.

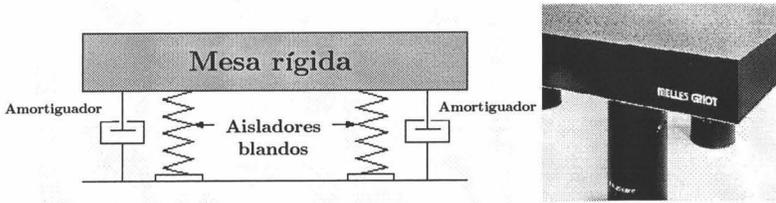


Figura C.14: Mesa óptica antivibratoria

Debido a esto el laboratorio se encuentra en un sótano y se utilizan mesas ópticas *antivibratorias* que proporcionan una superficie de trabajo rígida y virtualmente carente de vibraciones ambientales manteniendo los componentes de un experimento en posiciones relativas fijas. Las patas de soporte de las mesas poseen un mecanismo de suspensión de aire que reduce prácticamente todas las vibraciones dos órdenes de magnitud (fig. C.14). El tablero es suficientemente rígido y pesado para evitar resonancias y disminuir la inercia, y contiene amortiguadores internos para suprimir las oscilaciones remanentes que se originan con golpes fuertes o movimientos sobre el tablero. Todo el dispositivo (salvo el ordenador) descansa sobre esta mesa antivibratoria.

Los elementos del dispositivo experimental (fig. C.15) son:

1. Microscopios (objetivo Apozoom Leitz[®] MACRO 200; sistema de lentes *invaritar*)
2. Fuentes luminosas (bombilla variable con vidrios esmerilados como difusores; fuente Stocker & Yale[®] Inc., *Mille Luce* M1000 basada en fibra óptica en cuyo extremo se encuentra el difusor y foco a la vez Dolan-Jenner Industries[®] Inc., QVABL)
3. Cámaras de video CCD monocromo (Sony[®] SSC-M370CE y COHU[®] 4910 CCIR con una resolución de 752×582 píxeles). En las cámaras que utilizan tecnología de estado sólido (CCD), la luz que incide sobre cada elemento genera una carga proporcional a la intensidad lumínica, recogiendo esta carga mediante condensadores, y transferida en forma de corriente a un amplificador. La imagen aparece como una serie de voltajes a la salida del amplificador. Las ventajas más importantes de las cámaras CCD son su gran robustez mecánica, su alta sensibilidad, difícil saturación, así como un peso y un tamaño reducidos
4. Tarjetas digitalizadoras (Data Translation[®] DT-2855 Mach Series con una resolución de 768×512 píxeles y 256 niveles de grises; Data

Translation[®] DT-3155 Mach Series con una resolución de 768×576 pixeles y 256 niveles de grises. Velocidad de captura: 25 imágenes/s como el formato PAL de televisión aunque en realidad es de 5 imágenes/s tras el almacenamiento). Ha de notarse que las resoluciones de las tarjetas digitalizadoras y las cámaras de video son parecidas para prevenir la pérdida de precisión durante la detección de intensidad por cada fotocélula de la CCD

5. Ordenadores PC (Pentium[®] III 128 MB RAM 350 MHz)
6. Programas informáticos de captura, procesado y cálculo: Dinaten[®] y Contacto[®]. Estas aplicaciones han sido diseñadas por el profesor de la Universidad de Granada, D. Juan Antonio Holgado Terriza [274]. Inicialmente el programa de captura, procesamiento y cálculo se implementó bajo el sistema operativo Microsoft DOS[®] [273], aunque actualmente existe una versión ampliada y mejorada que aprovecha las ventajas del sistema operativo Microsoft Windows[®]. Ambas aplicaciones llevan incluido el algoritmo ADSA-P en su forma original [151] y han mejorado la detección de bordes utilizando métodos de detección de esquinas para su aplicación a gotas sésiles, gotas pendientes, burbujas cautivas y burbujas “pendientes invertidas”. Hasta la fecha se han desarrollado sofisticados métodos numéricos para el análisis de imágenes y el cálculo, proporcionando excelentes resultados aunque sacrificando bastante tiempo de computación [275]. La aplicación utilizada es el resultado del compromiso entre un instrumento rápido y simple a la vez que con suficiente exactitud y reproducibilidad como para hacerlo portátil y útil en muchas situaciones prácticas
7. Celdas termostatazadoras por las que fluye un circuito de agua a la temperatura deseada (Heto[®] COMFORT) y cubetas de vidrio (Hellman[®]) que mantienen la humedad relativa constante evitando corrientes de aire y la contaminación externa
8. Microposicionadores horizontales y verticales compuestos por tornillos micrométricos sobre los que se sitúan las celdas y que permiten mover libremente la superficie en cualquier dirección incluso alinear la superficie horizontalmente
9. Jeringas de insulina desechables con la aguja sin biselar y cubierta con capilar de teflón
10. Puntas adecuadas para la formación de gotas sésiles, burbujas cautivas o burbujas “pendientes invertidas”

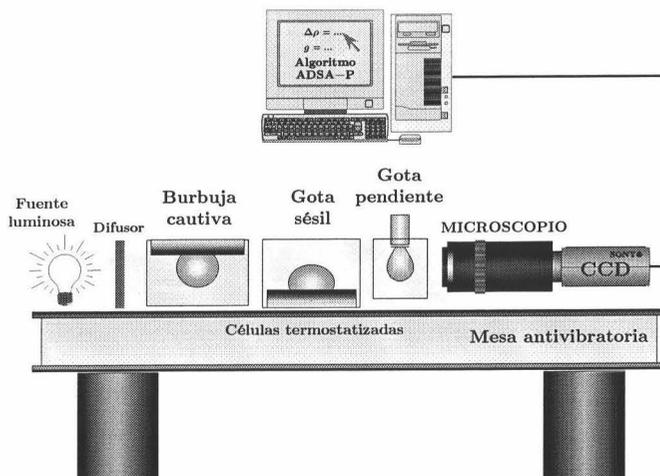


Figura C.15: Dispositivo ADSA-P

11. Rejilla con retículas cuadradas de 0.25 mm de lado (Graticules Ltd[®] Tonbridge) y barra de 0.18 cm de ancho
12. Plomada que consiste en un hilo de nailon tintado (por motivos de contraste) del que cuelga un objeto pesado y que se introduce en una pequeña cubeta de glicerina para amortiguar las oscilaciones
13. Mesas antivibratorias (Melles Griot[®]; Kinetic Systems[®] Inc., Vibra-plane Series 505)

En la mayoría de los casos cuando dos fases se encuentran en equilibrio, la cantidad de tensioactivo contaminante necesaria para formar una monocapa es muy pequeña. Por ejemplo, si cada molécula de impureza ocupase 0.4 nm^2 , un simple cálculo demuestra que se necesitarían 2.5×10^{14} moléculas para cubrir un área de 1 cm^2 . Pero este número de moléculas corresponde a una concentración de tan solo $0.4 \mu\text{M}$ en un volumen de 1 cm^3 . Debido a la relativamente alta tensión superficial del agua, ésta es particularmente susceptible a la contaminación superficial. De ahí que contrastando el valor de la tensión superficial del agua se indica su pureza. La posibilidad de contaminación superficial y el condicionante de alta pureza se deben tener en mente cuando se planifiquen, realicen y evalúen experimentos que involucren fenómenos interfaciales. Por estas razones, el laboratorio se encuentra en condiciones de extrema limpieza y con un adecuado sistema de ventilación para purificar y renovar el ambiente.

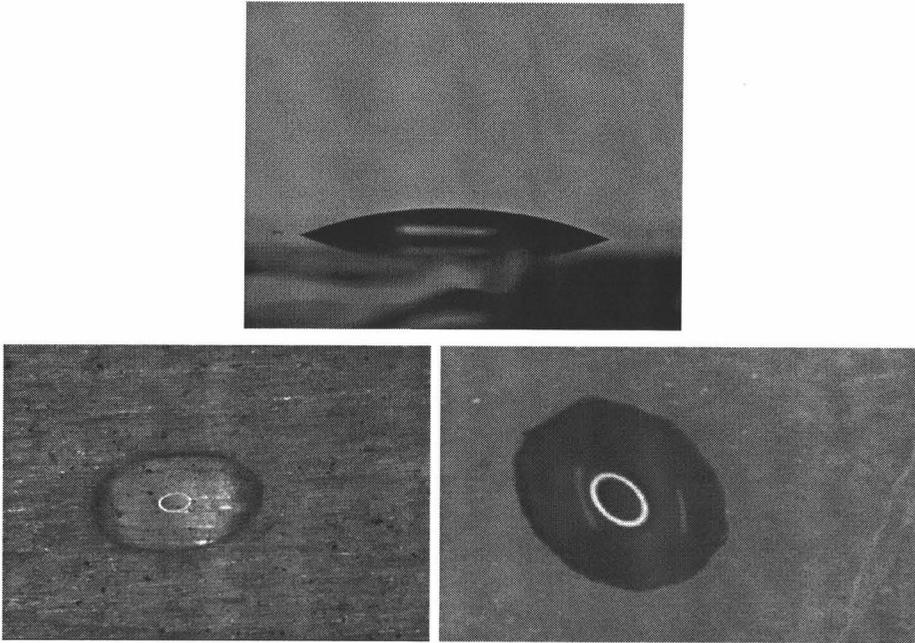


Figura C.16: Distintas gotas sésiles sobre un portaobjeto de vidrio, sobre viruta de madera y sobre lámina pulida de roca

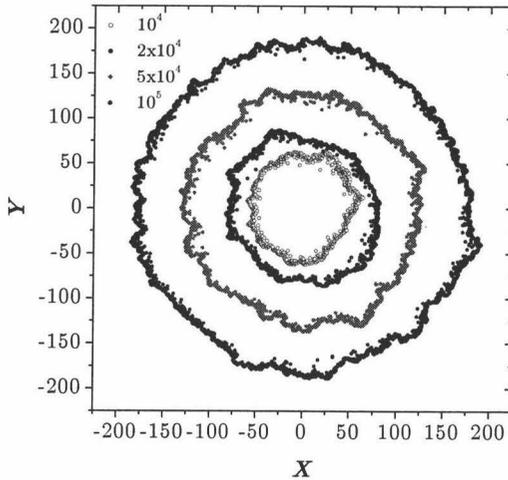


Figura C.17: Simulación del proceso de extensión según el número de *quasi-moléculas* extendidas

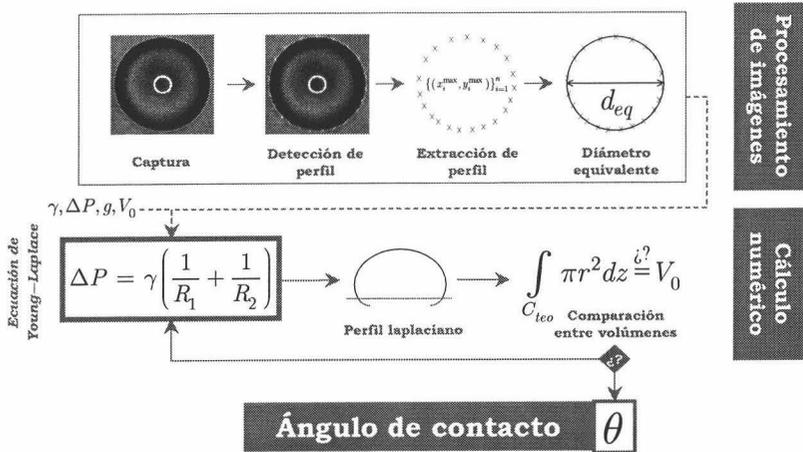


Figura C.18: Fundamento de ADSA–D

C.4 ADSA–D (Diameter)

C.4.1 Fundamento

Para estudiar sólidos se suelen utilizar los métodos de gota sésil y burbuja cautiva (véase sec. C.7.2). Pero existen determinadas situaciones donde no es posible aplicar métodos basados en el perfil de la interfaz (ADSA–P), por ejemplo, al tratar superficies ideales altamente hidrófilas, donde los ángulos de contacto son inferiores a $15^\circ - 20^\circ$ (véase la imagen superior de la fig. C.16), de tal manera que la gota muestra muy poca curvatura perdiendo bastante información geométrica de su perfil [113, 150]. Aunque una situación mucho más típica y práctica se da con ciertas superficies no ideales, es decir, relativamente rugosas y heterogéneas donde la patente falta de simetría en las gotas (véase imágenes inferiores de la fig. C.16) imposibilita el uso de la técnica ADSA–P [77, 142, 283, 1, 289]. Como alternativa surge la técnica ADSA–D [127, 256, 185, 1] que hace uso de una vista superior de la gota.

Con idea de inspeccionar la forma que adopta la línea de tres fases se puede simular, cualitativamente, el fenómeno microscópico de extensión de un líquido en una superficie real (con una distribución aleatoria de microrugosidades y/o heterogeneidades) aplicando el modelo de Eden*. El algoritmo [106, 107] consiste en colocar la primera partícula (*cuasimolécula*) del líquido en el punto (0, 0) de una red bidimensional, a continuación se elige *aleatoriamente* uno de los nodos vecinos más próximas, se coloca una nueva partícula

* Biólogo que propuso este mecanismo para el crecimiento de tumores

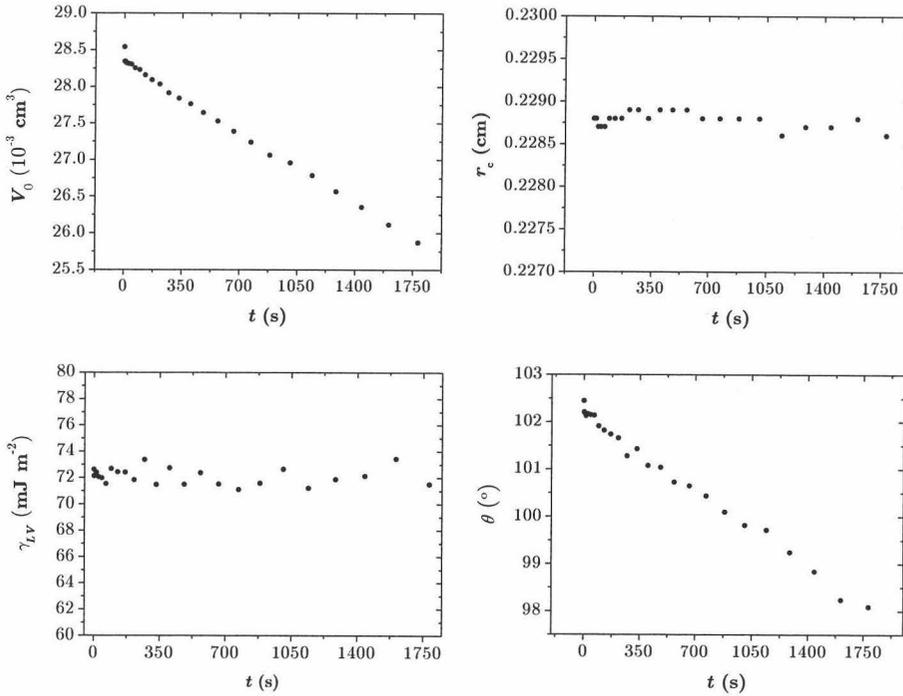


Figura C.19: Efecto de la evaporación de una gota de agua sobre teflón. Se observa cómo el volumen y el ángulo de contacto decrecen linealmente con el tiempo mientras el radio de contacto y la tensión superficial son constantes

en ese punto, se vuelve a elegir entre los vecinos más próximos de estas dos partículas adyacentes y se coloca otra partícula; así sucesivamente. En la fig. C.17 se representan aquellos puntos del sólido seco, es decir, el *frente* del líquido; observando cómo el área mojada toma forma pseudocircular con las típicas perturbaciones que sufren los contornos reales debido a la existencia de zonas con distinta energía superficial o por la propia rugosidad. También se puede apreciar algunos nodos del sólido todavía por mojar, en las cercanías de la periferia.

Tal y como se ha comentado mediante simulación, los contornos observados no son circulares adoptando formas desde ovaladas hasta irregulares. Si se pretende que sea coherente la aplicación de la técnica ADSA, ha de definirse un diámetro máximo promedio con el que estimar un ángulo de contacto promedio. De esta forma, la idea que subyace en la técnica ADSA-D es que el diámetro máximo promedio que se observa corresponderá al *diámetro máximo equivalente o efectivo de una hipotética gota axisimétrica del*

C	$\bar{d}_{\text{máx}}$	$\langle d_{\text{máx}} \rangle$	$\sqrt{\langle d_{\text{máx}}^2 \rangle}$
$\frac{4\pi A}{L^2}$	$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} r_{\text{máx}}(\varphi) d\varphi$	$\frac{L}{\pi}$	$2\sqrt{\frac{A}{\pi}}$

Tabla C.1: Parámetros geométricos notables para curvas planas cerradas

mismo líquido e igual volumen cuyo ángulo de contacto corresponderá con el ángulo de contacto aparente (véase pág. 80). Una ventaja añadida de la técnica ADSA–D es la posibilidad de analizar la línea de contacto real para el caso $\theta \leq \frac{\pi}{2}$ rad (véase sec. C.6).

El diámetro máximo equivalente d_{eq} , el volumen de la gota V_0 , la tensión superficial del líquido γ , la diferencia de densidad entre fases (aproximadamente la del líquido) $\Delta\rho$ y la aceleración de la gravedad del lugar* g , forman los datos iniciales necesarios para el algoritmo ADSA–D (fig. C.18) que resuelve la ecuación de Young–Laplace con los sistemas de ecuaciones diferenciales 1.2 según el caso; y termina por evaluar el ángulo de contacto. El algoritmo ADSA–D se subdivide en dos:

- a. ADSA–CD (Contact Diameter) donde el máximo paralelo corresponde con la línea de tres fases ($\theta < \frac{\pi}{2}$) luego $d_{\text{máx}} = 2r_c$ y $\phi(r_c) = \theta$,
- b. ADSA–MD (Maximum Diameter) donde la línea de tres fases está oculta por la superficie libre de la gota vista desde arriba y lo que se aprecia es el paralelo ecuatorial ($\theta \geq \frac{\pi}{2}$). En este caso el diámetro es el ecuatorial $d_{\text{máx}} = 2r_{ec}$ en vez del diámetro de contacto y $\phi(h) = \theta$.

El algoritmo comienza suponiendo $\theta \geq \frac{\pi}{2}$ con lo que el diámetro máximo debe corresponder con el ecuatorial. A continuación se realiza un proceso iterativo para calcular $V_{\frac{\pi}{2}}$ y compararlo con V_0 , que se puede resumir conceptualmente mediante la dependencia C.4, haciendo $\theta = \frac{\pi}{2}$ y $r_{\text{máx}} = r_{ec}$. Si $V_{\frac{\pi}{2}} \leq V_0$ la suposición es correcta aplicando ADSA–MD y en caso contrario, se aplica la técnica ADSA–CD. La forma de proceder con esta técnica es realizar medidas de la tensión superficial del líquido[†] utilizando el método de gota pendiente junto con la técnica ADSA–P, y una vez conocidas las constantes físicas del sistema, aplicar el algoritmo ADSA–D.

Esta técnica es muy sensible al volumen V_0 por lo que deberá evitarse la evaporación en los estudios dinámicos, aunque para superficies hidrófilas y estudios estáticos donde se captura la gota en los instantes iniciales no es tan crítica la pérdida de volumen ya que el radio de contacto se mantiene

*9.79669 m s⁻² en Granada (latitud 37.16° y altitud 670 m)

†En realidad bastaría conocer la razón $\frac{\Delta\rho g}{\gamma}$

	Elipse	Circunferencia perturbada
$r_{\text{máx}}(\varphi)$	$\frac{r_2}{\sqrt{1 + \frac{2-\varepsilon}{1-\varepsilon}\varepsilon \sin^2 \varphi}}$	$r_0 \left[1 + \frac{\varepsilon}{2} T_{k_1+k_2} \left(\cos \frac{\varphi}{2} \right) T_{k_1-k_2} \left(\cos \frac{\varphi}{2} \right) \right]$
C	$\frac{\pi^2(1-\varepsilon)}{\left[2\mathbb{E} \left(\sqrt{\varepsilon(2-\varepsilon)} \right) \right]^2}$	—
$\bar{d}_{\text{máx}}$	$2r_1 \frac{2}{\pi} \mathbb{K} \left(\sqrt{\varepsilon(2-\varepsilon)} \right)$	$2r_0$
$\sqrt{\langle d_{\text{máx}}^2 \rangle}$	$2r_2 \sqrt{1-\varepsilon}$	$2r_0 \sqrt{1 + \frac{\varepsilon^2}{8}}$
ε	$1 - \frac{r_1}{r_2}$	$\frac{r_2-r_1}{r_0}$

Tabla C.2: Parámetros geométricos notables para el modelo elíptico y el de circunferencia perturbada. Notación: $T_n(\cos \theta) = \cos(n\theta)$ polinomio de Chebyshev de primera especie (polinomios ortogonales), $\mathbb{K}(k) \equiv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2 \sin^2 \varphi}}$ integral elíptica completa de primera especie y $\mathbb{E}(k) \equiv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-k^2 \sin^2 \varphi} d\varphi$ integral elíptica completa de segunda especie

constante (fig. C.19). Inicialmente [156], ADSA–D ajustaba, mediante mínimos cuadrados, los puntos del contorno máximo a una circunferencia para obtener el *diámetro máximo equivalente*. Pero se dan casos donde existe una clara anisotropía en la superficie que dicta la extensión de la gota hacia direcciones privilegiadas, luego no tiene sentido utilizar un único diámetro equivalente. Por este motivo se buscan alternativas basadas en el análisis de curvas cerradas no–circulares. Así la nueva estrategia de ADSA–D consiste en encontrar aquella curva que mejor se ajuste al contorno máximo real de una gota sésil sobre una superficie no ideal.

C.4.2 Curvas cerradas planas

Cuando se tratan curvas planas cerradas es posible caracterizarlas mediante una serie de parámetros y longitudes. Una de las principales características es la *compacidad* que da idea de la eficiencia con la que un contorno cerrado de longitud L encierra un área A . Así, suponiendo que el contorno

encierra un polígono regular de $n \geq 3$ lados: $C = \frac{\pi}{n} \cot \frac{\pi}{n}$, entonces en el límite $n \rightarrow \infty$ se obtendrá la compacidad máxima, que corresponderá con la circunferencia (véase fig. C.21): el contorno más compacto al encerrar un área máxima para un perímetro dado o poseer un perímetro mínimo para un área dada. Para cualquier curva cerrada es posible definir un parámetro de simetría, ε , que dé idea de la desviación de la forma circular. Por otro lado, se pueden definir tres tipos de longitudes promedio (véase tabla C.1): el *diámetro medio*, el *diámetro lineal medio* y el *diámetro cuadrático medio*. La compacidad se puede reescribir en función de los promedios geométricos anteriores:

$$C = \frac{\langle d_{\text{máx}}^2 \rangle}{\langle d_{\text{máx}} \rangle^2}$$

La curva más simple que se puede utilizar para modelar la forma del contorno máximo real es la elipse [93, 232, 210] con semieje menor r_1 y semieje mayor r_2 . Una elipse se considera como una perturbación no lineal, en primer orden, de una circunferencia de radio igual a su radio medio y con un parámetro perturbativo igual al parámetro de simetría ε :

$$r(\varphi) = \bar{r} + \varepsilon r_\varepsilon(\varphi)$$

Seguindo esta idea es posible definir la familia de curvas generadas a partir de la deformación de una circunferencia de radio $\bar{r}_{\text{máx}}$ (véase tabla C.2 y fig. C.20) como por ejemplo:

$$r_{\text{máx}}(\varphi) = \bar{r}_{\text{máx}} + \varepsilon \sum_{i=1}^m T_i(\cos \varphi)$$

donde $T_i(\cos \varphi)$ es un polinomio de Chebyshev de orden i . Para comparar estos modelos, en la fig. C.21 se representan sus compacidades con respecto a la asimetría.

De los posibles candidatos a *diámetro máximo equivalente*, destaca el diámetro cuadrático medio al encontrarse entre los otros dos promedios con lo que ni sobreestima ni infravalora el valor del área real (véase fig. C.22). Con ello el mejor estimador del diámetro equivalente es el cuadrático al propagar menor error [6, 7] y apoyándose en simulaciones [39, 160] donde el área de mojado sobre superficies reales coincidirá con el área circular a la que tiende por efecto exclusivo de la tensión interfacial. Según la bibliografía [256] la incertidumbre del ángulo de contacto sobre superficies ideales obtenido a través del área de mojado con la técnica ADSA–CD es ligeramente menor que la correspondiente a la técnica ADSA–P con el perfil.

Una vez que se dispone de la ecuación del contorno máximo, según la asimetría mostrada (ε), se puede estimar el ángulo de contacto local asociado

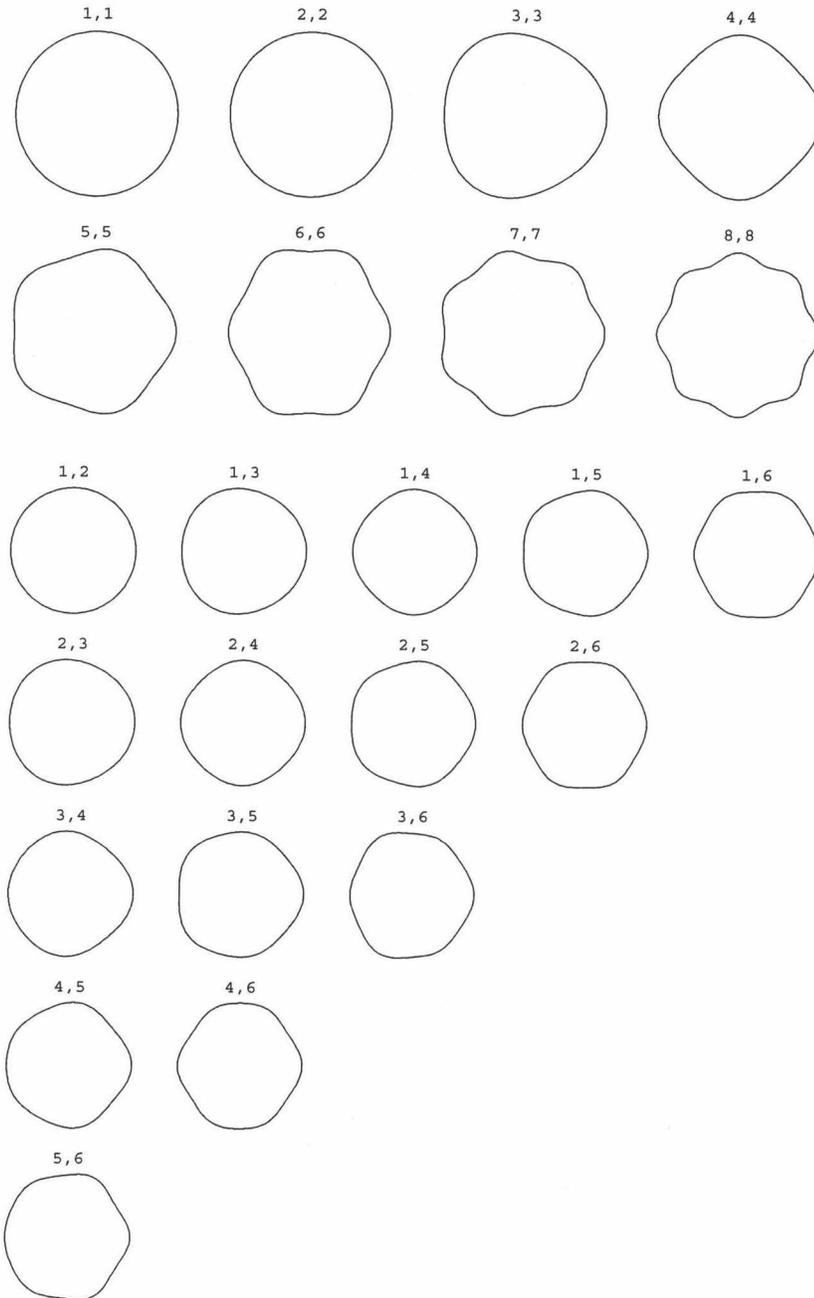


Figura C.20: Modelo de líneas de contorno máximo para distintos pares (k_1, k_2) y con una perturbación de $\varepsilon = 0.1$

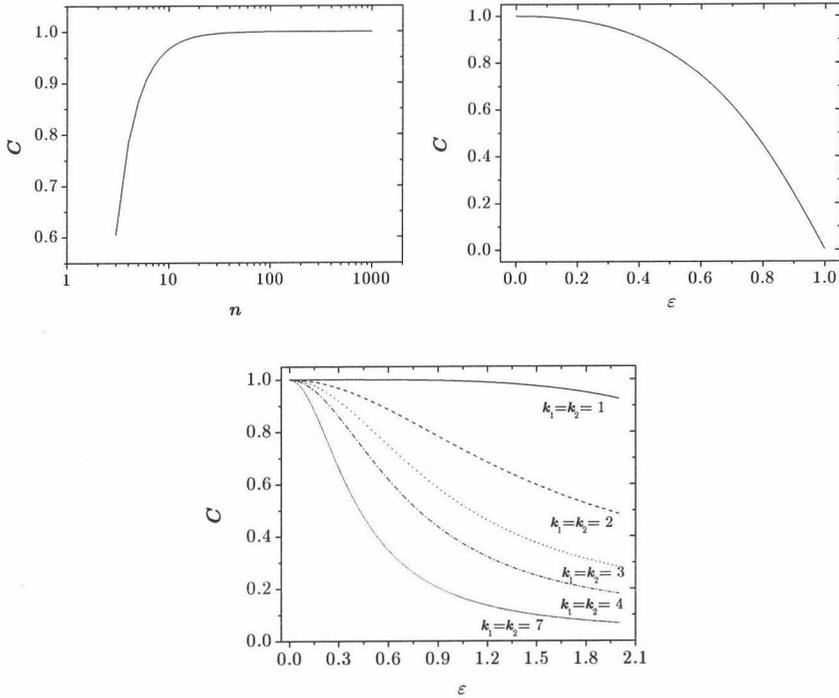


Figura C.21: Compacidades teóricas para un contorno poligonal, una elipse y una circunferencia perturbada

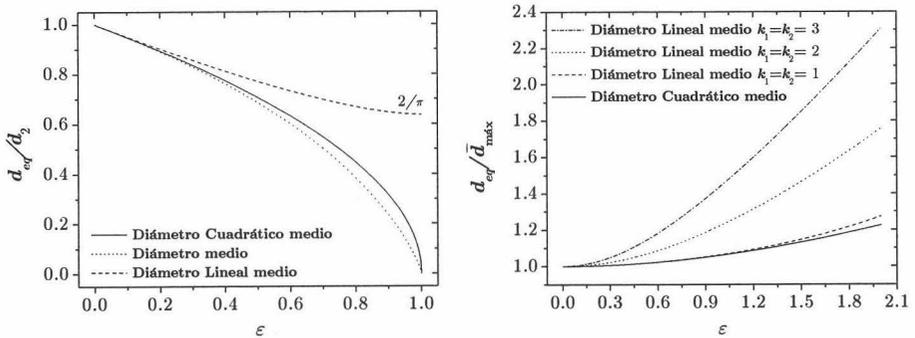


Figura C.22: Evolución de los distintos candidatos a *diámetro máximo equivalente* (normalizado) con el parámetro de simetría ϵ , para el contorno elíptico y la circunferencia perturbada

al diámetro máximo en una dirección dada y con ésta obtener promedios como $\langle \cos \theta \rangle$ (véase ec. 1.63).

C.4.3 Tratamiento de imágenes y análisis de contornos

Tras la captura de la imagen, ha de detectarse el máximo paralelo de la gota y extraer sus coordenadas, es decir, conseguir una lista de puntos del tipo:

$$\left\{ \left(x_i^{pix}, y_i^{pix} \right) \right\}_{i=1}^n$$

Existen dos algoritmos principales de detección:

- filtrado morfológico no lineal combinado con umbralización [7] y,
- enlazado secuencial multiresolución (Multiresolution Sequential Edge Linking) [51]

El primero consiste en umbralizar la imagen (dada en niveles de grises) y aplicar secuencias de operaciones morfológicas de erosión—dilatación, con las que se destaca el objeto del fondo. La segunda opción utiliza una pirámide de imágenes a distinto tamaño (multiresolución) donde la información sobre los contornos contenida a bajas resoluciones sirve para guiar la búsqueda secuencial del objeto hasta resoluciones mayores. Como consecuencia, no es necesaria información *a priori* como en el primer algoritmo. En cuanto a la extracción, el usuario debe dar las coordenadas de un punto interior al contorno a partir del que comience a buscar la periferia y a continuación recorrerla identificando los pixeles que están conectados a otros 8 pixeles con el mismo nivel de gris hasta que llega al punto de partida [144, 7].

La curvatura es el parámetro por excelencia que puede identificar contornos. Particularmente, la curvatura en puntos caracterizados por algún tipo de inflexión o esquina, se puede utilizar para comenzar con la segmentación. Además, el signo de la curvatura puede usarse para identificar la concavidad de los contornos. Existen distintos procedimientos para estimar la curvatura de una curva discretizada, tanto cualitativos [284] como cuantitativos. Como ejemplo existe un algoritmo [31] que cuantifica la curvatura de un contorno en un punto dado mediante el área, A , de intersección entre un patrón circular de radio r centrado en el punto y el interior del contorno:

$$\kappa \simeq 3 \frac{A}{r^3} - \frac{3\pi}{2r} \quad , \quad \kappa_{pix} = 2.807 \frac{A_{pix}}{r_{pix}^3} - \frac{2.586\pi}{2r_{pix}}$$

Con imágenes bien contrastadas, el contorno detectado corresponde con el real y está completo. Sin embargo, pueden aparecer pequeñas irregularidades cóncavas y convexas, resultado de la adherencia de la línea de contacto en

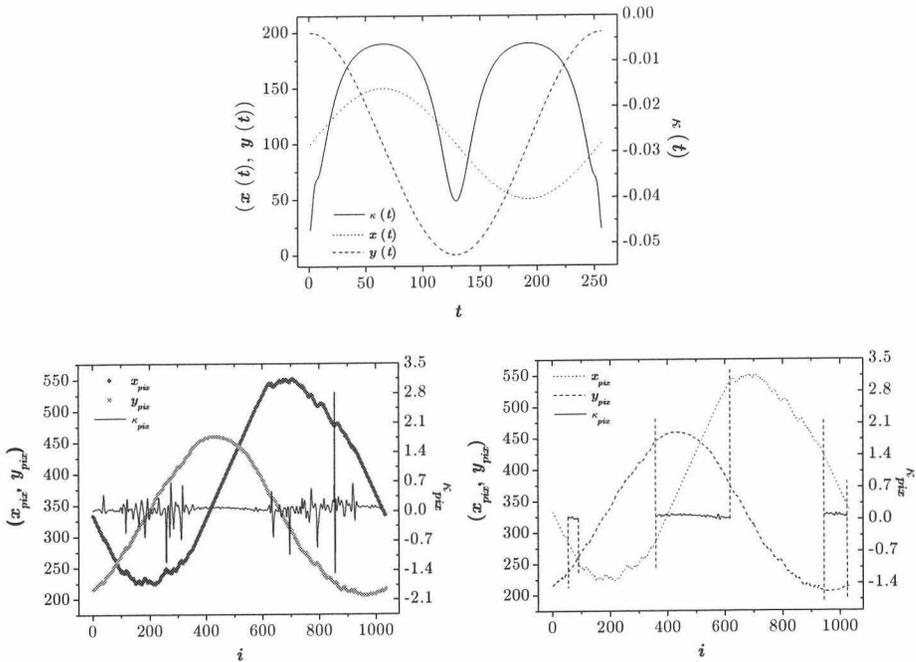


Figura C.23: Curvatura digital de un contorno elíptico de semiejes (100, 50) pixeles y filtrado de contorno real mediante la curvatura

alguna inhomogeneidad o rugosidad, que deben ignorarse. Del mismo modo que existen ciertas regiones donde la gota y la superficie se confunden produciendo un contorno con partes reales y otras que corresponden al sólido. Un sistema de extracción de rasgos semi-automático filtra aquellos perfiles con curvaturas anormalmente altas comparando la curvatura experimental con la correspondiente a la curva-modelo. En la fig. C.23 se muestra el proceso de filtrado mencionado considerando un modelo elíptico. Para una elipse con ejes ortogonales y parámetros (ε, d_2) , la curvatura teórica viene dada por:

$$\kappa(t) = \frac{1 - \varepsilon}{\sqrt{\left((1 - \varepsilon)^2 + \varepsilon(2 - \varepsilon) \sin^2 t \right)^3} d_2}$$

representada en la gráfica superior de la fig. C.23.

Si se dispone del contorno real completo:

$$(x_{n+1}, y_{n+1}) = (x_1, y_1)$$

es posible estimar el área y el perímetro directamente, sin ajuste, de dos formas distintas:

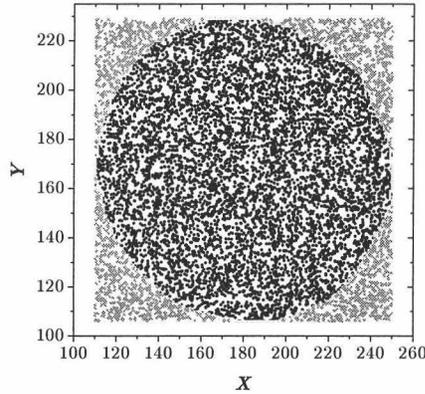


Figura C.24: Método MonteCarlo para la estimación del área encerrada por un contorno: $\sqrt{\langle d_{\text{máx}}^2 \rangle} = 131.18$ pixeles y $\langle d_{\text{máx}} \rangle = 120.32$ pixeles

- considerando el contorno como un polígono,

$$L_{pix} = \sum_{i=1}^n \sqrt{(x_{i+1}^{pix} - x_i^{pix})^2 + (y_{i+1}^{pix} - y_i^{pix})^2}$$

$$A_{pix} = \frac{1}{2} \left| \sum_{i=1}^n (x_{i+1}^{pix} - x_i^{pix}) (y_{i+1}^{pix} + y_i^{pix}) \right|$$

- o mediante algoritmos de seguimiento de contorno y crecimiento de regiones [144, 7]. El número de pixeles que forman el contorno y los contenidos en el interior de éste (junto con los anteriores) serán el perímetro y área digitales, respectivamente. Existen otras alternativas y/o mejoras como la estimación de áreas mediante el método MonteCarlo (véase fig. C.24) o medir la distancia entre los centros de cada par de pixeles considerando la corrección en la dirección de $\pm\pi/4$ rad del contorno.

Tras el filtrado, para aplicar el correspondiente ajuste, los puntos más relevantes y significativos serán los que manifiesten la mínima y la máxima curvatura antes que aquellos con curvaturas intermedias. Una vez extraídos los puntos del contorno se debe proceder a su ajuste. Existe una amplia bibliografía sobre los métodos de ajuste de contornos genéricos [136, 94], basados en cónicas [97, 313] y, en particular, elipses [101, 96, 34]. Una de las rutinas más robustas, simples y fácilmente implementables está descrita en [98] basada en mínimos cuadrados. La calidad del ajuste se puede estimar mediante la suma de los cuadrados de las distancias (horizontales y/o verticales) entre los puntos experimentales y la elipse.

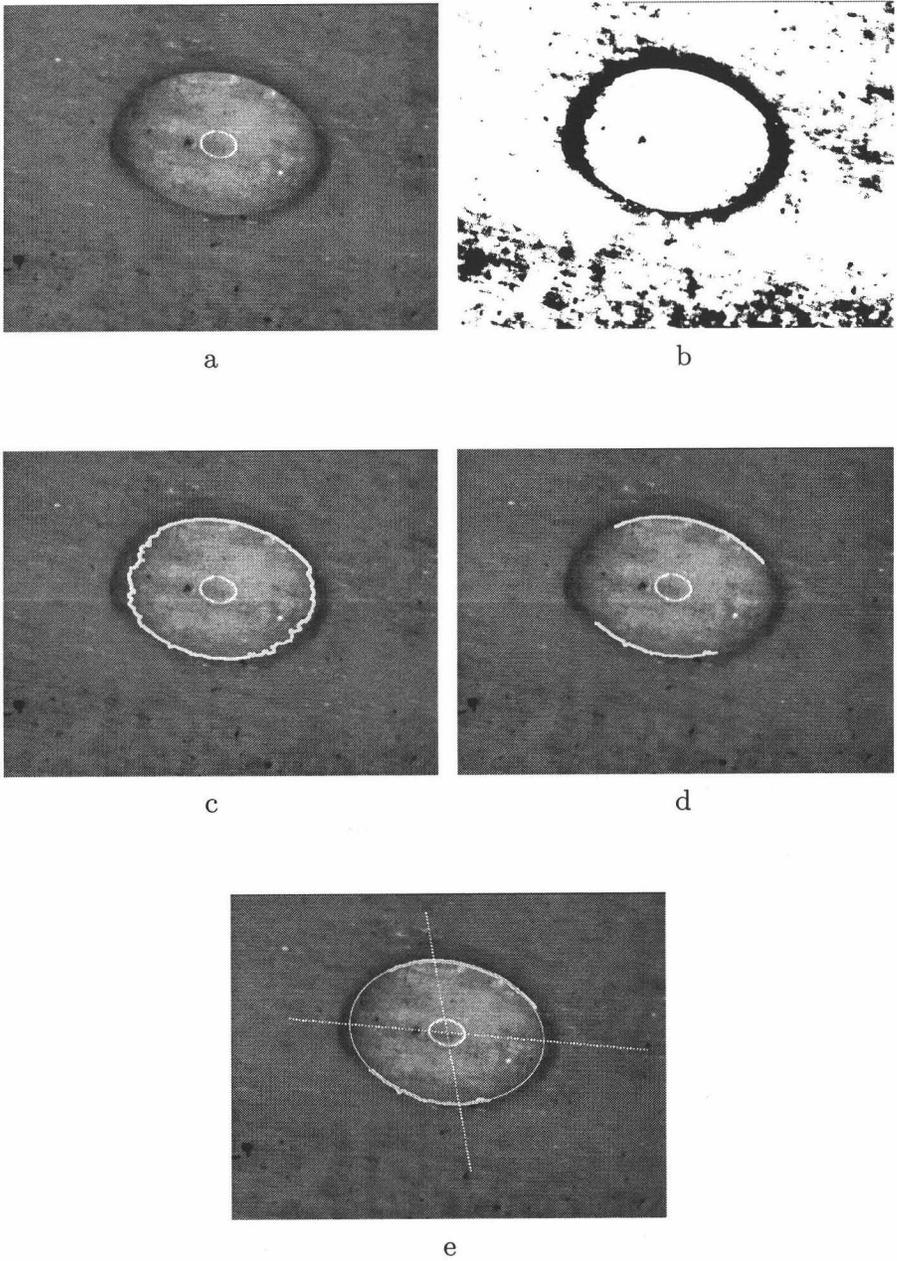


Figura C.25: Proceso de detección, extracción-filtrado y ajuste elíptico de un contorno máximo. a) Captura, b) Umbralización, c) Detección, d) Extracción y e) Ajuste

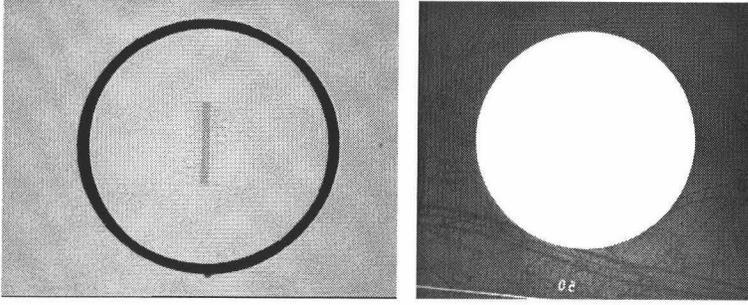


Figura C.26: Calibres circulares. El utilizado en la técnica ADSA–D fue el anillo

Finalmente, se obtiene el contorno máximo que mejor se ajusta al real obviando perturbaciones locales de la línea de tres fases que podrían alterar la información macroscópica sobre la extensión y el mojado. Todo el proceso descrito sobre tratamiento de imágenes y análisis de contornos máximos se resume en la fig. C.25.

El calibrado se realiza mediante un anillo–patrón negro sobre fondo blanco (véase fig. C.26) de diámetro interno conocido (d_{cal}), con el que se obtiene la transformación geométrica entre pixel y unidad de longitud (factor de escala o *vara de medir*). Otra posibilidad de calibrado sería mediante un círculo blanco sobre fondo oscuro o viceversa, o bien una esfera de acero. El calibrado consiste en considerar el contorno interior del anillo como el de una gota sésil, al que se le aplica el tratamiento de imágenes descrito así como la curva modelo determinada. Ante posibles aberraciones y distorsiones ópticas, mediante el ajuste elíptico ($d_{cal,1}^{pix}$, $d_{cal,2}^{pix}$) es posible estimar los factores de escala en las direcciones de distorsión (1 y 2) de manera que el factor de escala en una dirección α será:

$$f_{\alpha} = \frac{d_{cal}}{d_{cal,1}^{pix} d_{cal,2}^{pix}} \sqrt{\left(d_{cal,2}^{pix}\right)^2 \cos^2 \alpha + \left(d_{cal,1}^{pix}\right)^2 \sin^2 \alpha}$$

y así el contorno máximo físico vendrá dado por la expresión:

$$d_{m\acute{a}x}(\varphi) = f_{\varphi-\beta} d_{m\acute{a}x}^{pix}(\varphi)$$

siendo β el ángulo que forman los ejes 1 de la imagen y la imagen del calibrado. A partir de los valores digitales de perímetro y área, multiplicándolos por el factor de escala obtenido en el calibrado, es posible calcular los prome-

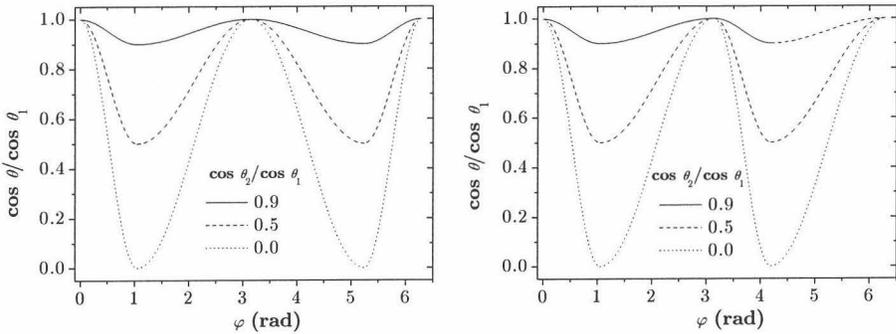


Figura C.27: Modelos simétrico y antisimétrico de direcciones principales para una superficie compuesta por dos sólidos, $\psi = \frac{\pi}{3}$ rad y $n = 2$

dios respectivos en unidades físicas evitando así cualquier factor geométrico:

$$\langle d_{\text{máx}} \rangle = d_{\text{cal}} \frac{L_{\text{pix}}}{L_{\text{cal}}}$$

$$\sqrt{\langle d_{\text{máx}}^2 \rangle} = d_{\text{cal}} \sqrt{\frac{A_{\text{pix}}}{A_{\text{cal}}}}$$

C.4.4 Modelo de direcciones principales

En ciertas ocasiones se puede aplicar un modelo de direcciones principales donde el ángulo de contacto varíe de forma periódica entre dos o más valores principales. El modelo más simple consiste en una superficie compuesta de dos sólidos homogéneos de distinta naturaleza (θ_1, θ_2) distribuidos radialmente en $2n$ regiones idénticas donde θ_1 y θ_2 son los ángulos de contacto asociados a las distancias radiales r_1 y r_2 :

$$\frac{\cos \theta_\varphi}{\cos \theta_1} = 1 + \left(\frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1} - 1 \right) \text{sen}^2 \frac{n\varphi}{2} \tag{C.9}$$

cuyo promedio integral es:

$$\langle \cos \theta_\varphi \rangle = \frac{1}{2} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) = \cos \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \cos \frac{\theta_2 - \theta_1}{2}$$

luego:

$$\frac{\cos \theta_\varphi}{\langle \cos \theta_\varphi \rangle} = 1 + \tan \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \tan \frac{\theta_2 - \theta_1}{2} \cos(n\varphi)$$

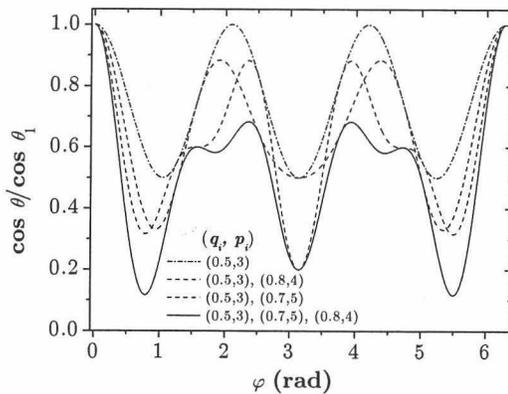


Figura C.28: Modelo extendido de direcciones principales

y que cumple una curiosa propiedad: la semisuma de los cosenos del ángulo de contacto en dos direcciones ortogonales coinciden con el promedio:

$$\frac{1}{2} (\cos \theta_{\parallel} + \cos \theta_{\perp}) = \frac{1}{2} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) = \langle \cos \theta_{\varphi} \rangle$$

En el caso que los componentes estén dispuestos de tal manera que las direcciones principales ($n = 2$) formen un ángulo ψ cualquiera, se pueden dar dos posibilidades (véase fig. C.27), una simétrica respecto a π y otra antisimétrica:

$$\frac{\cos \theta_{\varphi}}{\cos \theta_1} = \begin{cases} 1 + \left(\frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1} - 1 \right) \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\varphi \pi}{2\psi} \right) & 0 \leq \varphi < \psi \\ \frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1} + \left(1 - \frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1} \right) \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\varphi - \psi}{\pi - \psi} \frac{\pi}{2} \right) & \psi \leq \varphi < \pi \end{cases}$$

La antisimétrica corresponderá al modelo elíptico, donde la elipse dispone sus ejes formando un ángulo ψ de manera que el parámetro de simetría se modifica por:

$$\varepsilon \equiv 1 - \frac{r_1}{r_2} \operatorname{sen} \psi$$

mientras que la simétrica, se asocia a la circunferencia perturbada con $(k_1, k_2) = (3, 3)$.

Una extensión al modelo C.9 es con m sólidos homogéneos distribuidos radialmente pero de forma no equiespaciada (véase fig. C.28):

$$\frac{\cos \theta_{\varphi}}{\cos \theta_1} = 1 + \sum_{i=1}^m (q_i - 1) \operatorname{sen}^2 \frac{p_i \varphi}{2} \quad (\text{C.10})$$

donde $q_i \leq 1$, $\sum_{i=1}^m p_i = n$ y cuyo promedio será:

$$\langle \cos \theta_\varphi \rangle = \frac{1}{2} \cos \theta_1 \left(2 - m + \sum_{i=1}^m q_i \right)$$

Cuando $p_i = n\delta_{ij}$ entonces C.10 se reduce al modelo C.9. La relación C.10 se puede expresar en función de polinomios de Chebyshev, y por extensión existen otras alternativas, que utilizan dos parámetros únicamente, mediante desarrollos en serie de familias de polinomios ortogonales (véase tabla C.3).

C.4.5 Dispositivo experimental

El dispositivo es muy parecido al de ADSA-P salvo que la cámara está orientada verticalmente y la iluminación es incidente sobre la muestra. Dicha iluminación se consiguió mediante un anillo acoplado coaxialmente al microscopio basado en un sistema de fibra óptica y produciendo un campo de iluminación suficientemente uniforme.

El error asociado a la medida del diámetro máximo depende del aumento utilizado en el microscopio y del calibre. Por lo tanto ha de ponerse especial atención durante el calibrado y mantener intacta la posición del microscopio durante el experimento. La orientación horizontal de la superficie se asegura nivelando el soporte a través de un nivel de burbuja. A continuación el conjunto cámara-microscopio se alinea verticalmente buscando la iluminación máxima y uniforme reflejada desde el calibre (fondo blanco) según la ley de Malus. La incidencia normal sobre el anillo se puede probar aplicando el modelo elíptico al contorno detectado y extraído, y comprobando si $\varepsilon \simeq 0$.

Los elementos del dispositivo experimental (fig. C.29) son:

1. Microscopio (objetivo Apozoom Leica Instruments[®])
2. Fuente anular de luz halógena por fibra óptica (Leica Instruments[®] CLS 150) que se acopla al objetivo del microscopio y cuyo haz incide

	Polinomios de Chebyshev	Polinomios de Legendre
$\frac{\cos \theta_\varphi}{\langle \cos \theta_\varphi \rangle}$	$1 + q \sum_{i=1}^m T_i(\cos \varphi)$ $1 + q \sum_{i=1}^m T_{2i-1}(\cos \varphi)$	$1 + q \sum_{i=1}^m P_{2i-1}(\cos \varphi)$
$\frac{\cos \theta_\varphi}{\cos \theta_1}$	$1 - qm + q \sum_{i=1}^m T_{2i}(\cos \varphi)$	$1 - qm + q \sum_{i=1}^m P_{2i}(\cos \varphi)$

Tabla C.3: Ángulo de contacto local en función de distintos polinomios ortogonales, donde $m = 1, 2, 3, \dots$, y $q < \frac{1}{m}$

sobre la muestra produciendo una iluminación máxima y uniforme bajo incidencia normal

3. Cámaras de video CCD monocromo (Burle[®] TC654EX y COHU[®] 4910 CCIR con una resolución de 752×582 pixeles)
4. Tarjetas digitalizadoras (Data Translation[®] DT-2855 Mach Series con una resolución de 768×582 pixeles y 256 niveles de grises; Data Translation[®] DT-3155 Mach Series con una resolución de 768×576 pixeles y 256 niveles de grises. Velocidad de captura: 25 imágenes/s como el formato PAL de televisión aunque en realidad es de 5 imágenes/s tras el almacenamiento)
5. Ordenador PC (Pentium[®] II-III 128 MB RAM, 350/450 MHz)
6. Programas informáticos para PC, relacionados con la captura dinámica (Dinaten[®]), la detección manual (ImgDisp[®]) y automática del contorno (tpsdig[®] [184] y adiameter [6] adaptado a PC). Y el programa de cálculo original (ADSAD-PC[®]) [156] y modificado (ADSADMOD[®]) [62]. Rutina de Mathematica[®] EllipseFit.nb [279] destinada para el ajuste elíptico
7. Celdas termostatzadoras y cubetas de vidrio (Hellman[®])
8. Microposicionador (Mituyoto[®])
9. Micropipeta de puntas desechables (Eppendorf[®]) con una capacidad máxima de $2.5 \mu\text{l}$
10. Calibre anular de 0.302 cm de diámetro exterior y 0.278 cm de diámetro interior con el que se accede al tamaño de pixel
11. Mesa antivibratoria (Kinetic Systems[®] Inc., Vibraplane Series 505)

C.5 ADSA-TD (Two Drops)

Cuando se utilizan tensioactivos, aparece el fenómeno de adsorción (véase sec. 2.3) por lo que la tensión líquido-vapor instantánea no se conocerá *a priori* en un experimento ADSA-D. Si los tiempos característicos de difusión y adsorción son pequeños, no bastaría realizar un experimento previo de gota pendiente para determinar $\gamma(t)$, ya que en éste, la adsorción se dará en una única interfaz (líquido-vapor). Como solución se podría utilizar la información de *dos gotas distintas* del mismo líquido y en el mismo tiempo

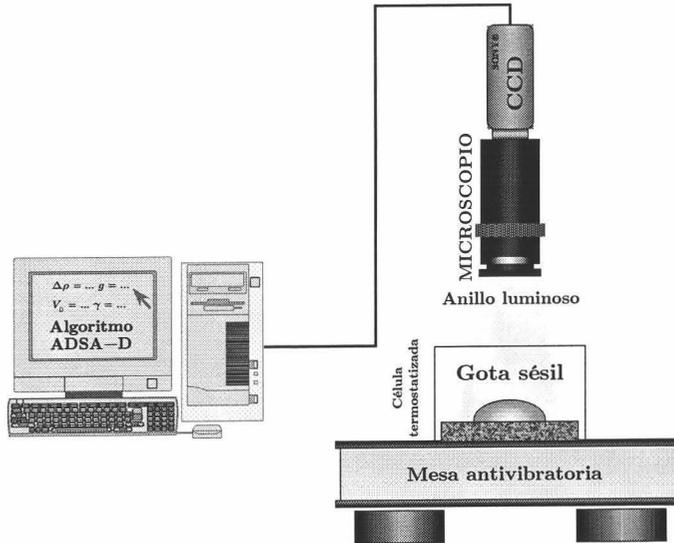


Figura C.29: Dispositivo ADSA–D

[82, 8], obviando el efecto de la tensión lineal, es decir, suponiendo que el ángulo de contacto se mantiene constante (con los volúmenes típicos).

El dispositivo seguiría siendo el de ADSA–D (fig. C.29) aunque el algoritmo cambiaría. A partir de los pares $(r_{\text{máx},1}, V_{0,1})$ y $(r_{\text{máx},2}, V_{0,2})$ y haciendo uso de la relación analítica C.4, sería posible calcular θ resolviendo la ecuación no lineal:

$$\frac{\sinh(\delta_1 - c(\theta)) \left[(2b(\theta) - 1) \tanh \frac{\delta_1 - c(\theta)}{2} + 1 \right]}{\sinh(\delta_2 - c(\theta)) \left[(2b(\theta) - 1) \tanh \frac{\delta_2 - c(\theta)}{2} + 1 \right]} = \left(\frac{\xi_1}{\xi_2} \right)^2 \quad (\text{C.11})$$

donde:

$$\delta_i \equiv \frac{r_{\text{máx},i}}{\sqrt[3]{V_{0,i}}} \quad , , \quad \xi_i \equiv r_{\text{máx},i} e^{-\frac{r_{\text{máx},i}}{\sqrt[3]{V_{0,i}}}}$$

La complejidad del cálculo y los errores propagados son comparables a la técnica numérica presentada en la publicación [8] llegando a la misma conclusión sobre la imposibilidad de estimar l_o y con ésta $\gamma(t)$.

C.6 NADSA–D (Non–ADSA–D)

No se ha de olvidar que la aplicación de la técnica ADSA–D implica la suposición de una leve desviación con respecto de la simetría axial, pero

¿sería aplicable a gotas con una mayor desviación?. La respuesta es no. En cambio existe una metodología que resuelve este problema fuera del marco ADSA para superficies hidrófilas (las más comunes) y moderadamente rugosas.

Una gota sésil de volumen V_0 y radio de contacto \bar{r}_c descansa sobre una superficie plana hidrófila formando un ángulo de contacto θ_Y^∞ (sin considerar efectos de tensión lineal), si se le aplica a la superficie una perturbación geométrica conocida $(\lambda_0, 2z_0)$ de primer orden (véase fig. C.30) ¿cuál será la forma laplaciana de la gota?. Si se accede a la proyección de la línea de contacto $r_c(\varphi)$ y a la longitud de capilaridad l_0 , es posible conocer el ángulo de contacto real θ y el aparente θ_Y^* , resolviendo la ecuación 1.17 en un campo gravitatorio mediante perturbaciones [210, 280]:

$$\begin{aligned} r_c &= \bar{r}_c + \varepsilon r_{c1}(\varphi) \\ h &\simeq h_0 + \varepsilon h_1 \\ r_o &\simeq r_o^{(0)} + \varepsilon r_{o,1} \\ z &\simeq f_0(r) + \varepsilon f_1(r, \varphi) \\ \theta &\simeq \theta_Y^\infty + \varepsilon \theta_1(\varphi) \end{aligned}$$

donde:

$$\varepsilon \equiv \frac{z_0}{\sqrt[3]{V_0}}$$

La constancia en volumen se traduce en la siguiente igualdad:

$$V_0 = 2\pi \int_0^{\bar{r}_c} (f_0(r) - f_0(\bar{r}_c)) r dr$$

que es idéntica a la utilizada en la técnica ADSA-D (véase sistema 1.2). Según la tabla C.4 la interfaz será:

$$z = f(r, \varphi) \simeq f_0(r) + \varepsilon f_1(r, \varphi)$$

y los ángulos de contacto de interés:

$$\begin{aligned} \cos \theta_Y^\infty &= \frac{1}{\sqrt{1 + \left[\frac{d}{dr} f_0(\bar{r}_c) \right]^2}} \\ \cos \theta_Y^* &= \frac{1}{\sqrt{1 + [\partial_r f(r_c, \varphi)]^2 + \left[\frac{1}{r_c} \partial_\varphi f(r_c, \varphi) \right]^2}} \end{aligned}$$

Siguiendo la notación de la sec. 1.6.5, la superficie vendrá dada por:

$$z = -h_0 + \varepsilon \left(\tilde{h}_1 + \sqrt[3]{V_0} s(r, \varphi) \right)$$

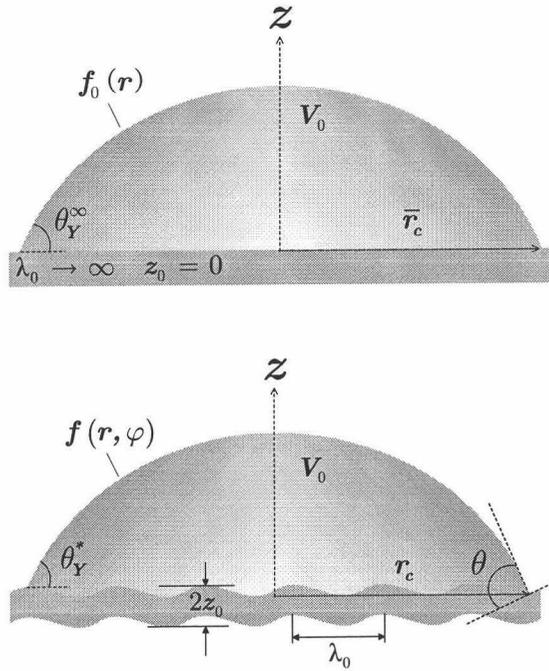


Figura C.30: Método de perturbaciones aplicado a una gota sésil sobre una superficie hidrófila

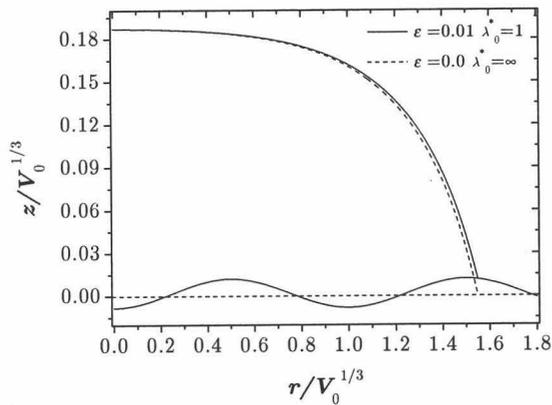


Figura C.31: Perfil de una gota sésil de agua: $V_0 = 1 \text{ cm}^3$, $r_c = 1.54879 \text{ cm}$ sobre una superficie plana y tras perturbar ésta, en primer orden, mediante una rugosidad senoidal de revolución: $\frac{z_0}{\lambda_0} = 0.01$

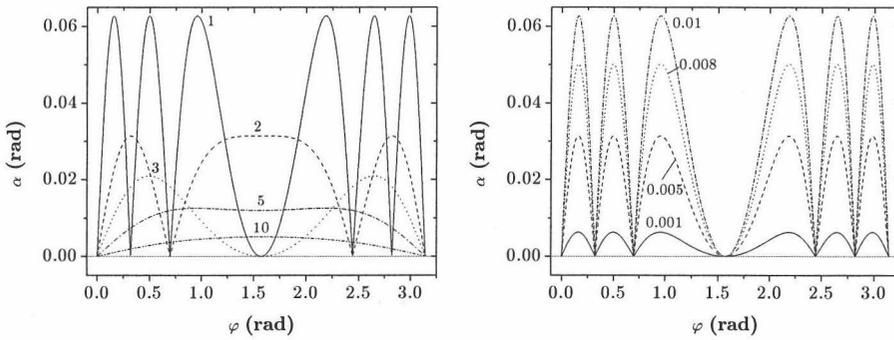


Figura C.32: Ángulo de rugosidad α para una superficie senoidal 1D a lo largo de una línea de contacto elíptica. En la gráfica izquierda $\varepsilon = 0.01$ variando λ_0^* y en la gráfica derecha $\lambda_0^* = 1$, variando ε

donde:

$$\tilde{h}_1 \equiv -h_1 - \sqrt[3]{V_0} s(0, \varphi)$$

$$h_0 = -f_0(\bar{r}_c)$$

y:

$$h_1 = \sqrt[3]{V_0} (s(r_c, \varphi) - s(0, \varphi)) - f_1(r_c, \varphi) - r_{c1}(\varphi) \frac{df_0}{dr}(\bar{r}_c)$$

aunque parece que existe una dependencia con φ , ésta se cancela. En la fig. C.31 se aprecia el perfil de una gota sésil generada aplicando NADSA-D y en la fig. 1.47 se representan las interfaces completas para distintas geometrías superficiales.

Como aplicación considérese una gota sésil de agua a 20 °C con $V_0 = 1 \text{ cm}^3$ sobre una superficie senoidal 1D y con una proyección de línea de contacto elíptica ($r_1 = 1.5 \text{ cm}$, $r_2 = 1.6 \text{ cm}$, $\bar{r}_c = 1.54879 \text{ cm}$). En la fig. C.32 se representa el ángulo de rugosidad α a lo largo de la línea de contacto para distintas combinaciones (ε , $\lambda_0^* \equiv \lambda_0 / \sqrt[3]{V_0}$) mientras que en la fig. C.33 se representan los ángulos locales de contacto aparente θ_Y^* y real θ . La técnica NADSA-D, como técnica numérica y aproximada posee cierto error. La manera de estimar este error es comparando la forma de la proyección de la línea de contacto que da salida el algoritmo con la real. Las desviaciones pueden deberse a la propia naturaleza perturbativa y numérica de la técnica, a las aproximaciones de las funciones por sus desarrollos de Fourier truncados y a posibles inconsistencias físicas (véase fig. C.34).

La elección del parámetro perturbativo ε dependerá de si la superficie modelo cumple la condición de homogeneidad según se muestra en la tabla C.4.

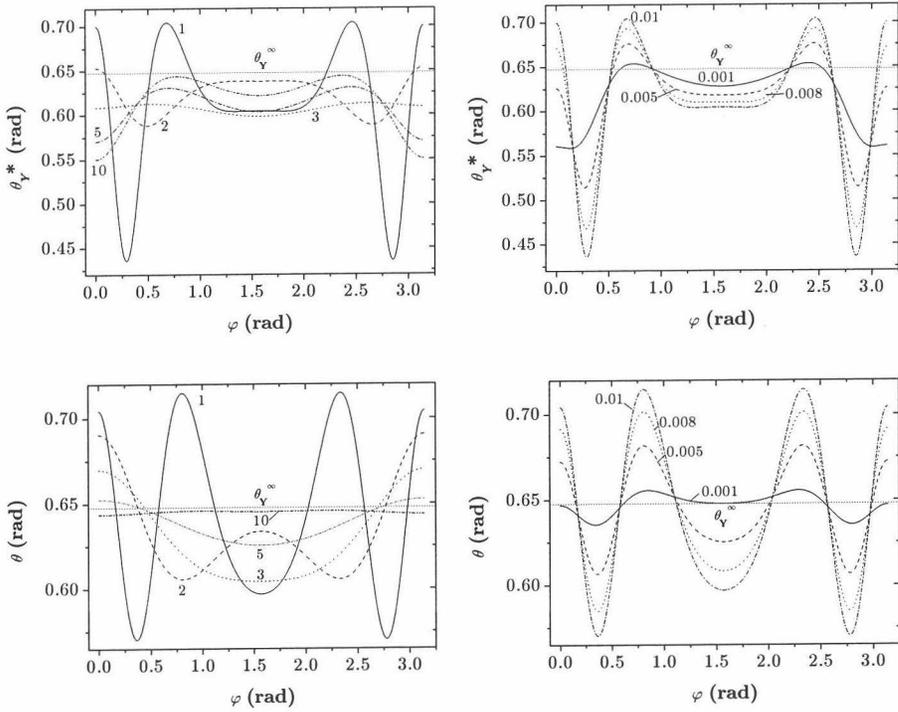


Figura C.33: Ángulos locales de contacto aparente θ_y^* y real θ según la rugosidad de la superficie. En la columna izquierda $\epsilon = 0.01$ mientras que en la columna derecha $\lambda_0^* = 1$. Se puede distinguir la línea que corresponde al ángulo de Young

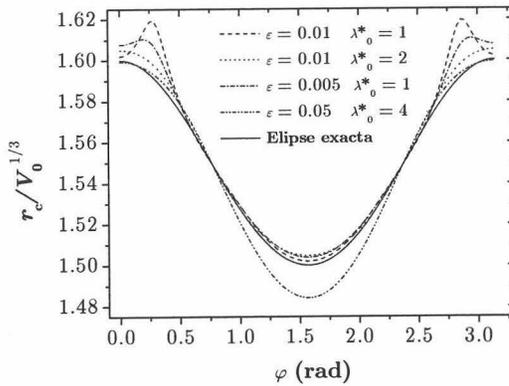


Figura C.34: Comprobación de la bondad de la técnica NADSA-D en función de la rugosidad de la superficie

C.7 Aplicaciones

La técnica ADSA presenta como ventajas principales la utilización de poca cantidad de muestra, un mayor control de las condiciones experimentales y la obtención de parámetros de forma no intrusiva. Además es una técnica adecuada para su automatización mediante ordenador por análisis de imágenes digitales.

C.7.1 Medida de tensión superficial de líquidos

El método de gota pendiente (ADSA-P) es el más extendido a la hora de determinar la tensión superficial de líquidos puros por su simplicidad. Además, con este método y la técnica ADSA-P, aunque están orientados a medidas interfaciales, es posible estimar densidades de sustancias que con otras técnicas sería difícil [304], ya que lo que se calcula es la razón $\frac{\Delta\rho g}{\gamma}$. En ocasiones también se utiliza el método de gota sésil, siempre que la adsorción en la interfaz sólido-líquido sea despreciable en comparación con la de interfaz líquido-vapor.

C.7.2 Medida de ángulo de contacto

Los métodos de gota sésil y burbuja cautiva están entre los más utilizados en laboratorios de Física de Superficies para la caracterización de sólidos, principalmente por su simplicidad y pequeña cantidad de líquido y de muestra sólida requeridos.

Cuando se dispone de sólidos totalmente lisos, no porosos, sin rugosidades aunque heterogéneos (como el betún), se puede asegurar la simetría axial de una gota sésil y se aplica la técnica ADSA-P [281]. Debido a que la mayoría de superficies reales son heterogéneas a escala microscópica, los ángulos de contacto deben medirse en modo de avance si se pretende estimar

Tipo de función	z	ε
No homogénea	$-h_0 + \frac{z_0}{\sqrt[3]{V_0}} \left(\tilde{h}_1 + \sqrt[3]{V_0} s(r, \varphi) \right)$	$\frac{z_0}{\sqrt[3]{V_0}}$
Homogénea de grado 1	$-h_0 + \frac{z_0}{\lambda_0} \left(\hat{h}_1 + s(\lambda_0 r, \varphi) \right)$	$\frac{z_0}{\lambda_0}$
Homogénea de grado 1	$-h_0 + \frac{z_0}{\sqrt[3]{V_0}} \left(\bar{h}_1 + s(\sqrt[3]{V_0} r, \varphi) \right)$	$\frac{z_0}{\sqrt[3]{V_0}}$

Tabla C.4: Superficies-modelo homogéneas y no homogéneas y su transformación en perturbación

la tensión superficial del sólido. El ángulo de retroceso da una manifestación directa de las impurezas de la superficie y es difícil medirlo de forma reproducible.

Cuando el sólido es heterogéneo y relativamente rugoso entonces no se puede asegurar la simetría axial y por ello se aplica la técnica ADSA-D [281]. La principal dificultad al medir ángulos de contacto sobre estructuras porosas es la penetración, por capilaridad, de los líquidos, obteniéndose medidas no reproducibles que ni siquiera se pueden utilizar como parámetros empíricos que cuantifiquen el fenómeno de mojado. Como método alternativo, suponiendo las superficies lisas, se usa el método de burbuja cautiva (ADSA-P) [223] que consiste en formar una burbuja de aire contra una superficie completamente hidratada inmersa en una disolución acuosa, de forma que entre el sólido y la burbuja exista una capa de agua que deje intacta la interfaz líquido-vapor. Se puede notar que tanto este método como el de gota sésil, contienen la misma información, teóricamente ya que los dos hacen uso del Principio de Arquímedes aunque en medios con densidades extremas. Pero con el método de burbuja cautiva, mientras la forma de la burbuja se ajusta para minimizar la energía libre y llegar al equilibrio mecánico, el líquido va retrocediendo. De este modo, el ángulo de contacto obtenido es de retroceso, dando información de la heterogeneidad de las muestras [173]. Este método disfruta de la reproducibilidad y precisión de la técnica ADSA-P al trabajar con burbujas de simetría axial sobre todo para sólidos hidrófilos. También conviene destacar su proximidad a situaciones reales de aplicación [282] donde se requiere que la muestra esté hidratada, así como la posibilidad de obviar el problema de la evaporación y el fenómeno de fuga de las moléculas desde la interfaz líquido-vapor hacia los sólidos circundantes*; además no necesita, como en los métodos de gota pendiente o sésil, que se sature el aire de vapor de líquido y se establezca el correspondiente equilibrio químico.

Los métodos de gota sésil y burbuja cautiva, en la técnica ADSA-P, se pueden aplicar en modo estático o dinámico. El primero consiste en la formación de la interfaz y una vez alcanzado el equilibrio mecánico (condiciones estáticas), variar su volumen mediante un orificio realizado en la muestra sólida por donde previamente se ha formado la gota/burbuja. Este método se enfoca tanto al estudio del efecto de la tensión lineal [9] como al análisis de la histéresis en el ángulo de contacto [289] permitiendo avanzar (aumentando el volumen) y retroceder (disminuyendo el volumen) el frente de la interfaz. Este proceso se realiza de forma controlada en volumen y velocidad de adición utilizando un microinyector como el referido en la sec.

*En inglés *film leakage*

D.2, ya que de ésta última dependerá la condición de equilibrio sobre la interfaz (forma laplaciana). El orificio evita perturbar la interfaz con agujas y recibe el nombre de estático por el hecho de que el eje de simetría queda fijo. El segundo modo es el más extendido y consiste en posar o soltar la gota o burbuja en las cercanías de la superficie sólida y dejar que ésta, libremente, se extienda sobre o se acomode contra el sólido. El volumen no está controlado.

C.7.3 Medidas interfaciales dinámicas

ADSA (−P y −D) posee la característica de realizar sin dificultad experimentos dinámicos (5 imágenes/s) cuando las propiedades interfaciales cambian notablemente con el tiempo, hasta que el equilibrio se alcanza (véase la sec. F.4). La aplicación Dinaten[®] controla la captura de imágenes donde el tiempo de muestreo, por defecto, es de tipo geométrico ya que, normalmente, el ritmo de caída de la tensión superficial es exponencial:

$$\begin{cases} t_n = t_{n-1} + t_1 n^\alpha \\ t_0 = 0 \end{cases}$$

donde α dicta el ritmo de captura: $\frac{dt_n}{dn} = \alpha t_1 n^{\alpha-1}$.

El método de gota pendiente (ADSA−P) se utiliza para analizar la adsorción en la interfaz líquido−fluido, normalmente líquido−vapor, a través de la tensión interfacial. El hecho de que sólo exista una interfaz le otorga precisión y exactitud al método y con ello gran fiabilidad, utilizándose como medida indirecta de la *CMC* y el coeficiente de difusión de tensioactivos (sec. F.5).

Los métodos de gota sésil y burbuja cautiva (ADSA−P) se utilizan para estudiar la adsorción sobre el sólido, por medio de la tensión superficial y el ángulo de contacto. Al participar, en estos métodos, una tercera fase se complica el experimento ya que se dan, en principio, tres adsorciones y por la fácil contaminación de los sustratos sólidos. Con el método de burbuja cautiva se necesita más líquido que para los métodos con gotas por lo que aumenta la posibilidad de contaminación aunque destaca la rápida tendencia al equilibrio en estudios dinámicos al disponer de mucho más volumen, y con ello mayor cantidad de tensioactivo libre para adsorberse en la interfaz líquido−vapor.

Por último, la técnica ADSA−D sobre sólidos no ideales [283], se puede utilizar para estudiar la evolución de la mojabilidad de éstos mediante el ángulo de contacto, conocida la tensión superficial de los líquidos. En el caso de que se desconozca ésta, la técnica ADSA−TD toma el relevo. Y finalmente, con la información de ADSA−D junto con el conocimiento a

priori de la superficie es posible obtener el ángulo de contacto local sobre superficies hidrófilas y rugosas mediante la técnica NADSA-D.

Apéndice D

Potenciometría

La potenciometría es el campo de la electroquímica donde se mide el potencial (diferencia de potencial) en una determinada disolución bajo condiciones de corriente nula. El potencial se puede usar para determinar magnitudes de interés como la concentración (actividad) de algún componente de la disolución.

D.1 Electrodo selectivo de iones

Si se pretende detectar la mayor o menor presencia de un determinado tipo de iones en disolución se utilizará un electrodo selectivo. Este electrodo se basa en el equilibrio de fases cargadas y separadas por una membrana.

Sea una membrana permeable a iones de tipo i y carga z_i e impermeable al resto. La membrana forma la base de una cámara cilíndrica y separa dos disoluciones acuosas que contienen iones i . Una será la disolución—problema con una actividad a_i y la otra estará dentro de la cámara con una actividad a_i^0 constante. Para especificar el estado de una disolución cargada eléctricamente no basta dar los valores de su temperatura y presión y los números de moles de sus componentes, sino que además es necesario fijar el valor del potencial eléctrico. Suponiendo una contribución electrostática a la energía del sistema de la forma:

$$U^{el} = q\phi = \phi \sum_i z_i e N_A N_i$$

entonces el potencial químico total vendrá dado por:

$$\mu_i = \mu_i^{no\ el} + \mu_i^{el} = \mu_{*i} + \mathcal{R}T \ln a_i + \mu_i^{el}$$

donde:

$$\mu_i^{el} = \left(\frac{\partial U^{el}}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}} = z_i \mathcal{F} \phi$$

De aquí se puede deducir el potencial electroquímico:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2 \dots, \phi) = z_i \mathcal{F} \phi + \mu_{*i} + \mathcal{R}T \ln a_i \quad (\text{D.1})$$

donde μ_{*i} depende en general de las naturalezas del disolvente y el ion y de la temperatura y la presión de la disolución, pero no de su composición ni del potencial eléctrico. Hallando la diferencia entre potenciales interno y externo a la membrana se llega a:

$$\mu_i^0 - \mu_i = z_i \mathcal{F} (\phi^0 - \phi) + \mu_{*i}^0 - \mu_{*i} + \mathcal{R}T \ln \frac{a_i^0}{a_i} \quad (\text{D.2})$$

donde si las dos disoluciones tuvieran el mismo disolvente:

$$\mu_{*i} = \mu_{*i}^0$$

Cuando se alcanza el equilibrio químico (no osmótico):

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2 \dots, \phi) = \mu_i^0(T, P, x_1^0, x_2^0 \dots, \phi^0)$$

aparece una diferencia de potencial de membrana:

$$\Delta \phi \equiv \phi^0 - \phi = \mu_{*i} - \mu_{*i}^0 + \frac{\mathcal{R}T}{z_i \mathcal{F}} \ln \frac{a_i}{a_i^0} \quad (\text{D.3})$$

Para poder medir dicha diferencia se necesita un par de electrodos que transformen la diferencia de potencial entre disoluciones a una diferencia entre conductores metálicos. Uno de ellos será el típico electrodo "externo" de referencia y el segundo es un electrodo interno de referencia colocado en la cámara del electrodo selectivo*. No tienen por qué ser similares ni depender de ninguna reacción en la que participen los iones i . De esta forma, un voltímetro (pH -metro) podrá medir la siguiente diferencia:

$$\begin{aligned} \Delta \Psi &= \Psi_{ref}^{int} + \Delta \phi - \Psi_{ref}^{ext} = \Delta \Psi_0 + \frac{\mathcal{R}T}{z_i \mathcal{F}} \ln \frac{a_i}{a_i^0} \\ &= \Delta \Psi_0 + \frac{\mathcal{R}T}{z_i \mathcal{F}} \ln \frac{f_i x_i}{f_i^0 x_i^0} \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

*Quizás denominar al conjunto membrana-(disolución interna)-electrodo interno como "electrodo" no sea apropiado. Una alternativa sería celda selectiva

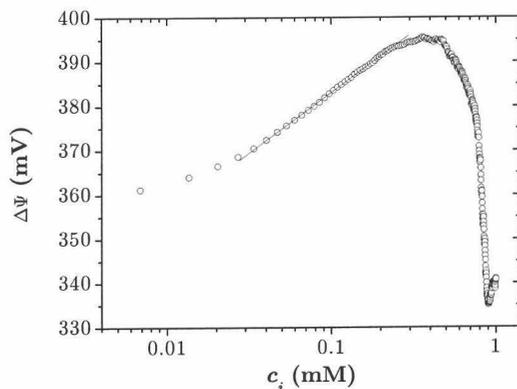


Figura D.1: Respuesta potenciométrica del tensioactivo catiónico cloruro octadeciltrimetilamonio a 20° C. La zona lineal que corresponde con la ecuación de Nernst se encuentra en el intervalo [0.03, 0.25] mM, cuyo extremo es la *CMC* como era de esperar. La pendiente en dicha región es 62.7 ± 0.3 mV/década lo que proporciona un valor de carga $z_i \simeq 1$

donde $\Delta\Psi_0$ es un término independiente de las actividades. La ecuación D.4 es idéntica a la ecuación de Nernst aunque en el sistema no se den reacciones redox; esto se debe a que el gradiente de concentraciones a través de una membrana semi-impermeable también genera una diferencia de potencial, de manera que la variación de dicho potencial a 293 K es de $\frac{58.2}{z_i}$ mV por década. Si la fuerza iónica de la disolución—problema y la interna es parecida entonces lo serán los coeficientes de actividad f_i :

$$\Delta\Psi \simeq \Delta\Psi_0 + \frac{\mathcal{R}T}{z_i\mathcal{F}} \ln \frac{x_i}{x_i^0} \tag{D.5}$$

Los electrodos selectivos basados en membranas porosas son de dos tipos según el mecanismo que riga el transporte: por intercambio iónico y

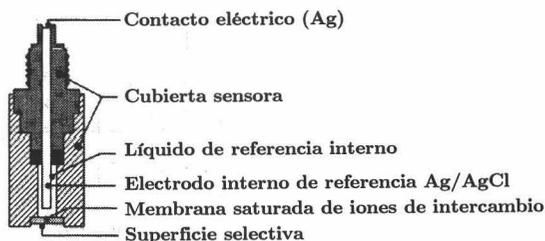


Figura D.2: Electrodo selectivo

mediante portadores neutros. Estas membranas tienen una matriz polimérica de PVC (Cloruro de PoliVinilo), de goma siliconada, etc, y contienen un disolvente y agentes gelatinosos selectivos a las especies de interés (véase fig. D.2). La función del disolvente es la de excluir los iones de carga opuesta y simultáneamente facilitar la selección de los agentes anteriores. Cuando los agentes selectivos son neutros entonces el electrodo es del tipo segundo y el transporte se basa en la formación selectiva de complejos de ciertos iones.

Las membranas reales tienen una capacidad selectiva limitada de modo que la generalización de la ecuación D.4 será:

$$\Delta\Psi = \Delta\Psi_0 + \frac{RT}{z_i\mathcal{F}} \ln \left[\frac{1}{a_i^0} \sum_j k_{ij} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right]$$

donde k_{ij} es el coeficiente de selección entre el ion i y el j y a $\Delta\Psi_0$ se le debe añadir un término debido a la propia difusión. En el caso ideal $k_{ij} = \delta_{ij}$.

D.2 Valoraciones potenciométricas

La potenciometría se divide en dos grupos:

1. la potenciometría directa, donde las medidas de potencial del electrodo dan información directa de la concentración (e.j. pH)
2. y las valoraciones potenciométricas que a partir del cambio de potencial (punto de equivalencia), caracterizado por el volumen de un agente valorador o valorante, se estima la concentración.

El *punto de equivalencia o de neutralización* se define como la situación donde los equivalentes electroquímicos* del agente valorador y del compuesto a valorar coinciden:

$$z_i e N_i = z_{val} e N_{val} \Rightarrow z_i N_i = z_{val} N_{val}$$

que se reduce a la condición de neutralización entre el compuesto y el agente valorador. Las valoraciones más conocidas son las de ácido-base donde se utiliza el pH en vez de la diferencia de potencial aunque se trata de lo mismo ($pH \equiv -\log(c_{H_3O^+}/c_*)$). Como ejemplo la gráfica D.3 muestra cómo el número de iones hidronio del ácido clorhídrico en el medio va disminuyendo según se añade iones hidroxilo con la sosa, hasta que se llega a la neutralización ($pH = 7$) y comienza a predominar el número de iones hidroxilo en el medio hasta estacionarse.

*Por analogía al mol, es la masa de materia no neutra que contiene o transporta una cantidad de carga \mathcal{F}

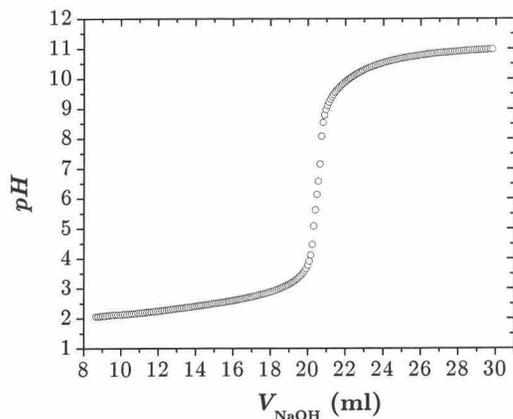


Figura D.3: Valoración ácido–base fuertes: $c_{\text{HCl}} = 44.2 \text{ mM}$, $V_{\text{HCl}} = 10 \text{ ml}$, $c_{\text{NaOH}} = 20.8 \text{ mM}$ y $V_{eq} = 20.64 \pm 0.08 \text{ ml}$

En las valoraciones potenciométricas el modo de dosificación del valorante debe de adaptarse al sistema, así la zona de cambio deberá de estar mejor definida que la obtenida por valoración monótona (constante). En estas condiciones la valoración se denomina dinámica donde el volumen a añadir dependerá de la pendiente de la curva, de manera que será menor a mayor cambio de potencial asegurando una definida y poblada zona de inflexión necesaria para determinar con precisión el punto de *viraje*. Del mismo modo, se acelera la valoración al añadir mayores volúmenes en aquellas regiones donde apenas cambia el potencial. Este tipo de valoración requiere de cierto control y precisión en la dosificación de ahí que esté automatizada normalmente.

Para la determinación del punto de equivalencia existen distintos métodos:

1. El punto de equivalencia coincidirá con el punto de inflexión de la curva potenciométrica, es decir, donde la curva cambia de convexidad:

$$\left. \frac{d^2 \Delta \Psi}{dV^2} \right|_{V_{eq}} = 0$$

es decir, donde la pendiente dispone un máximo o mínimo:

$$\left. \begin{matrix} \text{máx} \\ \text{mín} \end{matrix} \left\{ \frac{d\Delta \Psi}{dV} \right\} \right|_{V_{eq}} = \left. \frac{d\Delta \Psi}{dV} \right|_{V_{eq}}$$

como se muestra en la fig. D.4.

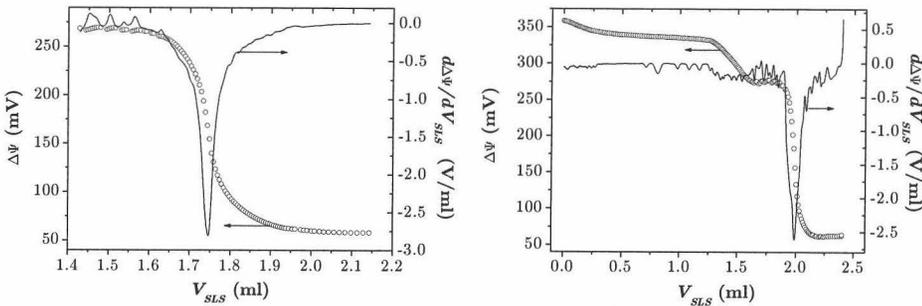


Figura D.4: Determinación del punto de equivalencia de dos disoluciones de cloruro de octadeciltrimetilamonio valorado con laurilsulfato sódico (*SLS*) por debajo y por encima de la *CMC*. Aunque la respuesta a la valoración para disoluciones concentradas posee dos bajadas sigue dándose un cambio brusco que facilita la determinación del punto de equivalencia

2. Método de Gran. Consiste en un método gráfico aplicado principalmente a valoraciones ácido–base conocida la carga del ion a valorar.
3. Por ajuste de la diferencia de potencial a una curva logística:

$$\Delta\Psi = \Delta\Psi_{\infty} + \frac{\Delta\Psi_0 - \Delta\Psi_{\infty}}{1 + \left(\frac{V}{V_{eq}}\right)^p}$$

o de su derivada a una pico lonretziano:

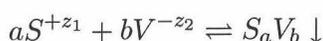
$$\frac{d\Delta\Psi}{dV} = \left(\frac{d\Delta\Psi}{dV}\right)_{\min} + \left(\frac{d\Delta\Psi}{dV}\right)_{\max} \frac{w^2}{(V - V_{eq})^2 + w^2}$$

Los criterios diferenciales serán aplicables según el volumen añadido en cada paso debido a la precisión que imponga el número de puntos experimentales.

La IUPAC propone como criterio para la determinación del límite de detección de un electrodo, la intersección entre los comportamientos asintóticos de la respuesta $\Delta\Psi - \log x_i$. Muchos electrodos no responden al comportamiento que rige la ecuación D.4 debido a la necesidad de acondicionamiento y al tiempo de vida del electrodo. Otro factor de interés es el tiempo de respuesta como el tiempo que requiere el electrodo para dar una medida estable ante un cambio de concentración o cuando se introduce en la disolución; esto dependerá de la velocidad media de adición que estará íntimamente ligada con el *pH*-metro. Éste se ajustará para medir aquellos potenciales que cambien con el tiempo a un ritmo mayor o igual que un

valor (la señal de deriva). El compromiso debe buscarse entre un tiempo de valoración que permita reproducibilidad y una curva bien definida como para identificar el punto de equivalencia.

La valoración de *tensioactivos* es por precipitación, de manera que durante la valoración, el tensioactivo reacciona con el valorante formando una asociación de iones difícilmente soluble cuyo producto de solubilidad es inferior a 10^{-10} , dicho precipitado puede servir para la detección del punto final de la valoración. Los tensioactivos iónicos se valoran con un tensioactivo de carga opuesta a través de la reacción:



cuyo producto de solubilidad será:

$$\frac{[S^{+z_1}]^a [V^{-z_2}]^b}{c_*^{a+b}} = K_s \quad , , \quad c_* = 1 \text{ M}$$

Imponiendo la condición de neutralidad y por estequiometría se deduce:

$$\frac{a}{b} = \frac{z_2}{z_1} \quad , , \quad b [S^{+z_1}] = a [V^{-z_2}]$$

luego la diferencia de potencial D.5 será tras transformar la fracción molar (x_i) en molaridad (c_i):

$$\Delta\Psi \simeq \Delta\Psi_0 + \frac{RT}{(z_1 + z_2) \mathcal{F}} \ln \left[\frac{z_2}{z_1} z_1 \sqrt{K_s \frac{c_*}{c_0}} \right]$$

donde se observa que a menor producto de solubilidad, menor diferencia de potencial. La concentración del complejo insoluble se podría controlar por turbidimetría.

En la mayoría de los casos se desconoce la carga iónica del tensioactivo a valorar y en otros tampoco se conoce su masa molecular media. Por ello se necesita de un calibrado previo que a su vez sirva para estimar los límites (tanto superior como inferior) de detección del electrodo. Si la respuesta $\Delta\Psi - \log c_i$ fuera reproducible y cumpliera la ecuación de Nernst D.5, entonces se podría estimar la valencia a partir de la pendiente de la gráfica potenciométrica (véase fig. D.1).

D.3 Dispositivo experimental

Por diversas circunstancias (composición de la membrana, formación de micelas, etc ...) el comportamiento ideal que describe la ecuación de Nernst

tan solo se cumple en un intervalo estrecho de concentraciones (véase fig. D.1) y no es reproducible. El electrodo utilizado no es adecuado para la determinación de concentraciones por medidas directas de potencial. Por ello se opta por las valoraciones potenciométricas para la determinación de concentraciones incluso para disoluciones muy concentradas como se aprecia en la fig. D.4 donde se valora una disolución postmicelar de una sal de amonio cuaternario (C_{18}).

Las medidas de potencial deben llevarse a cabo a temperatura constante por este motivo las valoraciones se realizaron dentro una cabina termostatazada no comercial donde se sitúan todos los dispositivos y elementos de la valoración como se aprecia en la fig. D.5:

1. Cabina termostatazada.
2. Ordenador PC compatible que controla todo los dispositivos a través del programa Titrator[®].
3. Microinyector Microlab 500 Hamilton[®] con dos microjeringas de 50 y 500 μ l. Y el valorante o agente valorador: tensioactivo aniónico laurilsulfato sódico (Panreac 99 % $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$), sin formaldehído añadido (bactericida) y preparado a una concentración entre 3 y 4 mM.
4. *pH*-metro modelo 713 de Metrohm[®].
5. Agitador magnético y vaso de valoración (véase fig. D.6) de capacidad 120 ml termostatazado a 20.0 ± 0.1 °C mediante un circuito de agua que fluye entre sus paredes. Electrodo selectivo (6.0504.150 High Sense Surfactant Metrohm[®]) de iones de tensioactivos catiónicos y electrodo Ag/AgCl de referencia (R.26 Metrohm[®]). La respuesta del electrodo puede ser poco fiable para disoluciones muy concentradas (10 mM).
6. Circuito de agua termostatazada que circula por el interior de la cabina y se comunica con las paredes de la celda de valoración.

El programa Titrator[®] fue diseñado por el profesor de la Universidad de Granada, D. Francisco Galisteo González e implementado bajo el sistema operativo Windows[®]. Sus funciones son las de gestionar el microinyector (permitiendo cambiar y/o añadir otras jeringas) y comunicarse con el *pH*-metro que a su vez controla el agitador. Todos estos dispositivos quedan coordinados a través de un ordenador PC. El microinyector dosifica el volumen de cualquier jeringa en 1000 pasos pudiendo variar la velocidad de adición (siendo por defecto 100 ml s^{-1}). La secuencia del programa es la siguiente:

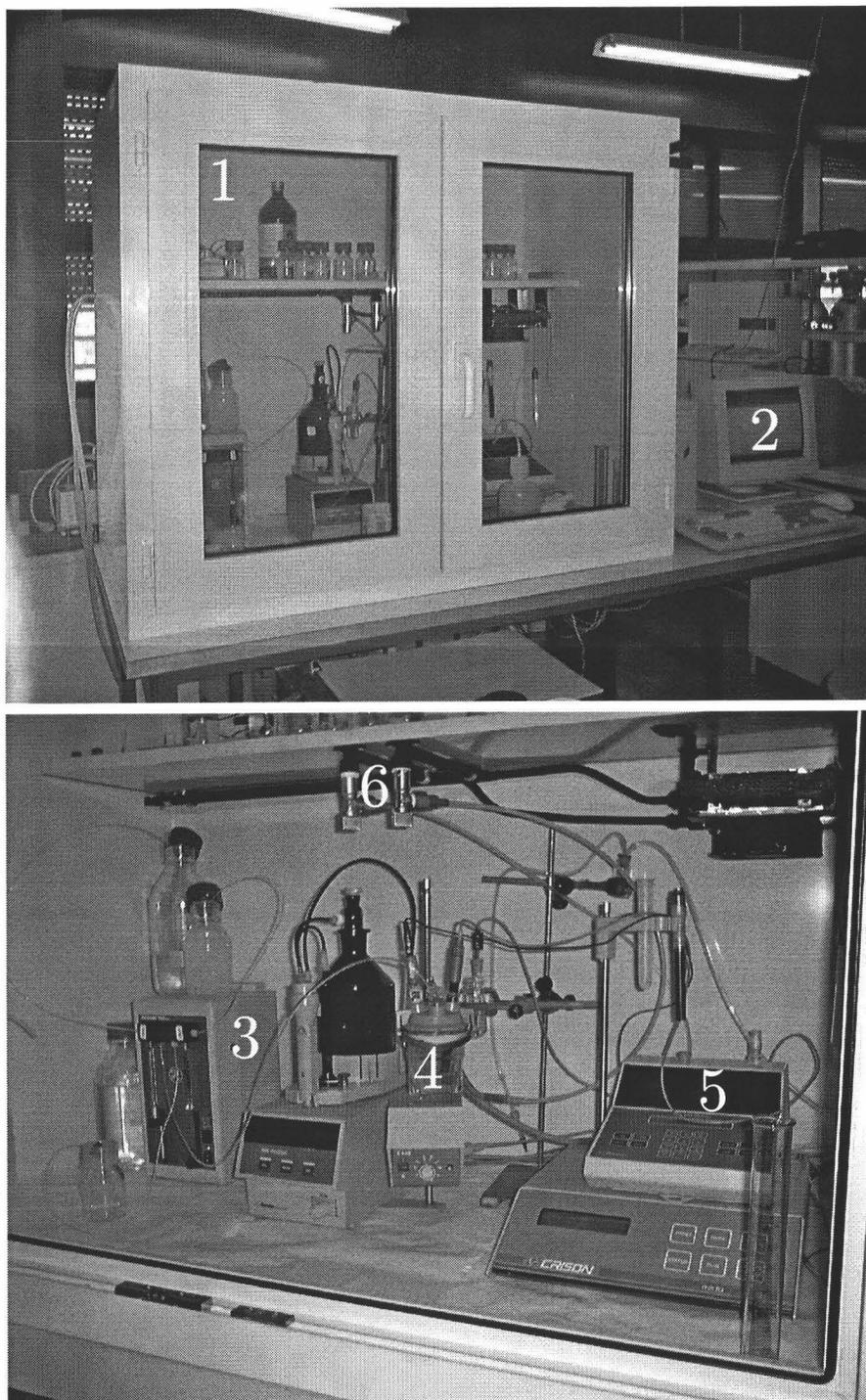


Figura D.5: Dispositivo de valoración potenciométrica

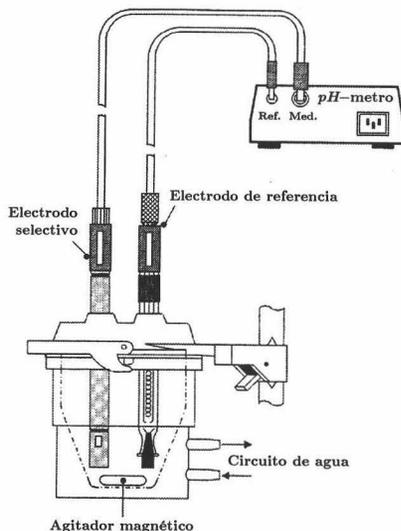


Figura D.6: Cubeta de valoración

- Tras cargar las jeringas, se ejecuta un método de valoración donde están reflejados todos los parámetros necesarios así como comentarios, a continuación se indica el archivo ASCII donde se grabarán los datos y la información del método (véase ventana superior izquierda de la fig. D.7).
- Espera el *tiempo Inicial* indicado y el *tiempo de Mezcla* agitando.
- Deja de agitar y espera el *tiempo de Equilibrio*, lee del pH-metro mostrando en cada momento la curva potenciométrica (véase ventana superior derecha de la fig. D.7) y dosifica entre los límites establecidos según el ritmo de caída o subida del potencial, agitando de nuevo.
- Tras la dosificación espera el *tiempo de Mezcla*.
- Y sigue el ciclo ...

El programa también permite la continuación de una valoración interrumpida variando algunos parámetros con los que se inició. También maneja, independientemente, cada jeringa para su limpieza o carga. Puede fijar distintos límites para finalizar la valoración (tiempo, volumen o diferencia de potencial). Y por último, ajusta la derivada de la respuesta potenciométrica a un pico lorentziano para determinar el punto de inflexión (véase ventana inferior de la fig. D.7).

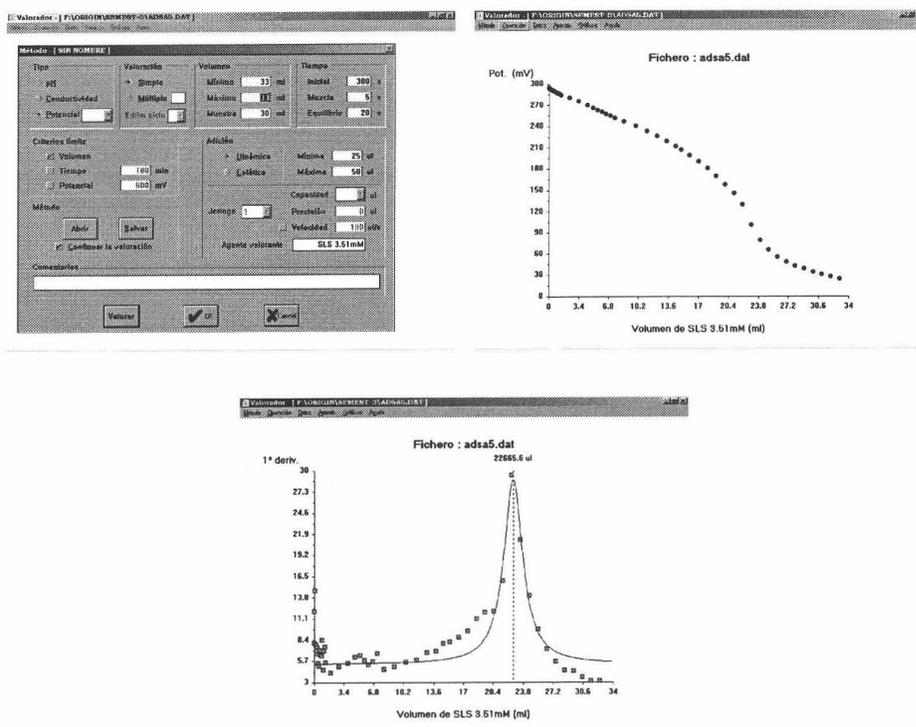


Figura D.7: Distintas ventanas de la aplicación para la valoración potenciométrica y conductimétrica automatizada: *Titrator*

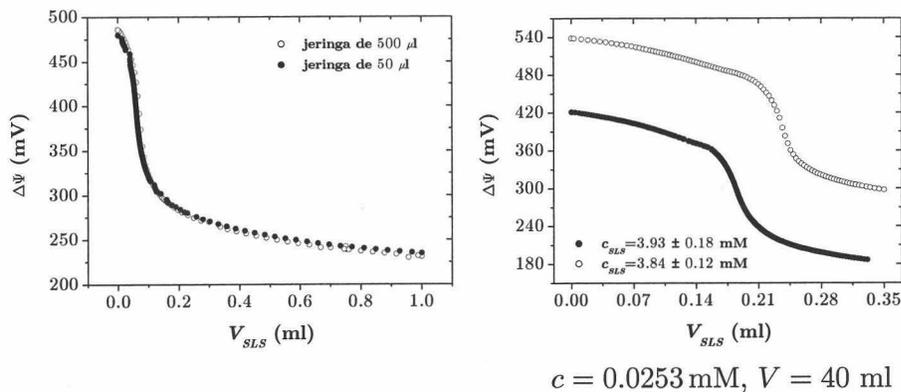


Figura D.8: Valoración potenciométrica de cloruro de octadeciltrimetilamonio con distintas microjeringas y distintas concentraciones de SLS

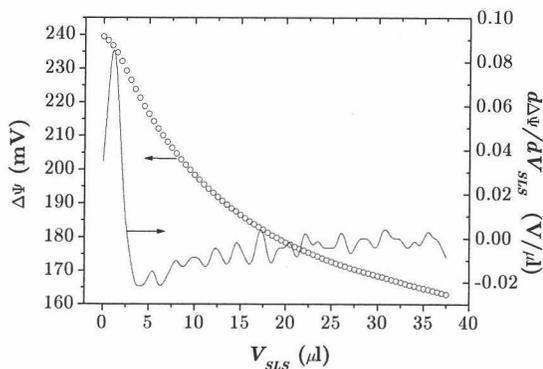


Figura D.9: Límite de detección del electrodo: $V_{eq} = (4.9 \pm 1.3) \mu\text{l}$

La reproducibilidad del dispositivo ante el cambio de microjeringa en una valoración del mismo tensioactivo en idénticas condiciones puede apreciarse en la gráfica de la izquierda de la fig. D.8; mientras que el efecto del agente valorador se indica en la gráfica de la derecha donde no sólo se aprecia un desplazamiento en el eje x sino que también en el eje y (diferencia de potencial). En la fig. D.9 se representa un caso de límite de detección donde una disolución no se puede valorar por falta de precisión del sistema de dosificación.

Apéndice E

Técnicas basadas en dispersión de luz: Electroforesis y Tamaño de partícula

UNIVERSIDAD DE GRANADA

- 9 ENE. 2002

COMISION DE DOCTORADO

E.1 Electroforesis

Desde los años sesenta, las técnicas visuales de electroforesis mediante microscopio (microelectroforesis) se han ido reemplazando progresivamente por métodos automáticos basados en el análisis de la luz (láser) dispersada por las partículas en movimiento. A estos métodos se les conoce como *Electrophoretic Light Scattering* (ELS) y tienen distintos principios de operación.

Uno de los principios más extendidos en los equipos comerciales es el basado en el efecto Doppler (anemometría): *Laser Doppler Electrophoretic* (LDE) en su forma clásica. Consiste en la detección de la luz dispersada por las partículas coloidales moviéndose con respecto a un patrón de franjas de interferencias creado intersectando (bajo un ángulo θ) dos haces de luz láser en el hueco (medio de índice de refracción n) del electrodo que crea el campo eléctrico (véase fig. E.1). Estos dos haces de igual intensidad normalmente se obtienen de la misma fuente (λ) siendo la distancia entre cada franja de interferencia $d = \lambda / (2n \sin(\theta/2))$. Según una partícula j -ésima atraviesa el patrón de franjas oscuras y luminosas, la intensidad (compleja) de la luz dispersada variará senoidalmente:

$$I_j(t) = I_{0j}(t) \exp [i \vec{r}_j(t) \cdot \vec{q}]$$

donde $\vec{r}_j(t)$ representa el vector de posición instantáneo de la partícula,

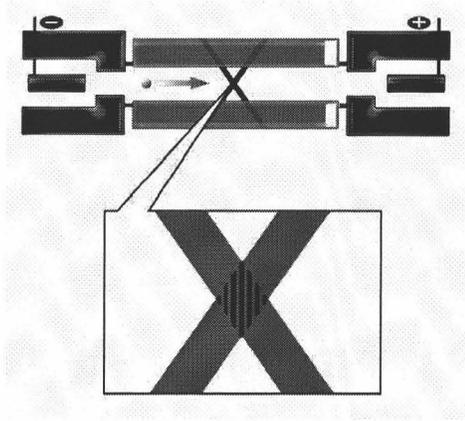


Figura E.1: Técnica LDE clásica: basada en interferencias

$I_{0j}(t)$ la amplitud de la señal y \vec{q} el vector de dispersión cuyo módulo es:

$$q \equiv \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Normalmente la amplitud varía más lentamente con el tiempo que el término exponencial y el movimiento de la partícula se divide en uno colectivo y otro difusivo:

$$I_j(t) = I_{0j} \exp [i (\vec{r}_c(t) + \vec{r}_{d,j}(t)) \cdot \vec{q}]$$

donde:

$$\frac{d\vec{r}_c(t)}{dt} = \mu_e \vec{E}_\infty(t)$$

Si se superpone el efecto de N partículas, entonces la señal detectada será:

$$\begin{aligned} I(t) &= \exp [i \vec{r}_c(t) \cdot \vec{q}] \sum_{j=1}^N I_{0j} \exp [i \vec{r}_{d,j}(t) \cdot \vec{q}] \\ &= I_d(t) \exp [i \vec{r}_c(t) \cdot \vec{q}] \end{aligned}$$

con el término exponencial representando una rotación en el plano complejo de la señal difusiva, de manera que el espectro de $I(t)$ (módulo de la transformada de Fourier $\mathcal{I}(\omega)$) será el de $I_d(t)$ pero desplazado en frecuencia, un valor igual a $\Delta\omega_e = \mu_e \vec{E}_{\infty, \text{máx}} \cdot \vec{q}$ (frecuencia Doppler)* como se aprecia en los picos lorentzianos de partículas esféricas monodispersas [22]:

$$\begin{aligned} |\mathcal{I}(\omega)| &= |\mathcal{I}_d(\omega + \Delta\omega_e)| + |\mathcal{I}_d(\omega - \Delta\omega_e)| \\ &= \frac{q^2 D}{2\pi} \left(\frac{1}{(\omega + \Delta\omega_e)^2 + (q^2 D)^2} + \frac{1}{(\omega - \Delta\omega_e)^2 + (q^2 D)^2} \right) \end{aligned}$$

* $\omega(t) \equiv \frac{d\varphi(t)}{dt}$ donde $\varphi(t)$ es la fase de la oscilación.

siendo D el coeficiente de difusión de las partículas. De idéntica forma, la función de autocorrelación de la intensidad de luz dispersada [22]:

$$g(q, \tau) = e^{-q^2 D \tau} \cos(\Delta\omega_e \tau)$$

será un coseno amortiguado cuyo período estará relacionado con $\Delta\omega_e$. Para evitar el fenómeno de electrólisis en la muestra como la acumulación de partículas en las paredes de los electrodos se pasa de aplicar campos eléctricos continuos a aplicar campos alternos (senoidales o pulsos cuadrados). Y así, el espectro de $I(t)$ pasa, de ser continuo, a ser una serie de picos armónicos espaciados múltiplos de la frecuencia del campo aplicado. Esto obliga a que la frecuencia del campo aplicado sea más pequeña que la frecuencia Doppler, es decir, es necesario que el movimiento electroforético se dé a través de varias franjas durante un pulso: $|\Delta\omega_e| \geq 2\pi \text{ rad s}^{-1}$. Por último, debe notarse que mediante esta metodología clásica no es posible estimar el sentido del movimiento electroforético porque tanto el analizador espectral como el correlacionador calculan $|\Delta\omega_e|$. Este es el fundamento del dispositivo Zeta-Sizer IV de Malvern Instruments[®] [135]. Este dispositivo tiene el problema de la *electrósmosis* que consiste en un flujo de iones próximos a la pared de la célula y un contraflujo en la zona central de la célula. Para evitar el arrastre de las partículas por este flujo, el patrón de interferencias ha de colocarse en uno de los dos puntos a lo largo del diámetro del capilar (para medio acuoso 14.6% o 85.4%) donde los flujos de ida y vuelta se anulan. Lógicamente, cuando se trabaje con medios de diferente índice de refracción habrá que ajustar el volumen de medida.

Si un haz monocromático, coherente y unidireccional (láser) se hace incidir sobre una muestra de partículas coloidales dispersas, aparecerá un patrón de difracción debido a la interferencia de la luz dispersada desde cada partícula, distribuida aleatoriamente. Ese patrón será aleatorio y cambiará según el movimiento de las partículas. A los métodos que utilizan esta idea se denominan *Dynamic Light Scattering* (DLS) y tienen distintos modos de operación. En el modo *homodino* el detector recibe únicamente la luz dispersada, pero en ocasiones interesa que llegue al detector, junto con el haz dispersado, el haz incidente sin pasar por la muestra. A este modo se le denomina *heterodino* y con él se accede a información que con el anterior no era posible.

Una variante de la técnica LDE se basa en métodos DLS en modo heterodino. Consiste en superponer la luz dispersada por la suspensión de partículas coloidales moviéndose bajo el campo eléctrico, con la luz que proviene directamente desde la fuente. La luz dispersada está desplazada en frecuencia, $\Delta\omega_e$, debido al efecto Doppler por lo que la superposición de ésta

con el haz de referencia producirá pulsaciones a una frecuencia que dependerá de la velocidad de las partículas. Si se le aplica una modulación en fase al haz de referencia (y no al incidente) aparecerá un nuevo desplazamiento en frecuencia, ω_m , en el espectro de la señal detectada que se añadirá a $\Delta\omega_e$:

$$I(t) = I_d(t) \exp[i\vec{r}_c(t) \cdot \vec{q}] \exp[i\omega_m t]$$

De esta forma, el desplazamiento en frecuencia de la señal detectada correspondiente a una partícula estática será ω_m . El signo de $|\omega_m + \Delta\omega_e| - \omega_m$ dará idea del sentido del movimiento electroforético y con él del signo de μ_e ya que $|\Delta\omega_e| < \omega_m$ mientras que la frecuencia $|\Delta\omega_e|$ se mide a través de un analizador espectral o un correlacionador. La intensidad medida por emisión fotoeléctrica es el promedio de la intensidad durante un ciclo debido a que los fotones (ondas) no tienen una fase definida según el Principio de Incertidumbre; por ello si $|\Delta\omega_e| < 2\pi \text{ rad s}^{-1}$ será imposible generar un ciclo completo de la señal a analizar espectralmente o mediante funciones de correlación. Este es el principio en el que se basa el dispositivo Brookhaven Instruments[®] ZetaPlus [134] y que por el diseño de sus electrodos no sufre electrólisis.

Recientemente se ha desarrollado una nueva técnica denominada *Phase Analysis Light Scattering* (PALS) [177, 176], implementada y comercializada en el dispositivo Brookhaven Instruments[®] ZetaPALS [293, 278]. Está especialmente diseñada para partículas con velocidades electroforéticas muy bajas, es decir, cerca del punto isoeléctrico, o cuando se utilizan disolventes apolares donde se alcanzan movilidades electroforéticas muy pequeñas. La base es la misma que para el método LDE anterior aunque la desviación en frecuencia con respecto a ω_m se hace a partir de una comparación de la fase de la señal detectada y del haz de referencia modulado. De esta forma cuando no exista electroforesis, la diferencia de fase entre los haces detectado y de referencia será constante. Sin embargo, si la partícula experimenta movimiento electroforético, dicha diferencia cambiará con el tiempo de tal forma que el cambio medio de fase estará relacionado con la movilidad electroforética. La fase de la luz dispersada (sin el término $\omega_m t$) por la partícula j -ésima será:

$$\varphi_j(t) = \varphi_j(0) + (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)) \cdot \vec{q}$$

mientras la señal detectada en global:

$$\begin{aligned} I(t) &= \exp[i\omega_m t] \sum_{j=1}^N I_{0j} \exp[i\varphi_j(0) - i\vec{r}_j(0) \cdot \vec{q}] \exp[i\vec{r}_j(t) \cdot \vec{q}] \\ &= I_0(t) \exp[i\phi(t)] \exp[i\omega_m t] \end{aligned}$$

donde $I_0(t) = |I(t)|$. En vez de estimar la diferencia de camino óptico o fase $\phi(t)$, se utiliza la *función de diferencia de fase pesada con la amplitud* (AWPD) de la señal detectada:

$$\Phi(t) = \Phi(0) + \int_0^t I_0(\tau) \frac{d\phi(\tau)}{dt} d\tau$$

para mejorar la estadística ya que la señal fluctúa en amplitud debido al movimiento relativo de las partículas y las fluctuaciones de concentración. Esta nueva magnitud también se puede dividir en la parte de difusión y la colectiva:

$$\Phi(t) - \Phi(0) = \mu_e \vec{q} \cdot \int_0^t \vec{E}_\infty(\tau) I_0(\tau) d\tau + \int_0^t I_0(\tau) \frac{d\phi^d(\tau)}{dt} d\tau$$

para a continuación promediar a lo largo de multitud de ciclos del campo eléctrico aplicado:

$$\langle \Phi(t) - \Phi(0) \rangle \simeq \mu_e \langle I_0 \rangle \vec{q} \cdot \int_0^t \vec{E}_\infty(\tau) d\tau$$

anulando el término difusivo. En comparación con las técnicas de correlación, la función AWPD no depende de la difusión y permite acceder al signo de μ_e . Por último, debe añadirse una velocidad colectiva extra debida a convección térmica, gradientes de temperatura del sistema óptico., y que se mantendrá constante durante toda la aplicación del campo eléctrico:

$$\langle \Phi(t) - \Phi(0) \rangle = \langle A \rangle \vec{q} \cdot \left(\mu_e \int_0^t \vec{E}_\infty(\tau) d\tau + \vec{v} ct \right)$$

Si la diferencia de fase se sincroniza con el campo eléctrico, el promedio puede hacerse sobre un determinado número de aplicaciones de campo independientes para dar resultados de más calidad. La sensibilidad de esta técnica es de $10^{-12} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($10^{-4} \mu\text{m s}^{-1}\text{V}^{-1}\text{cm}$).

El esquema del dispositivo Brookhaven Instruments[®] ZetaPALS consiste en (fig. E.2):

- Un divisor de haces produce el haz de referencia y el haz incidente. El primero se modula mediante un modulador de fase piezoeléctrico a frecuencias entre 62.5 Hz y 2000 Hz. El haz dispersado a 15° se superpone con el haz de referencia ya modulado para producir una señal heterodina, o bien sin superposición, para producir una señal homodina para análisis de tamaño de partícula mediante *Dynamic Light Scattering* (DLS). La configuración del haz de referencia permite un

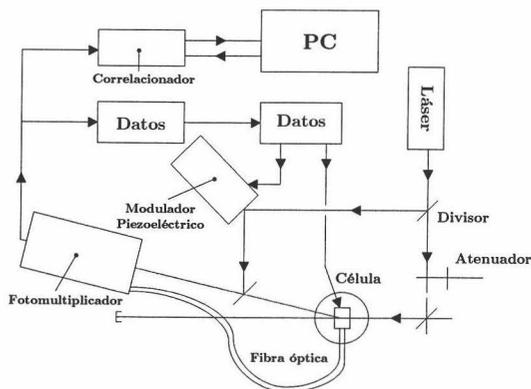


Figura E.2: Dispositivo Brookhaven Instruments® ZetaPALS

cómodo alineamiento y buena estabilidad óptica consiguiendo medir débiles dispersiones de partículas pequeñas o suspensiones de bajo índice de refracción. Una fibra óptica permite realizar medidas DLS a 90° . La razón entre las intensidades dispersadas y de referencia se optimiza mediante el ajuste automático de un atenuador continuo situado en el camino del haz incidente. La luz dispersada ya superpuesta se detecta mediante un fotomultiplicador y la información se almacena para tratarla mediante un analizador espectral, o un correlacionador digital para análisis de tamaño de partícula (ZetaPlus) o bien un analizador fásico (ZetaPALS).

- El campo eléctrico se produce entre las placas de unos electrodos portátiles (fig. E.3) que se introducen dentro una cubeta de 1 cm^2 donde se encuentra la muestra. El conjunto cubeta–electrodo se coloca en una célula termostatazada mediante un dispositivo Peltier. La configuración de la célula evita el problema de la electroósmosis y con ello el alineamiento en condiciones estacionarias. Además no es necesario enfocar el dispositivo óptico cuando se estudian medios de diferente índice de refracción. Los electrodos disponibles son de oro y paladio. El último se utiliza para suspensiones polares. Los campos eléctricos aplicados pueden llegar hasta 60 kV m^{-1} en forma senoidal o cuadrada y a frecuencias desde corriente continua hasta por encima de 1 MHz. La frecuencia se genera mediante un oscilador de alta precisión controlado numéricamente y con un intervalo dinámico ancho.
- Para el análisis de fase se utiliza un módulo electrónico con un procesador digital de señal esclavo. Éste procesa la señal de 16 bits del conteo fotónico para estimar la fase a intervalos de tiempo múltiples

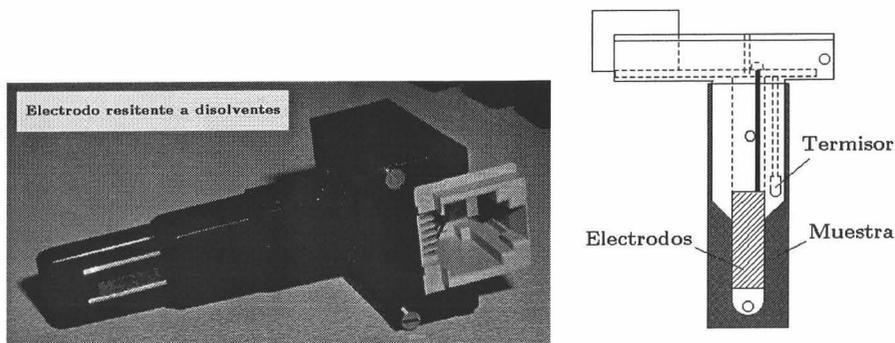


Figura E.3: Electrodo para el dispositivo ZetaPALS

del tiempo de muestreo y a una pequeña fracción del período del campo eléctrico. Esta medida puede sincronizarse con la aplicación del campo eléctrico.

- Todo el instrumento está controlado mediante un PC.

E.2 Tamaño de partícula

Del mismo modo que con concentraciones altas siempre se está expuesto a la incómoda dispersión múltiple, que distorsiona la medida, con tamaños grandes se produce el mismo efecto. Con la introducción de la tecnología ALV[®] –NIBS/HPPS (*High Performance Particle Sizer*) para medida de tamaño de partículas es posible llegar por debajo de 1 nm en tamaño y 10^{-4} % (en masa) en concentración, y por encima de 5 μm y 5 % (en masa).

NIBS (*Non Invasive Back Scattering*) es un método especial, basado en *dispersión de luz de retroceso** (véase fig. E.4), para medidas de tamaño de partícula que utiliza el modo homodino de dispersión dinámica de luz y cuyas ventajas principales son:

- Permitir medidas sobre sistemas altamente concentrados y/o absorbentes ya que no requiere de un haz incidente que penetre por completo en la muestra aparte de minimizar la dispersión múltiple utilizando un ángulo de dispersión cercano a π (173°).
- Poca sensibilidad a la presencia de polvo puesto que las partículas de polvo son normalmente mucho mayores que las partículas problema, tendiendo a dispersar la luz en la dirección incidente.

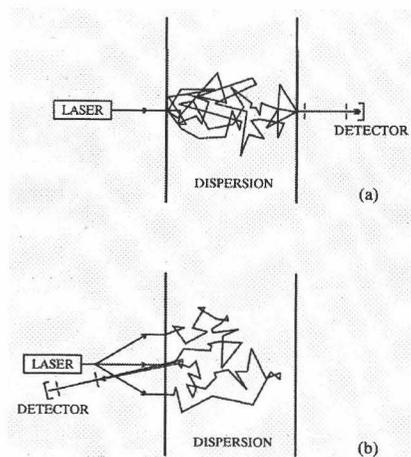


Figura E.4: Dispersión de luz directa (a) y de retroceso (b)

El dispositivo ALV[®]-NIBS/HPPS utiliza como iluminación un láser polarizado de unos 100 μm de diámetro focal, un receptor de fibra óptica selectiva para procesar la luz y un detector fotónico extraordinariamente sensible que convierte los fotones a pulsos electrónicos a partir de los que se obtiene la función de autocorrelación mediante un correlacionador digital múltiple. La detección por dispersión de retroceso junto con la focalización del láser suprime en gran medida la dispersión múltiple aumentando la sensibilidad del instrumento. Todas las medidas se realizan mediante cubetas (PMMA o PS), por lo que ninguna parte de la óptica del instrumento toma contacto con la muestra, de ahí que se trate de un método no invasivo. La extremadamente alta sensibilidad del dispositivo óptico ALV[®]-NIBS permite utilizar láseres de baja potencia ($\leq 3 \text{ mW}$) con lo que aumenta el tiempo de vida media de éstos y se reduce considerablemente la masa y el tamaño del instrumento.

El dispositivo ALV[®]-NIBS/HPPS (fig. E.5) está compuesto por:

- Láser de He-Ne con una potencia de salida de 2.5 mW y una longitud de onda de 632.8 nm
- Sistema óptico: espejos, atenuador variable de luz y el sistema de iluminación/detección ALV-NIBS
- Unidad de detección selectiva basada en fibra óptica
- Detector fotónico (fotomultiplicador)

*En Inglés, *back scattering*

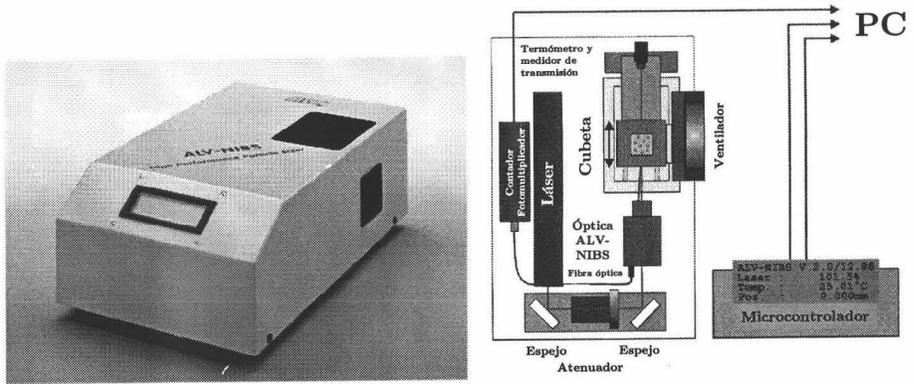


Figura E.5: Dispositivo ALV–NIBS/HPPS

- Sistema motorizado de traslación e intercambiador de calor donde se acomoda la cubeta
- Termómetro y sistema de medida de transmisión
- Microcontrolador con pantalla de cristal líquido e interfaz RS–232 para su conexión con el ordenador
- Correlacionador digital múltiple ALV[®] 5000/E

Apéndice F

Miscelánea

F.1 Naturaleza fractal de superficies rugosas

Muchos sólidos se encuentran en forma de polvo o son rugosos y su superficie obedece leyes de escalado *fractal* [123] en varios órdenes de magnitud de las moléculas que se utilizan para medir su área (véase fig. F.1). Se define superficie fractal como aquella donde el número de esferas de radio r que se adsorbe sigue la siguiente ley de potencias:

$$N_o \propto r^{-d_f}$$

donde el exponente d_f , denominado *dimensión fractal*, es menor o igual a 3 y mayor que 2. Bajo la hipótesis de adsorción en forma de monocapa, el número de sitios por unidad de masa será:

$$n_{ad} \equiv \frac{N_o}{m} \propto r^{-d_f}$$

y aunque el adsorbato no tiene por qué ser esférico, dentro de una misma serie homóloga se cumple la relación:

$$r \propto \sqrt{A_{ad}} \Rightarrow n_{ad} \propto A_{ad}^{-\frac{d_f}{2}}$$

donde A_{ad} es la sección eficaz de una molécula de adsorbato. De la relación entre área específica y sección eficaz se obtiene la dimensión fractal de la superficie como sigue:

$$a_s = A_{ad} n_{ad} \propto A_{ad}^{-\frac{d_f-2}{2}} \Rightarrow \ln a_s = -\frac{d_f-2}{2} \ln A_{ad} + cte$$

Si la pendiente de la recta $\ln a_s - \ln A_{ad}$ es negativa y mayor que $-\frac{1}{2}$ se identifica la superficie como fractal.

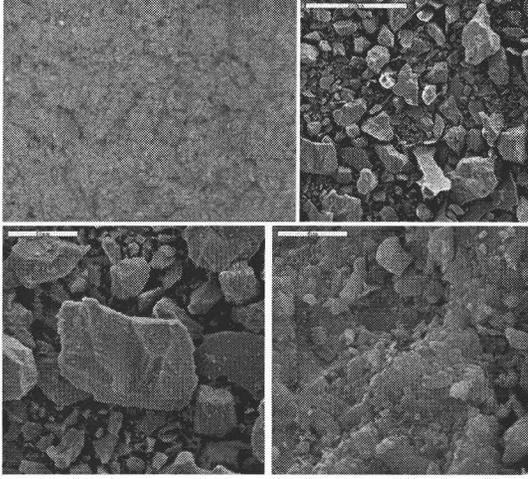


Figura F.1: Polvo mineral a distintas escalas

La autosimilitud de un objeto es equivalente a la invarianza de sus propiedades geométricas bajo el rescalado isótropo de sus dimensiones. Así si una función aleatoria cumple, en el sentido estocástico*:

$$f(x) \simeq a^{-\lambda} f(ax)$$

con $\lambda > 0$, es decir, que es una función homogénea de grado λ , entonces es *autosimilar*. Como ejemplo de funciones autosimilares deterministas son el volumen ($\lambda = 3$) y el área ($\lambda = 2$) de una esfera.

Sea $x_\lambda(t)$ una función que denota la posición en la que se encuentra una partícula con respecto al origen en un tiempo t , moviéndose de forma aleatoria en línea recta. El sentido de los saltos se elige aleatoriamente (pero no necesariamente de forma independiente) y se supone que la distancia cuadrática media es:

$$\langle x_\lambda^2(t) \rangle \propto t^{2\lambda}$$

A un camino aleatorio de este tipo con $0 < \lambda \neq 1/2 < 1$ se le denomina *movimiento browniano fraccionado* [171] unidimensional y se puede demostrar que es autosimilar con un grado de homogeneidad igual λ . El movimiento browniano ordinario (debido a la difusión) es el correspondiente a $\lambda = 1/2$ cuando los saltos son independientes y las distancias siguen una distribución gaussiana. A partir de infinitos movimientos brownianos verticales se puede definir una *superficie browniana fraccionada* [287]: $z_{\varphi,\lambda}(r) = z_{\varphi+\pi,\lambda}(r)$

*que sus distribuciones son idénticas

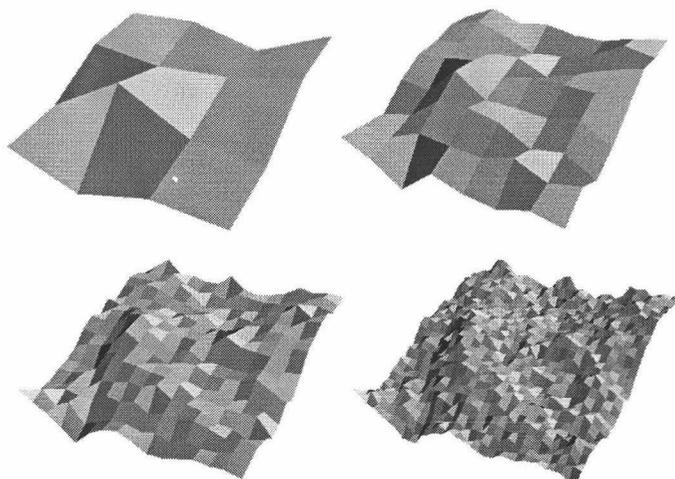


Figura F.2: Crecimiento de una superficie browniana

donde habrá tantos movimientos como direcciones ($0 \leq \varphi < \pi$) en un plano horizontal. De ahí que las secciones transversales de una superficie browniana fraccionada representarán caminos aleatorios unidimensionales de tipo $x_\lambda(t)$. Para generar una superficie browniana ($\lambda = 1/2$) basta con dividir un plano horizontal a lo largo de una dirección elegida al azar, desplazar verticalmente una de las mitades con respecto a la otra aleatoriamente de entre una serie de distancias distribuidas según una gaussiana. Y así se repite de manera que en el paso k -ésimo se dividen todas las alturas entre \sqrt{k} . Otra posibilidad consiste en dividir el plano en cuatro partes iguales, perturbando verticalmente cada uno de los 5 nuevos vértices una cantidad aleatoria que dictará la altura final. Se repite el proceso sobre cada una de las partes reduciendo la perturbación en un factor (normalmente 2) que estará relacionado con la rugosidad. El número de iteraciones estará relacionado con la densidad de la malla (véase fig. F.2).

Ha de aclararse que una superficie browniana no es una superficie física ($\lambda = 1$) pero esto es coherente con el hecho de que la condición de homogeneidad sea difícil de cumplir para superficies modelo.

F.2 Promediado bidimensional

Según se introdujo en el Capítulo 1, existen ciertas magnitudes como 1.62 y 1.67, definidas a partir de un promediado a lo largo de una superficie delimitada por una curva cerrada plana $r(\varphi)$. Escogiendo el sistema de referencia centrado en dicha superficie, sea $f(r, \varphi)$ una función dada a promediar a lo

largo de una superficie A_z :

$$\langle f \rangle_{xy} = \frac{1}{A_z} \int_{A_z} f dA = \frac{1}{\pi \langle r^2(\varphi) \rangle} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{r(\varphi)} r dr f(r, \varphi) \quad (\text{F.1})$$

donde se ha hecho uso de la ec. A.27 y $\langle * \rangle \equiv \int_0^{2\pi} (*) d\varphi / (2\pi)$.

Si $f(r, \varphi)$ es periódica entonces el área de integración puede sustituirse por el área-período, minimizando el cálculo. Por ejemplo, la función $\sec \alpha$ definida en la fig. 1.38, guarda la misma información que $z(r, \varphi)$, por lo que si ésta es periódica también lo será la primera. Un caso interesante es $f(r, \varphi) = g(\varphi)$ transformándose el promedio F.1 en unidimensional:

$$\langle f \rangle_{xy} = \frac{\langle g(\varphi) r^2(\varphi) \rangle}{\langle r^2(\varphi) \rangle}$$

Existe un caso especial de función del tipo $\frac{\langle r(\varphi) \rangle}{2} g(\varphi) \delta(r - r(\varphi))$ como $\cos \theta(\varphi)$ y $\kappa_g(\varphi)$ al estar definidas, para una interfaz dada, sobre la línea de contacto:

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle_{xy} &= \frac{\langle r(\varphi) \rangle}{\langle r^2(\varphi) \rangle} \langle r(\varphi) \cos \theta(\varphi) \rangle \\ \langle \kappa_g \rangle_{xy} &= \langle \kappa(\varphi) \cos \alpha(\varphi) \rangle_{xy} = \frac{\langle r(\varphi) \rangle \langle \cos \alpha \rangle}{\langle r^2(\varphi) \rangle} = \langle \kappa \rangle_{xy} \langle \cos \alpha \rangle \end{aligned}$$

F.3 Concentración de equilibrio en adsorción

F.3.1 Método iterativo

En ocasiones se pretende estimar la concentración de equilibrio, para una concentración inicial y una razón entre área y volumen dadas, a partir de la información de la isoterma experimental. Si se conoce la forma analítica de ésta, tipo Langmuir (ec. 2.18) por ejemplo, entonces la solución exacta sería la que se obtendría de la siguiente ecuación cuadrática:

$$c_{eq}^2 + c_{eq} \left(\frac{A}{V} \Gamma_m - c_0 \right) - c_0 a = 0$$

es decir:

$$c_{eq} = \frac{1}{2} \left(c_0 - \frac{A}{V} \Gamma_m \right) \left[1 \mp \sqrt{1 + \left(\frac{2\sqrt{c_0 a}}{c_0 - \frac{A}{V} \Gamma_m} \right)^2} \right]$$

donde A es el área interfacial*, c_0 la concentración inicial y V el volumen de la disolución. Pero si la isoterma no responde a ningún modelo habrá que aplicar métodos numéricos. El más simple sería la iteración [159] siguiente:

$$c_{eq}^{(n)} = c_0 - \frac{A}{V} \Gamma \left(c_{eq}^{(n-1)} \right) \quad n \geq 1 \quad , , \quad c_{eq}^{(0)} = c_0$$

hasta que:

$$\left| c_{eq}^{(n)} - c_{eq}^{(n-1)} \right| \leq \varepsilon$$

siendo ε la precisión de la iteración. Este método converge muy rápido aunque se necesita una isoterma muy bien definida y poblada. Cuando el estudio de la adsorción es a través de medidas de tensión superficial entonces, suponiendo disoluciones diluidas se puede utilizar la ec. 2.28:

$$\Gamma(c_{eq}) \simeq -\frac{1}{RT} (\gamma(c_{eq}) - \gamma_0)$$

y la iteración toma la siguiente forma:

$$c_{eq}^{(n)} = c_0 + \frac{A}{RTV} \left(\gamma \left(c_{eq}^{(n-1)} \right) - \gamma_0 \right)$$

donde $\gamma \left(c_{eq}^{(n-1)} \right)$ será la respuesta experimental $\gamma - c_0$ evaluada en $c_{eq}^{(n-1)}$. Otra posibilidad es:

$$c_{eq} \simeq c_0 \left(1 + \frac{A}{RTV} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_0} \right)_T \right)$$

donde se necesita la derivada de la relación $\gamma = \gamma(c_0)$.

Las gotas pendientes típicas muestran una razón $\frac{A}{V} = 1 \text{ dm}^{-1}$ y como normalmente $\Gamma \simeq 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ entonces la corrección sobre la concentración inicial será coherente para concentraciones $c_0 < 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

F.3.2 Método gráfico

Tras un experimento de adsorción sobre un sólido, en muchas situaciones prácticas es necesario conocer la concentración superficial de exceso Γ y la concentración de equilibrio c_{eq} para distintas razones $\frac{A}{V}$. Existe una método gráfico [253] basado en el hecho de que Γ es independiente de dicha razón

* $A = A_{gota}$ ó $A = a_s m$

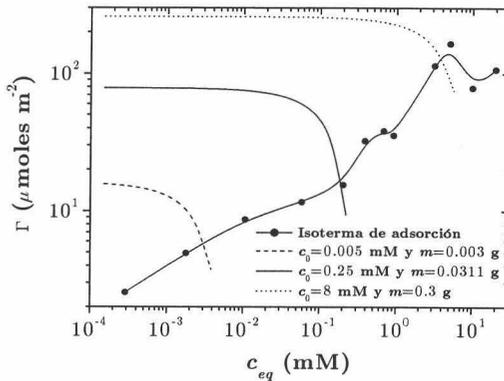


Figura F.3: Para una isoterma dada, determinación gráfica de la concentración de equilibrio según distintas condiciones

ya que la relación $\Gamma = \Gamma(c_{eq})$ es general. Así si se representa la isoterma conocida y la curva:

$$\Gamma = K_1(K_2 - c_{eq}) \quad K_1 = \frac{V}{A} \quad , \quad K_2 = c_0$$

con los nuevos valores de concentración inicial, c_0 , y de razón entre volumen y área, $\frac{V}{A}$ entonces la intersección dará el correspondiente par (c_{eq}, Γ) (véase fig. F.3). En el caso de sólidos pulverizados:

$$A = a_s m$$

y dado que el área específica es un parámetro característico del adsorbato, se manejan masas de polvo en vez de áreas.

F.4 Tensión interfacial de pseudoequilibrio

La tensión interfacial es la propiedad física más importante en el estudio de interfaces líquido-fluido. Debido a su extremada sensibilidad a la presencia de tensioactivos adsorbidos, γ puede dar información sobre la composición molecular de la interfaz. Cuando se tratan emulsiones, la tensión interfacial es un factor determinante en la estabilidad y da idea directa de la deformabilidad de las gotas dispersas. En los experimentos dinámicos, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio puede ser del orden de varios días según se dé la adsorción y los cambios conformacionales pertinentes. Por este motivo se necesita un criterio práctico que permita experimentos de corta duración y coherentes con el método de medida [307]; los siguientes criterios

se aplican a experimentos con gotas o burbujas donde una de las fases es aire.

1. El más simple es tomar la media de los últimos valores a partir de los que la tensión no cambia significativamente.
2. Otro criterio se deduce del problema de adsorción controlada por difusión para tiempos grandes (ec. 2.24). Si se propone una condición de contorno en la subsuperficie coherente con una isoterma de Henry [40]:

$$\frac{\Gamma(t)}{\Gamma_{eq}} = \frac{c(0,t)}{c_{eq}} \Rightarrow \phi(t) = \frac{\Gamma(t)}{\Gamma_{eq}} c_{eq}$$

se llega a:

$$\frac{\Gamma(t)}{\Gamma_{eq}} = 1 - e^{-\frac{Dt}{\Gamma_{eq}^2} c_{eq}^2} \operatorname{erfc} \left[\frac{\sqrt{Dt}}{\Gamma_{eq}} c_{eq} \right]$$

donde $\operatorname{erfc}(x)$ es la función error complementaria, $1 - \operatorname{erf}(x)$. Esta expresión se puede desarrollar en serie:

$$\frac{\Gamma(t)}{\Gamma_{eq}} = 1 - \frac{\Gamma_{eq}}{c_{eq}\sqrt{\pi Dt}} \left(1 - \frac{\Gamma_{eq}}{2c_{eq}Dt} + \dots \right)$$

y sustituir en la ecuación de estado superficial cinética ec. 2.29b:

$$\gamma(t) - \gamma_{eq} = \frac{\mathcal{R}T\Gamma_{eq}^2}{c_{eq}\sqrt{\pi Dt}} \left(1 - \frac{\Gamma_{eq}}{2c_{eq}Dt} + \dots \right)$$

de donde finalmente:

$$\gamma(t) \simeq \gamma_{eq} + \frac{\mathcal{R}T\Gamma_{eq}^2}{c_{eq}} \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \tag{F.2}$$

3. Mediante las ec. 2.31–2.29b:

$$\gamma(t) = \gamma_{eq} + (\gamma_0 - \gamma_{eq}) e^{-\frac{t}{\tau_{\text{trans}}}} \tag{F.3}$$

donde se ha supuesto una adsorción controlada por transferencia a través de una isoterma de Henry. Esta ecuación también puede poseer un carácter semiempírico [262]

4. Existen otras expresiones, de carácter empírico, que describen la tensión superficial dinámica como aquella que sigue una curva logística [129]:

$$\gamma(t) = \gamma_{eq} + \frac{\gamma_0 - \gamma_{eq}}{1 + \left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^n}$$

donde $t_{1/2}$ es el tiempo necesario para que la tensión superficial se reduzca hasta $\frac{\gamma_0 + \gamma_{eq}}{2}$ y n un parámetro empírico. Esta ecuación se puede expresar también como:

$$\frac{\gamma_0 - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma_{eq}} = \left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^n$$

definiendo el ritmo de caída de tensión superficial como:

$$R_{1/2} \equiv \left. \frac{d\gamma}{dt} \right|_{t_{1/2}} = \frac{\gamma_0 - \gamma_{eq}}{2t_{1/2}}$$

5. Por último, existe un criterio [288] basado en las variaciones de tensión interfacial debido a las inherentes fluctuaciones térmicas de cualquier termostato estandar: *El primer valor de tensión interfacial al que le corresponda una pendiente, $\left|\frac{d\gamma}{dt}\right|$, menor o igual que $10^{-4} \text{ mJ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, se le considerará como el valor de equilibrio experimental* (véase la fig. F.4). Este criterio tiene su justificación teórica, la variación temporal de la tensión interfacial se debe a la propia reducción de tensión que provoca cualquier tensioactivo y a las fluctuaciones térmicas:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt}$$

con lo que una cota superior del ritmo de caída de la tensión interfacial será:

$$\left|\frac{d\gamma}{dt}\right| \leq \left|\left(\frac{\partial\gamma}{\partial t}\right)_T\right| + \left|\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_t\right| \left|\frac{dT}{dt}\right|$$

y para la situación de *equilibrio*:

$$\left|\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{t_{eq}}\right| \leq \left|\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_t\right| \left|\frac{dT}{dt}\right|$$

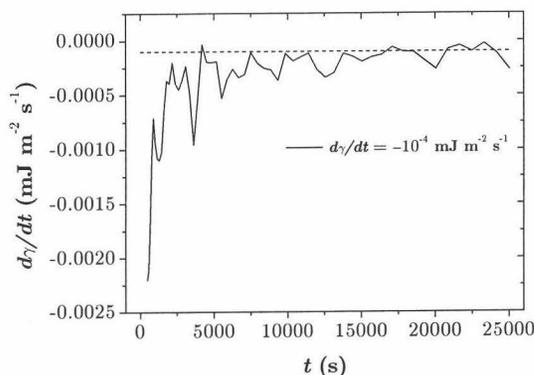


Figura F.4: Criterio de pseudoequilibrio basado en la derivada de $\gamma(t)$

Si tanto fuera del equilibrio como en equilibrio la variación de la tensión superficial con la temperatura se mantiene y considerando la relación empírica 1.16, entonces:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_t \simeq \frac{d\gamma_{eq}}{dT} = -\nu \frac{\gamma_{eq}}{T_c - T}$$

con lo que:

$$\left|\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{t_{eq}}\right| \leq \nu \frac{\gamma_{eq}}{|T_c - T|} \left|\frac{dT}{dt}\right| \quad (\text{F.4})$$

Para el agua se conoce la dependencia con la temperatura de la tensión superficial [295] (véase fig. 1.8):

$$\gamma_{eq}(T) = \gamma_0 + a(T - T_0) + b(T - T_0)^2$$

donde los coeficientes son:

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= 75.668 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1} \\ a &= -1.396 \times 10^{-1} \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1} \\ b &= -2.885 \times 10^{-4} \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-2} \end{aligned}$$

por lo tanto:

$$\frac{d\gamma_{eq}}{dT} = a + 2b(T - T_0) \simeq a$$

y como cualquier termostato fluctúa a un ritmo:

$$\left|\frac{dT}{dt}\right| \simeq 10^{-3} \text{ K s}^{-1}$$

entonces:

$$\left| \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)_{t_{eq}} \right| \simeq 10^{-4} \text{ mJ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Dado que la tensión interfacial disminuye con la temperatura, el ángulo de contacto debería de disminuir también según la ecuación de Young 1.46. Y así es, tal y como se comprueba experimentalmente $-\frac{d\theta_{eq}}{dT} \simeq 0.15 - 0.17^\circ \text{ K}^{-1}$ [58]. Teniendo esto en cuenta, la cota superior para la tensión de adhesión $\gamma \cos \theta$:

$$\begin{aligned} \left| \left(\frac{d}{dt} (\gamma \cos \theta) \right)_{t_{eq}} \right| &\leq \left| \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)_{t_{eq}} \cos \theta_{eq} \right| + \gamma_{eq} \operatorname{sen} \theta_{eq} \left| \left(\frac{d\theta}{dt} \right)_{t_{eq}} \right| \\ &\leq \left[\left| \frac{d\gamma_{eq}}{dT} \right| + \gamma \left| \frac{d\theta_{eq}}{dT} \right| \right] \left| \frac{dT}{dt} \right| \end{aligned}$$

será aproximadamente $3 \times 10^{-4} \text{ mJ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ con lo que se seguirá tomando el criterio de pseudoequilibrio descrito en este punto.

F.5 Cálculo del coeficiente de difusión de un tensioactivo

A partir de los estudios cinéticos de tensión superficial se puede obtener el coeficiente de difusión de un tensioactivo. La idea consiste en estudiar los comportamientos asintóticos para tiempos pequeños y tiempos grandes basándose en el modelo de adsorción controlada por difusión (véanse ec. 2.30–F.2):

$$\begin{cases} \left[\frac{d\gamma}{d\sqrt{t}} \right]_{t \rightarrow 0} = -2\mathcal{R}Tc_0\sqrt{\frac{D}{\pi}} \\ \left[\frac{d\gamma}{d(1/\sqrt{t})} \right]_{t \rightarrow \infty} = \frac{\mathcal{R}T\Gamma_{eq}^2}{c_{eq}} \frac{1}{\sqrt{\pi D}} \end{cases} \quad (\text{F.5})$$

F.6 Propagación no analítica de errores

El ajuste de isothermas de adsorción a través de medidas de tensión superficial es un método estándar para determinar parámetros moleculares de adsorción como Γ_m , que da idea del área ocupada por una molécula adsorbida, y K_L que está relacionada directamente con la energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}^0) y ésta con las interacciones presentes que describen la

no idealidad en las capas de adsorción. Dependiendo del modelo utilizado, los parámetros pueden incluir interacciones mutuas entre tensioactivos e incluso entre moléculas de tensioactivo y moléculas de disolvente. Por ello todos los parámetros utilizados para la comparación de tensioactivos son muy sensibles a la presencia de impurezas activas. La desviación entre los datos experimentales y la isoterma de adsorción propuesta se puede deber a defectos del modelo, al algoritmo de ajuste (errores de redondeo, etc. . .) y/o a los errores sistemáticos (experimentales). Pero cuando se trata de comparar las propiedades de dos tensioactivos debe de analizarse la aplicabilidad del modelo a cada uno. Por ello es importante la propagación de errores desde los datos experimentales a los parámetros del modelo. Desafortunadamente, la mayoría de las isotermas de adsorción muestran dependencias muy complejas (véase 2.17) impidiendo aplicar la teoría de errores clásica. Lo mismo ocurre con la ecuación de estado de Neumann 1.58 donde la energía superficial del sólido se obtiene de forma numérica.

En muchas ocasiones, dada la complejidad de las ecuaciones utilizadas, no es posible la aplicación de la teoría de propagación de errores al involucrar magnitudes que no se pueden obtener analíticamente. Una solución a este problema consiste en la simulación MonteCarlo estadística de un número elevado de experimentos [174, 305]. Los valores de la magnitud de interés (en abscisas) de estos nuevos experimentos se obtienen a partir de los puntos experimentales originales, reemplazando el 37 % de éstos por los valores correspondientes a la distribución normal centrada en el valor original sustituido y con una desviación estandar igual al error experimental. A continuación se ajustan los nuevos datos simulados al modelo propuesto, obteniéndose una distribución aleatoria de parámetros que podrá tratarse estadísticamente con el correspondiente intervalo de confianza. La bondad del método se puede analizar simulando modelos teóricos y observando la dependencia de las desviaciones estándar de los parámetros con la magnitud simulada*.

F.7 Aproximación de Derjaguin

Para interacciones entre cuerpos macroscópicos tales que el alcance y la mínima distancia entre sus superficies, h , sean mucho más pequeños que el menor de los radios de curvatura del sistema (1 y 2), existe una aproximación a la energía potencial total [298]. Esta *aproximación* recibe el nombre de *Derjaguin* y consiste en aproximar dicha energía como la energía de interacción total entre infinitos e infinitesimales planos paralelos en los que se

*Error experimental que suele ser 0.1 mJ m^{-2}

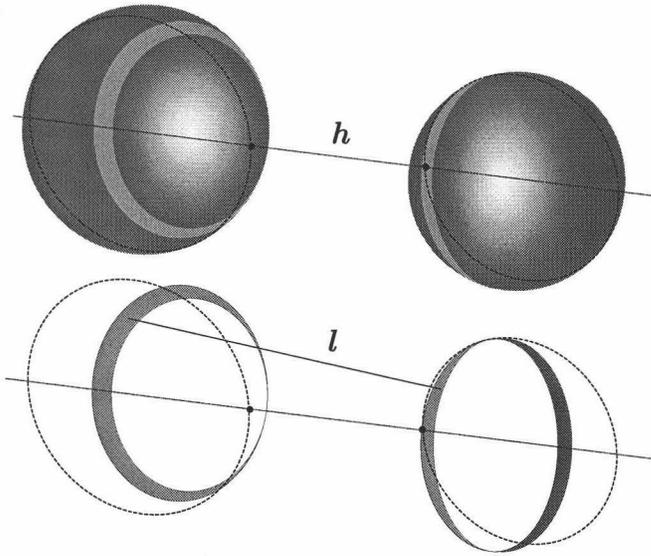


Figura F.5: *Aproximación de Derjaguin:* Interacción de dos cuerpos macroscópicos a una distancia h entre sus superficies, mediante la superposición de las interacciones entre sucesivas secciones planas separadas una distancia l . En la figura queda exagerada la curvatura de las secciones

decompondrían los cuerpos 1 y 2 (véase fig. F.5):

$$U_{12}(h) = \int_{A_{1\parallel 2}} u_{12}(l) dA_{1\parallel 2}$$

donde $u_{12}(l)$ es la energía potencial, por unidad de área, entre dos superficies planas paralelas e indefinidas, compuestas por los materiales 1 y 2 y situadas a una distancia l . Según Geometría Diferencial, $dA_{1\parallel 2}$ que representa el elemento diferencial de área del cuerpo 1 que se encuentra cara a cara con el de 2 a una distancia l , vendrá expresado por:

$$dA_{1\parallel 2} = \frac{rd\varphi dr}{\sqrt{2H_1H_2 + K_1 + K_2 - 2\sqrt{H_1^2 - K_1}\sqrt{H_2^2 - K_2} \cos 2\phi_{12}}}$$

donde H_i y K_i indican las curvaturas media y gaussiana (véase la sec. A.1.2) del cuerpo i en el punto correspondiente a la distancia l y ϕ_{12} el ángulo que forman los ejes principales de curvatura de las superficies entre sí en dicho punto. Finalmente la energía de interacción queda como:

$$U_{12}(h) = \frac{\sqrt{2}\pi \int_h^\infty u_{12}(l) dl}{\sqrt{H_1 H_2 + \frac{K_1 + K_2}{2} - \sqrt{H_1^2 - K_1} \sqrt{H_2^2 - K_2} \cos 2\phi_{12}}} \quad (\text{F.6})$$

La interpretación física de esta aproximación consiste en reescribir F.6 como:

$$U_{12}(h) = A_C \int_{\frac{h}{h_{\text{mín}}}}^\infty u_{12}(\xi) d\xi = A_C \langle u_{12}(l) \rangle \quad (\text{F.7})$$

donde A_C representa el área de contacto o área efectiva de interacción y $h_{\text{mín}}$ la distancia de máximo acercamiento que suele corresponder con $2r_{\text{H}_2\text{O}}$.

F.8 Balanza hidrostática Mohr–Westphal

Aunque el picnómetro es la técnica que se suele utilizar en los laboratorios industriales, en esta sección se expone el fundamento de la balanza hidrostática utilizada para la determinación de densidades de las emulsiones bituminosas. Se basa en el Principio de Arquímedes: *Todo cuerpo sumergido en un líquido experimenta una pérdida de peso (empuje) igual al peso del volumen de líquido que desaloja*. El empuje que sufre un objeto de masa m_0 y volumen V inmerso por completo en un líquido de densidad ρ es igual a:

$$\begin{aligned} \vec{F}_E &= - \oint_S P d\vec{S} = - \int_V \nabla P dV = - \int_V \rho \vec{g} dV \\ &= - \vec{g} \int_V \rho dV \end{aligned}$$

La fuerza resultante que actúa sobre dicho objeto será:

$$\vec{F}_R = -\Delta m \vec{g}$$

donde Δm es la masa aparente:

$$\Delta m = \int_V \rho dV - m_0$$

que apreciaría una balanza.

Si el mismo objeto se introduce en dos líquidos distintos, a modo de calibre, entonces:

$$\frac{\Delta m_x + m_0}{\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} + m_0} = \frac{\int_V \rho_x dV}{\int_V \rho_{\text{H}_2\text{O}} dV} = \frac{\langle \rho_x \rangle}{\langle \rho_{\text{H}_2\text{O}} \rangle} \quad (\text{F.8})$$

De esta manera, pesando un objeto—patrón de masa conocida (por pesada en aire) en agua y después en el líquido problema a la misma temperatura, es posible determinar su densidad relativa.

Apéndice G

Biografías

Y por último, siempre es de recibo conocer la historia de esos nombres tantas veces referidos al lado de ecuaciones y teorías. No se debe abusar de lo formal para saber también de lo personal y anecdótico.

G.1 Pierre Simon de Laplace (1749–1827)

Famoso matemático francés (fig. G.1) que hizo importantes contribuciones a la Astronomía (teoría cosmogónica del sistema solar), a las Matemáticas (cálculo de probabilidades) y a la Física (corrección de la fórmula de Newton para la velocidad del sonido). Conocido en la ciencia de Interfaces y Coloides por su trabajo en la teoría de tensión superficial y por la ecuación de Young–Laplace 1.17. Otros epónimos son las transformadas de Laplace, el operador diferencial laplaciano y el calorímetro de hielo de Laplace. A pesar de las críticas que recibió de su coetáneo colega, Young, el método analítico que desarrolló en su trabajo *Tratado de Mecánica Celeste* [56] ha

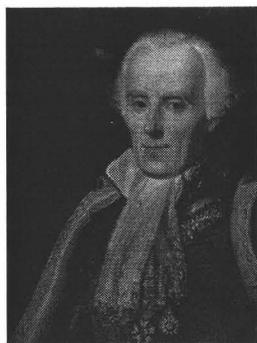


Figura G.1: Pierre Simon de Laplace y su principal obra [56]

permitido dar un enfoque más formal a la teoría de la Capilaridad y ampliar la Geometría de superficies curvas. Precisamente la única cita aparente a Young en dicho trabajo de Laplace aparece al final del segundo “Supplément” donde el marqués critica a Young, erróneamente, sobre una pequeña cuestión, remarcando la falta de rigor en su razonamiento.

G.2 Thomas Young (1773–1829)

Físico, arqueólogo y médico inglés (fig. G.2) conocido por el descubrimiento de las interferencias luminosas y por sus contribuciones originales a la Óptica fisiológica y a la Egiptología. Desarrolló una teoría ondulatoria de la luz que fue más tarde ampliada por Fresnel. Explicó el fenómeno de la acomodación ocular por los cambios de curvatura del cristalino y descubrió el astigmatismo del ojo. Planteó una teoría sobre la visión monocromática, que fue luego desarrollada por Helmholtz. Estudió el mecanismo de la voz humana, a través del cual, desarrolló la Física del sonido y las ondas sonoras. Es conocido por los científicos de Interfaces por sus trabajos sobre tensión superficial y materiales elásticos. Como epónimos destacan la ecuación de Young 1.46 y el módulo de Young. En una reedición de 1855 sobre su ensayo, Young añadía *post mortem* (a través de un discípulo suyo) un extenso y sarcástico ataque contra las aportaciones de Laplace, ridiculizando su método analítico. En realidad, Laplace utilizó la noción de ángulo de contacto constante para materiales homogéneos sin demostración alguna. Young fue capaz de deducir muchos de los resultados de Laplace mediante ingeniosos razonamientos geométricos sin recurrir a ecuaciones formales, a las que les profesaba cierto desdén.

G.3 Josiah Willard Gibbs (1839–1903)

Físico y matemático estadounidense (fig. G.3), que desarrolló el concepto de potencial termodinámico, especialmente la entalpía libre que rige en los procesos a presión y temperatura constantes. Enunció *la regla de las fases*, comprobó experimentalmente la ley de variación con la temperatura de la fuerza electromotriz de una pila y fue uno de los fundadores de la Mecánica estadística. También fue uno de los creadores del Análisis vectorial y realizó importantes contribuciones en la teoría electromagnética de la luz. Destacan sus artículos *Métodos gráficos en la Termodinámica de fluidos* y *Método para la representación geométrica de las propiedades termodinámicas de sustancias a través de superficies* (1873) pero fue entre 1876 y 1878 cuando publica su trabajo más conocido, considerado como una de las ma-



Figura G.2: Thomas Young

yores creaciones del pensamiento científico de todos los tiempos, *Sobre el equilibrio de sustancias heterogéneas* [108].

G.4 Irving Langmuir (1881–1957)

Ingeniero metalúrgico estadounidense (fig. G.4) más conocido en la disciplina de los Coloides por ser el fundador de la ciencia de superficies y por sus contribuciones en las áreas de adsorción, películas monomoleculares y actividad superficial. Abordó los problemas de cómo y por qué ciertas sustancias se extienden sobre agua y cómo interactúan los gases con las superficies metálicas. Langmuir introdujo la idea de adsorción de una única capa de partículas (monocapa) sobre una superficie y el estudio de las reacciones superficiales que se dan entre las moléculas adsorbidas o átomos (como en la catálisis heterogénea); dando la expresión que relaciona la cantidad de materia adsorbida sobre una superficie según la cantidad en equilibrio, a temperatura constante: la isoterma de adsorción de Langmuir. También hizo otras numerosas contribuciones en áreas tales como Cinética de reacciones gaseosas, Física atmosférica y Física de plasmas siendo él quien acuñara dicho término. Otros epónimos destacados son la bomba de vacío de Langmuir y el efecto Langmuir (de ionización). Fue galardonado con el premio

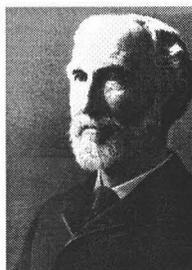


Figura G.3: Josiah Willard Gibbs



Figura G.4: Irving Langmuir

Nobel (1932) en Química por su trabajo en reacciones superficiales siendo el primer científico industrial que ganó el premio Nobel.

Agradecimientos

Llegado a este punto me gustaría mostrar mi gratitud a los directores de este trabajo: Miguel Ángel Cabrerizo Vílchez, Antonio Páez Dueñas y Roque Hidalgo Álvarez por su excelente y constante tarea supervisora, por sus experimentadas directrices, aclaraciones, oportunos consejos y por las siempre necesarias críticas.

Les agradezco a mis padres y hermanos su constante apoyo (y por cederme sus instalaciones durante el desarrollo de esta tesis).

Mi más cariñoso y sentido agradecimiento a María, simplemente por todo.

Cómo no referirse a los amigos, colegas, precarios y demás gente de la Farándula y el Espectáculo, por vuestra compañía, camaradería, buen humor y por soportar mi carácter. Gracias Alberto Martín, Arturo Moncho, Joaquín Ramírez, Ana Belén Jódar, Juan José Valle, Harmut Wege, Patricia Rosales, Juan Antonio Holgado, Manolo Quesada, Gerardo Odriozola, Hermann van Bellingen, Francisco Martínez, Artur Schmitt, Juan Ignacio Rosales, Iris Miraballes, Lourdes Dávalos y a todo el grupo de Física de Fluidos y Biocoloides. En definitiva, cualquiera que haya sufrido los efectos colaterales de esta tesis doctoral.

También me gustaría mencionar a Antonio Molina Cuevas por ponerme en contacto con el grupo de Física de Fluidos y Biocoloides.

Este trabajo no hubiera sido posible sin la financiación de la UE y la CICYT a través de los fondos FEDER (proyecto 1FD97-0608) y el plan nacional de materiales (proyecto MAT 98/0937 C02-01) respectivamente.

Y por último agradezco al departamento de Física Aplicada y a la Universidad de Granada por haberme permitido desarrollar esta tesis doctoral así como a REPSOL-YPF S.A. por el apoyo aportado durante el transcurso del proyecto.

*“El error largamente acariciado es como la rueda
enclavada en el hoyo. La carroza del amor propio
obstinase en salvarlo, pero sólo consigue hacer
más honda la rodada y más grave el atasco.”*

Santiago Ramón y Cajal

Bibliografía

- [1] D.R. Absolom, W. Zingg y A.W. Neumann . Measurement of Contact Angles on Biological and Other Highly Hydrated Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **112**(2):599–601, 1986.
- [2] S. Acevedo, G. Escobar, L. Gutiérrez y H. Rivas. Isolation and characterization of natural surfactants from extra heavy crude oils, asphaltenes and maltenes. Interpretation of their interfacial tension–pH behavior in terms of ion pair formation. *Fuel*, **71**, Jun. 1992.
- [3] S. Acevedo, X. Gutiérrez y H. Rivas. Bitumen–in–Water Emulsions Stabilized with Natural Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, **242**:230–238, 2001.
- [4] A.W. Adamson y A.P. Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc., 605 Third Avenue, New York, NY 10158-0012, 6^a edición, 1997.
- [5] K.L. Alexander y D. Li. Effects of bitumen films over air bubbles surfaces on bitumen drop–air bubble attachment. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **106**:191–202, 1996.
- [6] J.M. Álvarez. *Automated Image Analysis Module for Axisymmetric Drop Shape Analysis-Diameter*. Memoria de Licenciatura, Universidad de Toronto, 1998.
- [7] J.M. Álvarez, A. Amirfazli y A.W. Neumann. Automation of the axisymmetric drop shape analysis-diameter for contact angle measurements. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **156**:163–176, 1999.
- [8] A. Amirfazli, J. Graham Eagle, S. Pennell y A.W. Neumann. Implementation and examination of a new drop shape analysis algorithm to measure contact angle and surface tension from the diameters of two sessile drops. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **161**:63–74, 2000.
- [9] A. Amirfazli, D.Y. Kwok, J. Gaydos y A.W. Neumann. LineTension Measurements through Drop Size Dependence of Contact Angle. *J. Colloid Interface Sci.*, **205**:1–11, 1998.
- [10] H. Ardebrant y R.J. Pugh. Wetting studies on silicate minerals and rocks used in bituminous highways. *Colloids Surf.*, **58**:111–130, 1991.
- [11] A.J. Babchin, R.S. Chow y R.P. Sawatzky. Electrokinetic Measurements by Electroacoustical Methods. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **30**:111–151, 1989.
- [12] A.R. Balkenende, H.J.A.P. van de Boogaard, M. Scholten y N.P. Willard. Evaluation of Different Approaches To Assess the Surface Tension of Low–Energy Solids by Means of Contact Angle Measurements. *Langmuir*, **14**:5907–5912, 1998.

- [13] F. Bashforth y J.G. Adams. *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action by Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drop of Fluid*. University of Cambridge Press, 1883.
- [14] S. Basu, W.C. Kanda, K. Nandakumar y J.H. Masliyah. Effect of hydrophobic and Hydrophilic Clays on Bitumen Displacement by Water on a Glass Surface. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**:959–965, 1998.
- [15] S. Basu, K. Nandakumar y J.H. Masliyah. A Study of Oil Displacement on Model Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **180**:82–94, 1996.
- [16] S. Basu, K. Nandakumar y J.H. Masliyah. On Bitumen Liberation from Oil Sands. *Can. J. Chem. Eng.*, **75**:476–479, Abr. 1997.
- [17] S. Basu, K. Nandakumar y J.H. Masliyah. Effect of NaCl and MIBC/kerosene on bitumen displacement by water on a glass surface. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **136**:71–80, 1998.
- [18] S. Basu, K. Nandakumar y J.H. Masliyah. A visual study of high grade oil sand desintegration process. *J. Colloid Interface Sci.*, **205**:201–203, 1998.
- [19] S. Basu, K. Nandakumar y J.H. Masliyah. A study on daughter droplets formation in bitumen/glass/water contact line displacement due to instability. *Fuel*, **79**:837–841, 2000.
- [20] F. Behroozi, H.K. Macomber, J.A. Dostal, C.H. Behroozi y B.K. Lambert. The profile of a dew drop. *Am. J. Phys.*, **64**(9):1120–1124, Sep. 1996.
- [21] S. Bhattacharjee, C-H. Ko y M. Elimelech. DLVO Interaction between Rough Surfaces. *Langmuir*, **14**:3365–3375, 1998.
- [22] K.S. Birdi, editor. *Handbook of SURFACE and COLLOID CHEMISTRY*. CRC Press, LLC 2000 Corporate Blvd., N.W., Boca Raton, Florida 33431kl, 1997.
- [23] K.S. Birdi, D.T. Vu y A. Winter. Interfacial tension of liquids from the height and contact angle of a single sessile drop. *Colloid Polym. Sci.*, **266**(9):849–854, 1988.
- [24] T.D. Blake y A. Clarke. Contact Angle Relaxation during Droplet Spreading Comparison between Molecular Kinetic Theory and Molecular Dynamics. *Langmuir*, **13**:2164–2166, 1997.
- [25] L. Bonakdar, J. Philip, P. Bardusco, J. Petkov, J.J. Potti, P. Méléarda y F. Leal Calderón. Rupturing of bitumen–in–water emulsions: experimental evidence for viscous sintering phenomena. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **176**:185–194, 2001.
- [26] F. Booth. The cataphoresis of spherical, solid non-conducting particles in a symmetrical electrolyte. *Proc. Roy. Soc. London*, **A 203**:514–533, 1950.
- [27] L. Boruvka y A.W. Neumann. Generalization of the classical theory of capillarity. *J. Chem. Phys.*, **66**(12), 1977.
- [28] M. Bourrel y C. Chambu. On the Mechanisms of Cationic Bitumen Emulsion Breaking. Informe técnico, Ceca S.A., Mar. 1987.
- [29] S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**:309–319, 1938.
- [30] J.S. Buckley, K. Takamura y N.R. Morrow. Influence of Electrical Surface Charges on the Wetting Properties of Crude Oils. Incluido en *62nd Annual Technical Conf. & Exhib.*, Dallas, Texas, 16964, págs. 317–328. Society of Petroleum Engineers, Sep. 1987.

- [31] J.W. Bullard, E.J. Garboczi, W.C. Carter y E.R. Fuller Jr. Numerical methods for computing interfacial mean curvature. *Comput. Mater. Sci.*, **4**:103–116, 1995.
- [32] H.J. Busscher, W. van der Vegt, J. Noordmans, J.M. Schakenraad y H.C. van der Mei. Interfacial free energy changes occurring during BSA adsorption in solution droplets on FEP-Teflon surfaces as measured by ADSA-P. *Colloids Surf.*, **58**:229–237, 1991.
- [33] E.I. Vargha Butler, Z.M. Potoczny, T.K. Zubovits, C.J. Budziak y A.W. Neumann. Surface Tension of bitumen from Contact Angle Measurements on Films of Bitumen. *Energy and Fuels*, **2**:653–656, 1988.
- [34] J. Cabrera y P. Meer. Estimating ellipses by the bootstrap method for bias correction. *IEEE Trans. on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, **18**:752–756, 1996.
- [35] F. Leal Calderón, J. Biais y J. Bibette. Asphalt emulsions: flocculation induced by a cationic surfactant and application to size partitioning. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **74**:303–309, 1993.
- [36] F. Leal Calderón y J.J. Potti. Study of Breaking Mechanisms & Cohesion Built-Up on Bituminous Emulsions. First results from OPTTEL project, task 7. Incluido en *2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 264, págs. 480–486. Eurasphalt & Eurobitume, Sep. 2000.
- [37] J. Casas. *Óptica*. 6^a edición, 1985.
- [38] A.B.D. Cassie y S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, **40**:546–551, 1944.
- [39] V.M. Castillo. Surface Tension and the Evolution of Deformed Water Drops. Incluido en Lui Lam, editor, *Nonlinear Physics for Beginners*, capítulo 14, págs. 275–278. World Scientific, 1998.
- [40] C.H. Chang y E.I. Franses. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **100**:1–45, 1995.
- [41] M. Chappat. Some applications of emulsions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **91**:57–77, 1994.
- [42] P. Chen, J. Gaydos y A.W. Neumann. Contact Line Quadrilateral Relation. Generalization of the Neumann Triangle Relation To Include Line Tension. *Langmuir*, **12**:5956–5962, 1996.
- [43] Y.L. Chen, S. Chen, C. Frank y J.N. Israelachvili. Molecular Mechanisms and Kinetics during the Self-Assembly of Surfactant Layers. *J. Colloid Interface Sci.*, **153**(1):244–265, 1992.
- [44] P. Cheng, D. Li, L. Boruvka, Y. Rotenberg y A.W. Neumann. Automation of Axisymmetric Drop Shape Analysis for Measurements of Interfacial Tensions and Contact Angles. *Colloids Surf.*, **43**:151–167, 1990.
- [45] P. Cheng y A.W. Neumann. Computational evaluation of axisymmetric drop shape analysis-profile (ADSA-P). *Colloids Surf.*, **62**:297–305, 1992.
- [46] R.S. Chow y K. Takamura. Effects of Surface Roughness (Hairiness) of Latex Particles on Their Electrokinetic Potentials. *J. Colloid Interface Sci.*, **125**(1):226–236, 1988.

- [47] R.S. Chow y K. Takamura. Electrophoretic Mobilities of Bitumen and Conventional Crude-in-Water Emulsions Using the Laser Doppler Apparatus in the Presence of Multivalent Cations. *J. Colloid Interface Sci.*, **125**:212–225, 1988.
- [48] R. Cini, G. Loglio y A. Ficalbi. *J. Colloid Interface Sci.*, **41**:287, 1972.
- [49] A.T. Clark, M. Lal, J.N. Ruddock y P.B. Warren. Mesoscopic Simulation of Drops in Gravitational and Shear Fields. *Langmuir*, **16**:6342–6350, 2000.
- [50] W. Thomson (conocido como Lord Kelvin). Capillary Attraction. *Nature*, **34**:270–272, 1886.
- [51] G.W. Cook y E.J. Delp. Multiresolution sequential edge linking. Incluido en *IEEE International Conference on Image Processing*. IEEE, 1995.
- [52] R.R. Dagastine, D.C. Prieve y L.R. White. The Dielectric Function for Water and Its Application to van der Waals Forces. *J. Colloid Interface Sci.*, **231**:351–358, 2000.
- [53] Q. Dai y K.H. Chung. Bitumen–sand interaction in oil sand processing. *Fuel*, **74**(12):1858–1864, 1995.
- [54] Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. *Vocabulario Científico y Técnico*. Espasa–Calpe, 2ª edición, 1990.
- [55] Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. <http://cic.ugr.es>.
- [56] Pierre Simon de Laplace. *Traité de mécanique céleste. Sur l'action capillaire*. Suplemento del libro X. Traducido y comentado por N. Bowditch, 4 volúmenes (1829–1839), Boston. Reimpreso (1966) en Chelsea, Nueva York. Gauthier–Villars, Paris, 1806.
- [57] A. López de Ramos, R.A. Redner y R.L. Cerro. Surface Tension from Pendant Drop Curvature. *Langmuir*, **9**:3691–3694, 1993.
- [58] M. de Ruijter, P. Kölsch, M. Voué, J. de Coninck y J.P. Rabe. Effect of temperature on the dynamic contact angle. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **144**:235–243, 1998.
- [59] M.J. de Ruijter, T.D. Blake y J. de Coninck. Dynamic Wetting Studied by Molecular Modeling Simulations of Droplet Spreading. *Langmuir*, **15**:7836–7847, 1999.
- [60] J.A. Fernández del Campo. *Tratado de estabilización y reciclado de capas de firmes con emulsión asfáltica*. Asociación Española de la Carretera, 1998.
- [61] O.I. del Río, D.Y. Kwok, R. Wu, J.M. Álvarez y A.W. Neumann. Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and an automated polynomial fit program. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **143**:197–210, 1998.
- [62] O.I. del Río y A.W. Neumann. Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties of the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops. *J. Colloid Interface Sci.*, **196**:136–147, 1997.
- [63] C. Deneuvilliers. A Study of Interactions Between Minerals and Cationic Surfactants. Incluido en *International Symposium on Asphalt Emulsion Technology: Manufacturing, Application and Performance*, págs. 266–277. Asphalt Emulsion Manufacturers Association, Nov. 1999.

- [64] C. Deneuvilliers y E. Cornet. Image Analysis: A Tool to Assist in Formulating Asphalt Cold Mixes. Incluido en *International Symposium on Asphalt Emulsion Technology: Manufacturing, Application and Performance*, págs. 310–316. Asphalt Emulsion Manufacturers Association, Nov. 1999.
- [65] S.R. Deshiikan y K.D. Papadopoulos. Modified Booth equation for the calculation of zeta potential. *Colloid Polym. Sci.*, **276**(2):117–124, 1998.
- [66] S.G. Dixit y A.K. Vanjara. *Polymer Interfaces and Emulsions*, capítulo Adsorption of Quaternary Ammonium Compounds at Polymer Surfaces. Marcel Dekker, Inc., Marcel Dekker AG, Hutgasse 4, Postfach 812, CH-4001 Basel, Switzerland, 1999.
- [67] M. Domin, A. Herod, R. Kandiyoti, J.W. Larsen, M.J. Lazaro, S. Li y P Rahimi. A Comparative Study of Bitumen Molecular–Weight Distributions. *Energy & Fuels*, **13**:552–557, 1999.
- [68] J.J. García Domínguez. *Tensioactivos y detergencia*. Editorial Dossat, S.A., Plaza de Santa Ana, 9, 28012-Madrid, 1986.
- [69] J. Drelich. Static Contact Angles for Liquids at Heterogeneous Rigid Solid Surfaces. *Polish J. Chem.*, **71**:525–549, 1997.
- [70] J. Drelich, K. Bukka, J.D. Miller y F.V. Hanson. Surface Tension of Toluene–Extracted Bitumens from Utah Oil Sands As Determined by Wilhelmy Plate and Contact Angle Techniques. *Energy & Fuels*, **8**(3), 1994.
- [71] J. Drelich, D. Lelinski y J.D. Miller. Bitumen spreading and formation of thin bitumen films at a water surface. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **116**:211–223, 1996.
- [72] J. Drelich y J.D. Miller. The effect of surface heterogeneity on pseudo–line tension and the flotation limit of fine particles. *Colloids Surf.*, **69**:35–43, 1992.
- [73] J. Drelich y J.D. Miller. The line/pseudo–line tension in three–phase systems. *Partic. Sci. Technol.*, págs. 1–20, 1992.
- [74] J. Drelich y J.D. Miller. Examination of Neumann’s Equation–of–State for Interfacial Tensions. *J. Colloid Interface Sci.*, **167**:217–220, 1994.
- [75] J. Drelich, J.D. Miller y J. Hupka. The Effect of Drop Size on Contact Angle over a Wide Range of Drop Volumes. *J. Colloid Interface Sci.*, **155**:379–385, 1993.
- [76] J. Drelich, J.L. Wilbur, J.D. Miller y G.M. Whitesides. Contact Angles for Liquid Drops at a Model Heterogeneous Surface Consisting of Alternating and Parallel Hydrophobic/Hydrophilic Strips. *Langmuir*, **12**:1913–1922, 1996.
- [77] B. Drumm, A.W. Neumann, Z. Policova y P.M. Sherman. Hydrophobic Properties of the Rabbit Enteric Pathogen *Escherichia Coli* Strain RDEC-1. *Colloids Surf.*, **42**:289–297, 1989.
- [78] S.S. Dukhin y N.M. Semenikhin. *Kolloidn. Zh.*, **32**:360, 1978.
- [79] A. Dupré. *Théorie Mécanique de la Chaleur*. Gauthier–Villars, Paris, 1869.
- [80] G. Durand y A. Gerritsen. Essais innovants en matière d’émulsions. Application aux émulsions de bitume. *Revue Generale des Routes et Aerodromes*, (754):25–29, Sep. 1997.
- [81] Colloidal Dynamics. <http://www.colloidal-dynamics.com>.
- [82] J. Graham Eagle y S. Pennell. Contact angle calculations from the contact/maximum diameter of sessile drops. *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, **32**:851–861, 2000.

- [83] European Asphalt Pavement Association (EAPA). <http://www.eapa.org>.
- [84] B. Eckmann, K. Van Nieuwenhuyze, T. Tanghe y P. Verlhac. Prediction of Emulsion Properties from Binder/Emulsifier Characteristics. Incluido en *2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 114, págs. 135–142. Eurasphalt & Eurobitume, Sep. 2000.
- [85] L. Elsgoltz. *Ecuaciones diferenciales y cálculo variacional*. Editorial MIR, 4^a edición, 1992.
- [86] A.M. Emelyanenko y L.B. Boinovich. The role of discretization in video image processing of sessile and pendant drop profiles. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **189**:197–202, 2001.
- [87] M. Ernstsson y A. Larsson. A multianalytical approach to characterize acidic adsorption sites on a quartz powder. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **168**:215–230, 2000.
- [88] Real Academia Española. *Diccionario de la Lengua Española*, tomo 1,2. Espasa, 22^a edición, 2001.
- [89] European Bitumen Association (Eurobitume). <http://www.eurobitume.org>.
- [90] Comunidad Europea. *EuroDicAutom WWW Interface* <http://eurodic.echo.lu>.
- [91] D.H. Everett. Thermodynamics of Adsorption from Solution. Part 1.— Perfect Systems. *Trans. Faraday Soc.*, **60**:1803–1813, 1964.
- [92] D.H. Everett. Thermodynamics of Adsorption from Solution. Part 2.— Imperfect Systems. *Trans. Faraday Soc.*, **61**:2478, 1965.
- [93] C.W. Extrand y Y. Kumagai. Liquid Drops on an Inclined Plane: The Relation between Contact Angles, Drop Shape and Retentive Force. *J. Colloid Interface Sci.*, **170**:515–521, 1995.
- [94] S.F. Ferson, F.J. Rohlf y R.K. Koehn. Measuring shape variation of two-dimensional outlines. *Syst. Zoology*, **34**:59–68, 1985.
- [95] R. Finn. *Equilibrium Capillary Surfaces*. A Series of Comprehensive Studies in Mathematics. Springer-Verlag, New York, Inc., 1986.
- [96] A.W. Fitzgibbon. *Stable Segmentation of 2D Curves*. Tesis Doctoral, University of Edinburgh, 1997.
- [97] A.W. Fitzgibbon y R.B. Fisher. A Buyert's Guide to Conic Fitting. Incluido en *British Machine Vision Conference*, págs. 265–271. 1995.
- [98] A.W. Fitzgibbon, M. Pilu y R.B. Fisher. Direct least-square fitting of Ellipses. *IEEE Trans. on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, **21**:476–480, 1999.
- [99] J. Fuentes y A.L. López de Ramos. Contact angle and surface tension from sessile and pendant drop perturbation solutions. Incluido en *13th Symposium on Thermophysical Properties*. June 1997.
- [100] S. Furlong, A. James, E. Kalinowski y M. Thompson. Water enclosed within the droplets of bitumen emulsions and its relation to viscosity changes during storage. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **152**:147–153, 1999.
- [101] W. Gander, G. Golub y R. Strebler. Least squares fitting of circles and ellipses. *BIT*, **34**:558–578, 1994.
- [102] C.F. Gauss. Principia Generalia Theoriae Figuræ Fluidorum. *Comment. Soc. Regiæ Scient. Gottingensis Rec.*, **7**, 1830.

- [103] I. Gawel y B. Katarzyna. Effect of Bitumen Blowing on its Chemical Composition and Colloidal Type. Incluido en *2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress*, págs. 157–160. Eurasphalt & Eurobitume, Sep. 2000.
- [104] J. Gaydos. Differential geometric theory of capillarity. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **114**:1–22, 1996.
- [105] J. Biel Gayé. *Curso sobre el formalismo y los métodos de la Termodinámica*, tomo 2. Editorial Reverté, S.A., 1998.
- [106] R.J. Gaylord y K. Nishidate. *Modeling Nature: Cellular Automata Simulations with Mathematica*. TELOS/Springer–Verlag, 1996.
- [107] R.J. Gaylord y P.R. Wellin. *Computer Simulations with Mathematica. Explorations in Complex Physical and Biological Systems*. TELOS/Springer–Verlag, 1995.
- [108] Josiah Willard Gibbs. On the Equilibrium of Heterogenous Substances. *Trans. Conneticut Acad. Arts Sci.*, **3**:108–248; 343–524, 1874;1878.
- [109] W. Glet. Five Stages Model for the bitumen emulsion Setting and its importance for the Performance of such Emulsions in Road Construction. Incluido en *International Symposium on Asphalt Emulsion Technology: Manufacturing, Application and Performance*, págs. 318–344. Asphalt Emulsion Manufacturers Association, Nov. 1999.
- [110] D. Greenspan. *Quasimolecular Modelling*, tomo 44 de *World Scientific Lecture Notes in Physics*. World Scientific, 1991.
- [111] J. Gregory. Approximate Expressions for Retarded van der Waals Interaction. *J. Colloid Interface Sci.*, **83**(1):138–145, 1981.
- [112] I. Grosse y K. Estel. Thin surfactant layers at the solid interface. *Colloid Polym. Sci.*, **278**:1000–1006, 2000.
- [113] K. Grundke, T. Bogumil, T. Gietzelt, H.J. Jacobash, D.Y. Kwok y A.W. Neumann. Wetting measurements on smooth rough and porous solid surfaces. *Progr. Colloid polym. Sci.*, **101**:58–68, 1996.
- [114] K. Grundke, T. Bogumil, C. Werner, A. Janke, K. Pöschel y H.J. Jacobasch. Liquid–liquid contact angle measurements on hydrophilic cellulosic materials. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **116**:79–91, 1996.
- [115] K. Grundke, D. Pospiech, W. Kollig y A. Janke. Wetting of heterogeneous surfaces of block copolymers containing fluorinated segments. *Colloid Polym. Sci.*, **279**:727–735, 2001.
- [116] T. Gu, B.Y. Zhu y H. Rupprecht. Surfactant adsorption and surface micellization. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **88**:74–85, 1992.
- [117] Y. Gu. The Electrical Double–Layer Interaction between a Spherical Particle and a Cylinder. *J. Colloid Interface Sci.*, **231**:199–203, 2000.
- [118] E.M. Gutman. On the Thermodynamic definition of surface stress. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**:L663–L667, 1995.
- [119] H. Haidara, L. Vonna y J. Schultz. Kinetics and Thermodynamics of Surfactant Adsorption at model Interfaces: Evidence of Structural Transitions in the Adsorbed Films. *Langmuir*, **12**:3351–3355, 1996.
- [120] H.C. Hamaker. The London–Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica (Utrecht)*, **4**:1058–1072, 1937.

- [121] F.K. Hansen. Surface Tension by Image Analysis: Fast and Automatic Measurements of Pendant and Sessile Drops and Bubbles. *J. Colloid Interface Sci.*, **160**:209–217, 1993.
- [122] F.K. Hansen y G. Rödsrud. Surface Tension by Pendant Drop. I. A Fast Standard Instrument Using Computer Image Analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, **141**(1):1–9, 1991.
- [123] A. Harrison. *Fractals in Chemistry*. Oxford Chemistry Primers. Oxford University Press, 1995.
- [124] F. Hauksbee. Account of the Experiment on the Ascent of water Between Two Glass Plates, in a Hyperbolic Figure. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **27**(539), 1712.
- [125] T.W. Healy y L.R. White. Ionizable Surface Group Models of Aqueous Interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **9**:303–345, 1978.
- [126] D.C. Henry. The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I.- The Equation of Cataphoresis. *Proc. Roy. Soc. London*, **A 133**:106–129, 1931.
- [127] W.C. Duncan Hewitt, Z. Policova, P. Cheng, E.I. Vargha Butler y A.W. Neumann. Semiautomatic Measurement of Contact Angles on Cell Layers by a Modified Axisymmetric Drop Shape Analysis. *Colloids Surf.*, **42**:391–403, 1989.
- [128] D.B. Hough y L.R. White. The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with applications to wetting phenomena. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **14**:3–41, 1980.
- [129] X.Y. Hua y M.J. Rosen. Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, **124**(2):652–659, 1988.
- [130] E. Hückel. *Physik. Z.*, **25**:204, 1924.
- [131] C. Huh y R.L. Reed. A Method for Estimating Interfacial Tensions and Contact Angles from Sessile and Pendant Drop Shapes. *J. Colloid Interface Sci.*, **91**(2):472–484, Feb. 1983.
- [132] R.J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*, tomo 1. Oxford University Press, Walton Street, Oxford OX2 6DP, 1989.
- [133] S.C. Hunter. *Mechanics of Continuous Media*. John Wiley & Sons, 2ª edición, 1983.
- [134] Brookhaven Instruments. <http://www.bic.com>.
- [135] Malvern Instruments. <http://www.malvern.co.uk>.
- [136] M.A. Isaev y L.N. Denisova. The computer programs for shape analysis of plant leaves. Incluido en *Mathematics.Computer.Education International Conference*. 1995.
- [137] C. Isenberg. *The Science of Soap Films and Soap Bubbles*. Dover Publications Inc., Nueva York, 1992.
- [138] J. Israelachvili. The science and applications of emulsions – an overview. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **91**:1–8, 1994.
- [139] J. Israelachvili y R.M. Pashley. Measurement of the Hydrophobic Interaction between Two Hydrophobic Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, **98**:500–514, 1984.
- [140] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press Limited, 24/28 Oval Road London NW1 7DX, 2ª edición, 1991.

- [141] A. Moncho Jordá, F. Martínez López y R. Hidalgo Álvarez. Comparative study of theories of conversion of electrophoretic mobility into ζ -potential. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **192**:215–226, 2001.
- [142] M. Kazyawoko, A.W. Neumann y J.J. Balatinecz. Estimating the Wettability of Wood by Axisymmetric Drop Shape Analysis-Contact Diameter Method. *Wood Sci. Technol.*, **31**:87–95, 1997.
- [143] K. Khristov, S.D. Taylor, J. Czarnecki y J. Masliyah. Thin liquid film technique – application to water–oil–water bitumen emulsion films. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **174**:183–196, 2000.
- [144] V. Kindratenko. *Development and Application of Image Analysis Techniques for Identification and Classification of Microscopic Particles*. Tesis Doctoral, Universitair Instelling Antwerpen, 1997.
- [145] J. Vander Kloet, L.L Schramm y B. Shelfantook. The influence of bituminous froth components on water–in–oil emulsion stability as determined by the micropipette technique. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **192**:15–24, 2001.
- [146] L.K. Koopal, T. Goloub, A. de Keizer y M.P. Sidorova. The effect of cationic surfactants on wetting, colloid stability and flotation of silica. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **151**:15–25, 1999.
- [147] V.V. Krotov y A.I. Rusanov. *Physicochemical Hydrodynamics of Capillary Systems*. Imperial College Press, 1999.
- [148] D.Y. Kwok, T. Gietzelt, K. Grundke, H.J. Jacobash y A.W. Neumann. Contact Angle Measurements and Contact Angle Interpretation. 1. Contact Angle Measurements by Axisymmetric Drop Shape Analysis and a Goniometer Sessile Drop Technique. *Langmuir*, **13**:2880–2894, 1997.
- [149] D.Y. Kwok y A.W. Neumann. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **81**:167–249, 1999.
- [150] D.Y. Kwok, H. Ng y A.W. Neumann. Experimental Study on Contact Angle Patterns: Liquid Surface Tensions Less Than Solid Surface Tensions. *J. Colloid Interface Sci.*, **225**:323–328, 2000.
- [151] S. Lahooti, O.I. del Río, A.W. Neumann y P. Cheng. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). Incluido en (A.W. Neumann y J.K. Spelt), editores, *Applied Surface Thermodynamics*, capítulo 10, págs. 441–507. Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, NW 10016, 1996.
- [152] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**:1361–1403, 1918.
- [153] Juan Ignacio Rosales Leal. *Estudio Termodinámico de la Superficie Dentinaria y su relación con las Biopropiedades Adhesivas*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- [154] Y. Lendresse, M.F. Morizur, A. Cagna y G. Esposito. The performance of emulsion–grade bitumens. A new method for characterizing their interfacial properties. Incluido en *1st Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 113. Eurasphalt & Eurobitume, 1996.
- [155] B. Li, M. Fujii, K. Fukada, T. Kato y T. Seimiya. Time Dependent Anchoring of Adsorbed Cationic Surfactant Molecules at Mica/Solution Interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **209**:25–30, 1999.
- [156] D. Li, P. Cheng y A.W. Neumann. Contact Angle Measurement By Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). *Adv. Colloid Interface Sci.*, **39**:347–382, 1992.

- [157] D. Li, F.Y.H. Lin y A.W. Neumann. Effect of Corrugations of the Three-Phase Line on the Drop Size Dependence of Contact Angles. *J. Colloid Interface Sci.*, **142**(1):224–231, Mar. 1991.
- [158] D. Li y A.W. Neumann. Surface heterogeneity and contact angle hysteresis. *Colloid Polym. Sci.*, **270**:498–504, 1992.
- [159] J. Li, R. Miller y H. Möhwald. Characterisation of phospholipid layers at liquid interfaces. 1. Dynamics of adsorption of phospholipids at the chloroform/water interface. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **114**:113–121, 1996.
- [160] S. Liang. Random-Walk Simulations of flow in Hele-Shaw Cells. *Phys. Rev. A*, **33**:2663, 1986.
- [161] S.Y. Lin, L.J. Chen, J.W. Xyu y W.J. Wang. An Examination on the Accuracy of Interfacial Tension Measurement from Pendant Drop Profiles. *Langmuir*, **11**:4159–4166, 1995.
- [162] M. Lipschutz. *Differential Geometry*. New York, NY, 1969.
- [163] J. Liu y U. Messow. Diffusion-controlled adsorption kinetics at the air/solution interface. *Colloid Polym. Sci.*, **278**:124–129, 2000.
- [164] T.B. Lloyd. Experimental procedures to characterize acid-base and dispersion force contributions to solid wettability. A review. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **93**:25–37, 1994.
- [165] L. Loeber, G. Mueller, B. Héritier, T. Jolivet y M. Malot. An attempt to the understanding on the mechanism of film formation of a bituminous emulsion on mineral substrate. Incluido en *2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 254. Eurasphalt & Eurobitume, Sep. 2000.
- [166] L. Loeber, G. Muller, J. Moerl y O. Sutton. Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. *Fuel*, **77**:1443–1450, 1998.
- [167] M. Di Lorenzo, H.T.M. Vinagre y D.D. Joseph. Adsorption of INTAN-100 at the bitumen/aqueous solution interface studied by spinning drop tensiometry. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **180**:121–130, 2000.
- [168] B.J. Lowry. Modes of Nonaxisymmetry in the Stability of Fixed Contact Line Liquid Bridges and Drops. *J. Colloid Interface Sci.*, **224**:28–46, 2000.
- [169] X. Lu y U. Isacson. Modification of road bitumens with thermoplastic polymers. *Polymer Testing*, **20**:77–86, 2001.
- [170] R. Maeder. Fractional Brownian Motion. *The Mathematica Journal*, **6**(1), 1995.
- [171] B.B. Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San Francisco, 1982.
- [172] A. Marmur. Contact angles in Constrained Wetting. *Langmuir*, **12**:5704–5708, 1996.
- [173] A. Marmur. Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **136**:209–215, 1998.
- [174] B. Matei y P. Meer. Bootstrapping Errors-In-Variables Models. Incluido en (B. Triggs, R. Szeliski y A. Zisserman), editores, *Lecture Notes in Computer Science*. Springer, 2000.
- [175] R.J. Mikula y V.A. Muñoz. Characterization of emulsions and suspensions in the petroleum industry using cryo-SEM and CLSM. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **174**:23–36, 2000.

- [176] J.F. Miller. Electrophoretic Light Scattering Using Sinusoidal Electric Fields. *J. Colloid Interface Sci.*, **153**(1):266–271, 1992.
- [177] J.F. Miller, K. Schätzel y B. Vincent. The Determination of Very Small Electrophoretic Mobilities in Polar and Nonpolar Colloidal Dispersions Using Phase Analysis Light Scattering. *J. Colloid Interface Sci.*, **143**(2):532–554, 1991.
- [178] R. Miller, P. Joos y V.B. Fainerman. Dynamic surface and interfacial tensions of surfactant and polymer solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **49**:249–302, 1994.
- [179] R. Miller, S. Treppo, A. Voigt, W. Zingg y A.W. Neumann. Contact angle kinetics of human albumin solutions at solid surfaces. *Colloids Surf.*, **69**:203–208, 1993.
- [180] A.F. Mingotaud, C. Mingotaud y L.K. Patterson. *Handbook of Monolayers*, tomo 1. Academic Press, 1993.
- [181] R.A. Mohammed, M. Di Lorenzo, J. Mariño y J. Cohen. Adsorption Isotherms of Bitumen/Aqueous Solutions of Intan–100. *J. Colloid Interface Sci.*, **191**:517–520, 1997.
- [182] K. Moran, A. Yeung, J. Czarnecki y J.H. Masliyah. Micron–scale tensiometry for studying density–matched and highly viscous fluids – with application to bitumen–in–water emulsions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **174**:147–157, 2000.
- [183] K. Moran, A. Yeung y J.H. Masliyah. Measuring Interfacial Tensions of Micrometer–Sized Droplets: A Novel Micromechanical Technique. *Langmuir*, **15**:8497–8504, 1999.
- [184] F. James Rohlf (Stony Brook Morphometrics). <http://life.bio.sunysb.edu/morph>.
- [185] E. Moy, P. Cheng, Z. Policova, S. Treppo, D. Kwok, D.R. Mack, P.M. Sherman y A.W. Neumann. Measurement of Contact Angles from the Maximum Diameter of Non–Wetting drops by Means of a Modified Axisymmetric Drop Shape Analysis. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **58**:215–227, 1991.
- [186] R. Nagarajan y E. Ruckenstein. Theory of Surfactant Self–Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamics Approach. *Langmuir*, **7**:2934–2969, 1991.
- [187] H. Nakae, R. Inui, Y. Hirata y H. Saito. Effects of surface roughness on wettability. *Acta mater.*, **46**(7):2313–2318, 1998.
- [188] A.W. Neumann y J.K. Spelt, editores. *Applied Surface Thermodynamics*. Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, NW 10016, 1996.
- [189] M.T. Obaidat, H.R. Al–Masaeid, F. Gharaybeh y T.S. Khedaywi. An innovative digital image analysis approach to quantify the percentage of voids in mineral aggregates of bituminous mixtures. *Can. J. Civ. Eng.*, **25**:1041–1049, 1998.
- [190] R.W. O’Brien y R.J. Hunter. The Electrophoretic Mobility of Large Colloidal Particles. *Can. J. Chem. Eng.*, **59**(3):1878–1887, 1981.
- [191] R.W. O’Brien y L.R. White. Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **74**:1607–1626, 1978.
- [192] S.B.G. O’Brien. On the shape of small sessile and pendant drops by singular perturbation techniques. *J. Fluid Mech.*, **233**:519–537, 1991.
- [193] S.B.G. O’Brien. Some surface tension and contact angle problems in industry. Includo en (K.L. Mittal), editor, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, págs. 937–951. VSP, 1993.

- [194] S.B.G. O'Brien y B.H.A.A. van den Brule. Shape of a Small Sessile Drop and the Determination of Contact Angle. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**(10):1579–1583, 1991.
- [195] International Union of Pure y Applied Chemistry. *Manual on Colloid and Surface Science*. Butterworth, 1972.
- [196] H. Ohshima. A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles. *J. Colloid Interface Sci.*, **168**:269–271, 1994.
- [197] H. Ohshima. Electrical Double Layer. Incluido en *Electrical phenomena at interfaces: fundamentals, measurements and applications*, capítulo 1, págs. 1–55. Marcel Dekker, Inc., 2ª edición, 1998.
- [198] H. Ohshima. Approximate Analytic Expression for the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle. *J. Colloid Interface Sci.*, **239**:587–590, 2001.
- [199] H. Ohshima, T.W. Healy y L.R. White. Approximate Analytic Expressions for the Electrophoretic Mobility of Spherical Colloidal Particles and the Conductivity of their Dilute Suspensions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **79**:1613–1628, 1983.
- [200] J.Th.G. Overbeek. Quantitative interpretation of the electrophoretic velocity of colloids. *Kolloid-Beihfte*, págs. 97–135.
- [201] M. Oversteegen. *Thermodynamic and Mechanical Properties of Curved Interfaces. A discussion of models*. Tesis Doctoral, Universidad de Wageningen, 2000.
- [202] J.F. Padday. The Profiles of Axially Symmetric Menisci. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **269**:265–293, 1971.
- [203] A. Páez, E. Unzueta y J. Sánchez. Adsorption of Cationic Surfactants on aggregates Related to the Behavior of Bituminous Emulsions. Incluido en *International Symposium on Asphalt Emulsion Technology: Manufacturing, Application and Performance*, págs. 247–253. Asphalt Emulsion Manufacturers Association, Nov. 1999.
- [204] J. Palacios. *Análisis Dimensional*. Espasa–Calpe S.A., Madrid, 2ª edición, 1964.
- [205] N.R. Pallas y Y. Harrison. An Automated Drop Shape Apparatus and the Surface Tension of Pure Water. *Colloids Surf.*, **43**:169–194, 1990.
- [206] A. Pandit, C.A. Miller y L. Quintero. Interfacial tensions between bitumen and aqueous surfactant solutions by maximum bubble pressure technique. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **98**:35–41, 1995.
- [207] V.A. Parsegian. Long-range van der Waals forces. Incluido en (H. van Olphen y K.J. Mysels), editores, *Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Science*, págs. 27–72. Theorex, La Jolla, 1975.
- [208] J.P.H. Pefeiffer y R.N.J. Saal. Asphaltic bitumen as colloid system. *J. Phys. Chem.*, **44**:139–149, 1939.
- [209] J. Pellicer, J.A. Manzanares y S. Mafé. The physical description of elementary surface phenomena: Thermodynamics versus mechanics. *Am. J. Phys.*, **63**(6):542–547, 1995.
- [210] S. Pennell y J. Graham-Eagle. Sessile Drops on slightly uneven hydrophilic surfaces. *Can. Appl. Math. Q.*, **7**(3):283–299, 1999.
- [211] J. Aguilar Peris. *Diccionario de Física*. Alhambra, 1ª edición, 1987.
- [212] A.V. Pogoriélov. *Geometría Diferencial*. U.R.S.S., Moscú, 1994.

- [213] J.E. Poirier, E. Arrachard y M. Ballie. The physical properties of an emulsion and its droplet size distribution: the pitfalls to avoid. Incluido en *2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 165, págs. 1–6. Eurasphalt & Eurobitume, Sep. 2000.
- [214] J.E. Poirier, M. Bourrel, P. Castillo, C. Chambu y M. Kbala. Asphalt emulsions: experimental study of the cationic surfactant adsorption at the asphalt–water interface. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **79**:106–111, 1989.
- [215] J.E. Poirier, G. Durand, B. Koenders y M.F. Morizur. Maîtrise de la viscosité des émulsions de bitume: La granulométrie ne peut seule tout expliquer. Incluido en *2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 297, págs. 667–675. Eurasphalt & Eurobitume, Sep. 2000.
- [216] Z.M. Potoczny, E.I. Vargha Butler, T.K. Zubovits y A.W. Neumann. Surface Tension of Bitumen. I. Temperature Dependence. *AOSTRA J. Res.*, **1**:107–115, 1984.
- [217] J.J. Potti. Emulsiones Catiónicas de Rotura Lenta en carreteras. Primeros resultados del Proyecto Europeo OPTEL. *Carreteras*, **103**:81–97, Sep. Oct. 1999.
- [218] J.J. Potti, B. Eckamnn, B. Brûlé, J.C. Fabre, C. Such, F. Leal Calderón y J. Fuente. Slow Setting Cationic Bituminous Emulsions for Construction and Maintenance of Roads (OPTEL). Incluido en *2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 231, págs. 472–479. Eurasphalt & Eurobitume, Sep. 2000.
- [219] J.J. Potti y C. Le Roux. Algunas claves en el mecanismo de rotura y toma de cohesión de las mezclas densas en frío. Primeros resultados de la tarea 3 del proyecto OPTEL. Incluido en *10^o Congreso Ibero–Latinoamericano de la Carretera*, págs. 453–463. Asociación Española de la Carretera, Nov. 1999.
- [220] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling y B.P. Flannery. *Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2^a edición, 1992.
- [221] H.M. Princen y R.N. Vaidya. Shape of Menisci in Spinning Horizontal Tubes: Application to Contact angle Determination. *J. Colloid Interface Sci.*, **174**:68–78, 1995.
- [222] R.M. Prokop, O.I. del Río, N. Niyakan y A.W. Neumann. Interfacial Tension from the Height and Diameter of Sessile Drops and Captive Bubbles with an Arbitrary Contact Angle. *Can. J. Chem. Eng.*, **74**:534–541, Ago. 1996.
- [223] R.M. Prokop, A. Jyoti, M. Eslamian, A. Garg, M. Mihaila, O.I. del Río, S.S. Susnar, Z. Policova y A.W. Neumann. A study of captive bubbles with axisymmetric drop shape analysis. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **131**:231–247, 1998.
- [224] P.R. Pujado, H. Chun y L.E. Scriven. On the Attribution of an Equation of Capillarity to Young and Laplace. *J. Colloid Interface Sci.*, **38**:662–663, 1972.
- [225] V.R. Puttagunta, B. Singh y A. Miadonye. Correlation of Bitumen Viscosity with Temperature and Pressure. *Can. J. Chem. Eng.*, **71**, Jun. 1993.
- [226] P.G. Redelius. Solubility parameters and bitumen. *Fuel*, **79**:27–35, 2000.
- [227] W.G. Rixey y D.W. Fuerstenau. The Young equation and the effect of surfactants on the wettability of minerals. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **88**:75–89, 1994.
- [228] R.A. Robinson y R.H. Stokes. *Electrolyte Solutions*, capítulo 2. Butterworths Scientific Publications, London, 1959.
- [229] A. Martín Rodríguez, M.A. Cabrerizo Vilchez y R. Hidalgo Álvarez. Surface characterization of latexes with different interfacial properties. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **108**:263–271, 1996.

- [230] M.J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons, 1989.
- [231] Y. Rotenberg, L. Boruvka y A.W. Neumann. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **93**:169–183, 1983.
- [232] Y. Rotenberg, L. Boruvka y A.W. Neumann. The Shape of Nonaxisymmetric Drops on Inclined Planar Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **102**(2):424–434, 1984.
- [233] C.M. Roth y A.M. Lenhoff. Improved Parametric Representation of Water Dielectric Data for Lifshitz Theory Calculations. *J. Colloid Interface Sci.*, **179**:637–639, 1996.
- [234] D.N. Rubingh y P.M. Holland, editores. *Cationic Surfactants*. Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, NW 10016, 1991.
- [235] C. Carnero Ruiz. *Caracterización fotofísica de las propiedades microambientales y de agregación de Coloides de Asociación*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1999.
- [236] D.J. Ryley y B.H. Khoshaim. A New Method of Determining the Contact Angle Made by a Sessile Drop upon a Horizontal Surface (Sessile Drop Contact Angle). *J. Colloid Interface Sci.*, **59**(2):243–251, Abr. 1977.
- [237] H. Sakai y T. Fujii. The Dependence of the Apparent Contact Angles on Gravity. *J. Colloid Interface Sci.*, **210**:152–156, 1999.
- [238] M. Salou, B. Siffert y A. Jada. Interfacial characteristics of petroleum bitumens in contact with acid water. *Fuel*, **77**:343–346, 1998.
- [239] M. Salou, B. Siffert y A. Jada. Relationship between the chemical properties of bitumens and their colloidal properties in water. *Fuel*, **77**:339–341, 1998.
- [240] M. Salou, B. Siffert y A. Jada. Study of the stability of bitumen emulsions by application of DLVO theory. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **142**:9–16, 1998.
- [241] R.S. Sanders, R.S. Chow y J.H. Masliyah. Deposition of Bitumen and Asphaltene–Stabilized Emulsions in an Impinging Jet Cell. *J. Colloid Interface Sci.*, **174**:230–245, 1995.
- [242] F. Sarmiento, J. M. del Río, G. Prieto, D. Attwood, M. N. Jones y V. Mosquera. Thermodynamics of Micelle Formation of Chlorhexidine Digluconate. *J. Phys. Chem.*, **99**:17628–17631, 1995.
- [243] M.E. Schrader. Contact Angle and Vapor Adsorption. *Langmuir*, **12**:3728–3732, 1996.
- [244] L.L. Schramm. *The Language of Colloid and Interface Science. A dictionary of terms*. ACS Professional Reference. American Chemical Society, Washington D.C., 1993.
- [245] L.L. Schramm, E.N. Stasiuk y M. MacKinnon. *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge University Press, U.K., 2000.
- [246] M. Seco. *Diccionario de Dudas y Dificultades de la lengua española*. Espasa, 10^a edición.
- [247] A. Seive, M.F. Morizur, B.G. Koenders y G. Durand. Characterization of interfacial Phenomena of Bitumen/Emulsifier Aqueous. Incluido en *International Symposium on Asphalt Emulsion Technology: Manufacturing, Application and Performance*, págs. 255–263. Asphalt Emulsion Manufacturers Association, Nov. 1999.

- [248] N.M. Semenikhin y S.S. Dukhin. Calculation of electrophoretic mobility of a spherical particle, with account taken of the polarization of a moderately thin double layer. *Kolloidn. Zh.*, **37**(6):1127–1132, 1975.
- [249] N.M. Semenikhin y S.S. Dukhin. Polarization of a moderately thin double layer around spherical particles and its influence on electrophoresis. *Kolloidn. Zh.*, **37**(6):1123–1126, 1975.
- [250] A. Semmler y H.H. Kohler. A simple adsorption model for ionic surfactants. *Colloid Polym. Sci.*, **278**:911–918, 2000.
- [251] M.E.R. Shanahan. An Approximate Theory Describing the Profile of a Sessile Drop. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **78**(1):2701–2710, 1982.
- [252] M.E.R. Shanahan. Profile and Contact Angle of Small Sessile Drops: A More General Approximate Solution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **80**(1):37–45, 1984.
- [253] S. Shrotri, C.C. Harris, L. Huang y P. Somasundaran. A graphical technique for calculating adsorption/desorption isotherms for different solid/liquid ratios. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **141**:189–192, 1998.
- [254] B. Siffert, A. Jada y J.E. Letsango. Location of the Shear Plane in the Electric Double Layer in an Organic Medium. *J. Colloid Interface Sci.*, **163**:327–333, 1994.
- [255] B. Siffert, A. Jada, M. Salou y Y. Lendresse. Comparative study of the chemical composition of emulsion-grade bitumens and their dispersion stability in acidic water. Incluido en *2nd Emulsion World Congress*, 2-2-090, págs. 6–12. 1997.
- [256] F.K. Skinner, Y. Rotenberg y A.W. Neumann. Contact Angle Measurements from the Contact Diameter of Sessile Drops by Means of a Modified Axisymmetric Drop Shape Analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, **130**(1):25–34, 1989.
- [257] B. Song y J. Springer. Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing. 1. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.*, **184**:64–76, 1996.
- [258] J.M. Sowa, P. Sheng, M.Y. Zhou, T. Chen, A.J. Serres y M.C. Sieben. Electrical properties of bitumen emulsions. *Fuel*, **74**:1176–1179, 1995.
- [259] E.N. Stasiuk y L.L. Schramm. An absolute droplet pressure interfacial tensiometer and its application to bituminous systems of vanishing density contrast. *Colloid Polym. Sci.*, **278**:1172–1179, 2000.
- [260] D. Stauffer. Oil–water interfaces in the Ising–model. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **103**:60–66, 1997.
- [261] L.A. Suresh y J.Y. Walz. Effect of Surface Roughness on the Interaction Energy between a Colloidal Sphere and a Flat Plate. *J. Colloid Interface Sci.*, **183**:199–213, 1996.
- [262] T. Svitova, Yu. Smirnova y G. Yakubov. Surface/interfacial tension dynamics of vesicle-forming surfactants. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **101**:251–260, 1995.
- [263] P.S. Swain y R. Lipowsky. Contact angles on Heterogeneous Surfaces: A New Look at Cassie's and Wenzel's Laws. *Langmuir*, **14**:6772–6780, 1998.
- [264] K. Takamura. Microscopic Structure of Athabasca Oil Sand. *Can. J. Chem. Eng.*, **60**:538–545, Ago. 1982.
- [265] K. Takamura y R.S. Chow. A mechanism for initiation of bitumen displacement from oil sand. *J. Can. Pet. Technol.*, **22**:22–30, Nov. 1983.

- [266] K. Takamura y R.S. Chow. The electric properties of the bitumen/water interface. Part II. Application of the ionizable surface-group model. *Colloids Surf.*, **15**:35–48, 1995.
- [267] K. Takamura, R.S. Chow y D.L. Tse. Prediction of electrophoretic mobilities and the coagulation behaviour of bitumen-in-water emulsions in aqueous NaCl and CaCl₂ solutions using the ionizable surface-group model. Incluido en (Y.A. Attia), editor, *International Symposium on Flocculation in Biotechnology and Separation Systems: Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*, 3, págs. 565–578. Elsevier, Jul. 1987.
- [268] K. Takamura y D. Wallace. Experimental and Theoretical studies of the hot water processability of different grades of Athabasca oil sand. Incluido en (Y.A. Attia), editor, *International Symposium on Flocculation in Biotechnology and Separation Systems: Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*, 4, págs. 579–598. Elsevier, Jul. 1987.
- [269] K. Takamura y D. Wallace. The physical chemistry of hot water process. *J. Can. Pet. Technol.*, **27**(6):98–106, Nov. 1988.
- [270] M. Takeo. *Disperse systems*. Wiley-Vch, 1999.
- [271] C. Tanford. *The hydrophobic effect. Formation of micelles and biological membranes*. Wiley, New York, 1973.
- [272] C. Tanford. *The hydrophobic effect*. Wiley, New York, 1980.
- [273] J.A. Holgado Terriza. *Análisis digital de interfaces curvas*. Memoria de Licenciatura, Universidad de Granada, 1996.
- [274] J.A. Holgado Terriza. *Medida de magnitudes dinámicas por análisis digital de interfaces curvas*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2001.
- [275] J.A. Holgado Terriza, J.F. Gómez Lopera, P.L. Luque Escamilla, C. Atae Allah y M.A. Cabrerizo Vílchez. Measurement of ultralow interfacial tension with ADSA using an entropic edge-detector. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **156**:579–586, 1999.
- [276] D.B. Thiessen, D.J. Chione, C.B. McCreary y W.B. Krantz. Robust Digital Image Analysis of Pendant Drop Shapes. *J. Colloid Interface Sci.*, **177**:658–665, 1996.
- [277] J. Thomson. On Certain Curious Motions Observable at the Surfaces of Wine and Other Alcoholic Liquors. *Phil. Mag.*, **10**:330–333, 1855.
- [278] W.W. Tscharnuter, F. McNeil Watson y D. Fairhurst. A new instrument for the measurement of very small electrophoretic mobilities using phase analysis light scattering. Incluido en *Particle Size Distribution III. Assessment and Characterization*. American Chemical Society, 1998.
- [279] M.A. Rodríguez Valverde. <http://biocol.ugr.es/personal/marodri/Mathematica/EllipseFit.nb>.
- [280] M.A. Rodríguez Valverde, M.A. Cabrerizo Vílchez y R. Hidalgo Álvarez. Análisis de la mojabilidad de superficies no ideales. Incluido en (V. Franco, A. Conde y R. Márquez), editores, *XXVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y 11º Encuentro Ibérico para la Enseñanza de la Física*, pág. 62. Real Sociedad Española de Física, Sep. 2001.
- [281] M.A. Rodríguez Valverde, M.A. Cabrerizo Vílchez, R. Hidalgo Álvarez, A. Páez Dueñas y E. Unzueta Etxeita. Nueva técnica para estudiar la mojabilidad de áridos y betún basada en ADSA. Incluido en *2ª Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 142, págs. 743–749. Eurasphalt & Eurobitume, Sep. 2000.

- [282] M.A. Rodríguez Valverde, M.A. Cabrerizo Vílchez, R. Hidalgo Álvarez, A. Páez Dueñas y E. Unzueta Etxeita. Medida del ángulo de contacto sobre áridos y betún usando la técnica ADSA. Incluido en *10^o Congreso Ibero-Latinoamericano de la Carretera*, págs. 617–627. Asociación Española de la Carretera, Nov. 1999.
- [283] M.A. Rodríguez Valverde, M.A. Cabrerizo Vílchez, P. Rosales López, A. Páez Dueñas y R. Hidalgo Álvarez. Contact angle measurements on two (wood and stone) non-ideal surfaces. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, (aceptado para su publicación), 2001.
- [284] L.J. van Vliet y P.W. Verbeek. Curvature and Bending Energy in Digitized 2D and 3D Images. Incluido en *8th Scandinavian Conference on Image Analysis*, págs. 1403–1410. 1993.
- [285] J.M. Fernández Varea y R. García Molina. Hamaker Constants of Systems Involving Water Obtained from a Dielectric Function That Fulfills the f Sum Rule. *J. Colloid Interface Sci.*, **231**:394–397, 2000.
- [286] E.J.W. Verwey y J.Th.G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam, 1948.
- [287] T. Vicsek. *Fractal Growth Phenomena*. World Scientific, Singapore, 2^a edición, 1992.
- [288] M.A. Cabrerizo Vílchez, Z. Policova, D.Y. Kwok, P. Chen y A.W. Neumann. The temperature dependence of the interfacial tension of aqueous human albumin solution/decane. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **5**:1–9, 1995.
- [289] M.A. Cabrerizo Vílchez, H.A. Wege, J.A. Holgado Terriza, J.I. Rosales Leal, R. Osorio y M. Toledano. Contact Angle Hysteresis on Dentin Surfaces Measured with ADSA on Drops and Bubbles. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, (aceptado para su publicación), 2001.
- [290] M. von Smoluchowski. *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*, tomo 2, pág. 366. 1921.
- [291] B. von Szyszkowski. Experimental studies of the capillary properties of aqueous solutions of fatty acids. *Z. Phys. Chem., Stoichiom. Verwandtschaftsl*, **116**:466–484, 1925.
- [292] E.A. Vorgler, D.A. Martin, D.B. Montgomery, J. Graper y H.W. Sugg. A Graphical Method for Predicting Surfactant and Protein Adsorption Properties. *Langmuir*, **9**:497–507, 1993.
- [293] F. McNeil Watson, W.W. Tscharnuter y J.F. Miller. A new instrument for the measurement of very small electrophoretic mobilities using phase analysis light scattering (PALS). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **140**:53–57, 1998.
- [294] R.C. Weast, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 61^a edición, 1981.
- [295] R.C. Weast, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 66^a edición, 1986.
- [296] H.C. Wente. The symmetry of sessile and pendent drops. *Pacific J. Math.*, **88**:387–397, 1980.
- [297] R.N. Wenzel. Surface roughness and contact angle. *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**:1466–1467, 1949.

- [298] L.R. White. On the Derjaguin Approximation for the interaction of Macrobodies. *J. Colloid Interface Sci.*, **95**(1):286–288, 1983.
- [299] P.H. Wiersema, A.I. Loeb y J.Th.G. Overbeek. Calculation of the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloid Particle. *J. Colloid Interface Sci.*, **22**:78–99, 1966.
- [300] G. Wolansky y A. Marmur. Apparent contact angles on rough surfaces: the wenzel equation revisited. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **156**:381–388, 1999.
- [301] X. Wu, J. Czarnecki, N. Hamza y J.H. Masliyah. Interaction Forces between Bitumen Droplets in Water. *Langmuir*, **15**:5244–5250, 1999.
- [302] X. Wu, T. Dabros y J. Czarnecki. Determining the Colloidal Forces between Bitumen Droplets in Water Using the Hydrodynamic Force Balance Technique. *Langmuir*, **15**:8706–8713, 1999.
- [303] X. Wu, I. Laroche, J.H. Masliyah, J. Czarnecki y T. Dabros. Applications of colloidal force measurements using a microcollider apparatus to oil sand studies. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **174**:133–146, 2000.
- [304] M. Wulf, S. Michel, K. Grundke, O.I. del Río, D. Kwok y A.W. Neumann. Simultaneous Determination of Surface Tension and Density of Polymer Melts Using Axisymmetric Drop Shape Analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, **210**:172–181, 1999.
- [305] R. Wüstneck, P. Enders y R. Miller. On the error propagation of experimental surface tension values to parameters of adsorption isotherms. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **100**:207–215, 1995.
- [306] A. Yeung, T. Dabros y J. Masliyah. Dissipative Interfaces and Departures from the Young–Laplace Equation. *Langmuir*, **13**:6597–6606, 1997.
- [307] A. Yeung, T. Dabros y J. Masliyah. Does Equilibrium Interfacial Tension Depend on Method of Measurement? *J. Colloid Interface Sci.*, **208**:241–247, 1998.
- [308] A. Yeung, T. Dabros, J.H. Masliyah y J. Czarnecki. Micropipette: a new technique in emulsion research. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **174**:169–181, 2000.
- [309] C.B.F. Young y K.W. Cons. *Agentes Tensioactivos. Aspectos teóricos y aplicaciones industriales*. Aguilar, Madrid, 1951.
- [310] Thomas Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **95**:65–87, 1805.
- [311] Z. Qi Yue y I. Morin. Digital image processing for aggregate orientation in asphalt concrete mixtures. *Can. J. Civ. Eng.*, **23**(2):480–489, 1996.
- [312] M. Zarrouk. *Caracterización de superficies poliméricas mediante la técnica del ángulo de contacto. Aplicación al látex de poliestireno como sistema modelo*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2000.
- [313] Z. Zhang. Parameter estimation techniques: A tutorial with application to conic fitting. *Image and Vision Computing*, **15**:59–76, 1997.
- [314] Z.A. Zhou, Z. Xu, J.H. Masliyah y J. Czarnecki. Coagulation of bitumen with fine silica in model systems. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **148**:199–211, 1999.
- [315] B.Y. Zhu. Statistical Mechanics Approach to the General Isotherm Equation for Adsorption of Surfactant at the Solid/Liquid Interface. **88**(4):611–613, 1994.
- [316] B.Y. Zhu, T. Gu y X. Zhao. General Isotherm Equation for Adsorption of Surfactants at Solid/Liquid Interfaces. **85**(11):3819–3824, 1989.

- [317] Z. Zizi, D. Oulahna, A. Benhassaine y A. Sainton. Bitumen Emulsion-Filler System. Emulsion Breaking Control. Incluido en *1st Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 38. Eurasphalt & Eurobitume, 1996.

Índice Alfabético

- ángulo
 - de contacto, 8, 20, 47
 - de contacto aparente, 80
 - de contacto real, 81
 - de Young, 74, 75
- árido, 8
- adhesión, 8, 64, 246
- ADSA, 301
- ADSA
 - D (Diameter), 321
 - P (Profile), 311
 - TD (Two Drops), 336
- ADSA-D, 307, 336-338, 343, 344
- adsorción, 102
- aproximación
 - de Debye-Hückel, 124
 - de Derjaguin, 379
 - de Poisson-Boltzmann, 123
- asfalto, 8
- betún, 8, 229
- burbuja cautiva, 42
- coalescencia, 10, 233
- coeficiente de extensión, 67
- concentración micelar
 - crítica, 96
 - superficial, 117
- constante de Hamaker, 203
- curvatura, 271
- curvatura
 - gaussiana, 275
 - geodésica, 272
 - media, 275, 277, 279, 280
 - normal, 272
 - normal principal, 275
- doble capa eléctrica, 121
- ecuación
 - de Cassie, 91
 - de Cassie-Baxter, 91
 - de estado de Neumann, 71
 - de Gibbs, 33
 - de Hückel, 126
 - de Poisson-Boltzmann, 124
 - de Smoluchowski, 126
 - de Wenzel, 83
 - de Young, 62
 - de Young-Dupré, 66
 - de Young-Laplace, 37, 41, 45
 - general de Young, 73
- eficacia, 11
- eficiencia, 11
- electroforesis, 125, 359
- emulsión, 11
- emulsión
 - bituminosa, 3, 229
- emulsionante, *véase* emulsivo
- emulsivo, 12
- energía
 - interfacial, 14, 20, 23
 - superficial, 23
- estabilidad, 232
- floculación, 233
- fuerzas de hidratación, 237
- función
 - de Henry, 127
- gota
 - pendiente, 42
 - sésil, 42
- histéresis, 74
- interacción hidrófoba, 238
- interfaz, 12
- isoterma
 - de Henry, 107, 113

- de Langmuir, 106, 115, 116
- de Langmuir-von Szyskowski, 106, 113
- generalizada de Langmuir, 118

- métodos interfaciales, 303
- micela, 13
- mojabilidad, 13
- mojado, 64
- movilidad
 - electroforética, 125
 - iónica, 128

- NADSA-D (Non-ADSA-D), 90, 337

- potencial
 - difuso, 133
 - electrocinético, 125
 - electrostático, 123
 - superficial, 125, 137
 - zeta, 125
- potenciometría, 347
- proceso de emulsionado, 230

- rotura, 14, 209, 257
- ruptura, *véase* rotura

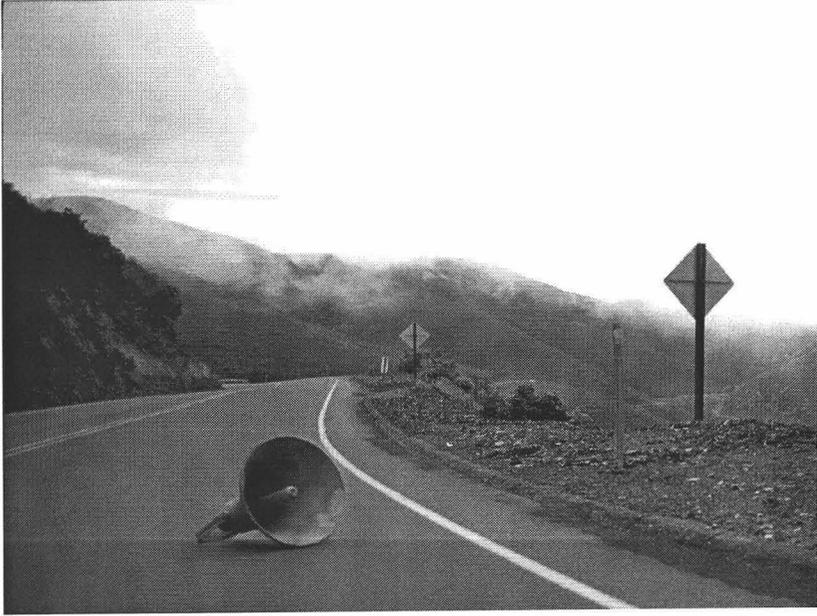
- superficie
 - browniana, 89, 371
 - de Gibbs, 25
 - de revolución, 41, 281
 - heterogénea, 77, 90, 91
 - rugosa, 77, 79, 83, 91
 - sólida ideal, 62

- tecnología de pavimentación en frío, 3, 248

- tensión
 - interfacial, 14, 24
 - superficial, 14
- tensioactivo, 14
- teoría
 - DLVO, 233
 - XDLVO, 237
- trabajo superficial de adhesión, 64

- ZetaPALS, 362, 363

Monográfico de carreteras: *las distintas caras del asfalto*

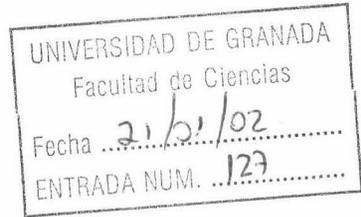


Anotaciones





FCI/T 7 125

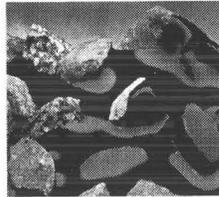


Tesis Doctoral

Universidad de Granada



Caracterización interfacial de la adhesión de emulsiones de interés tecnológico



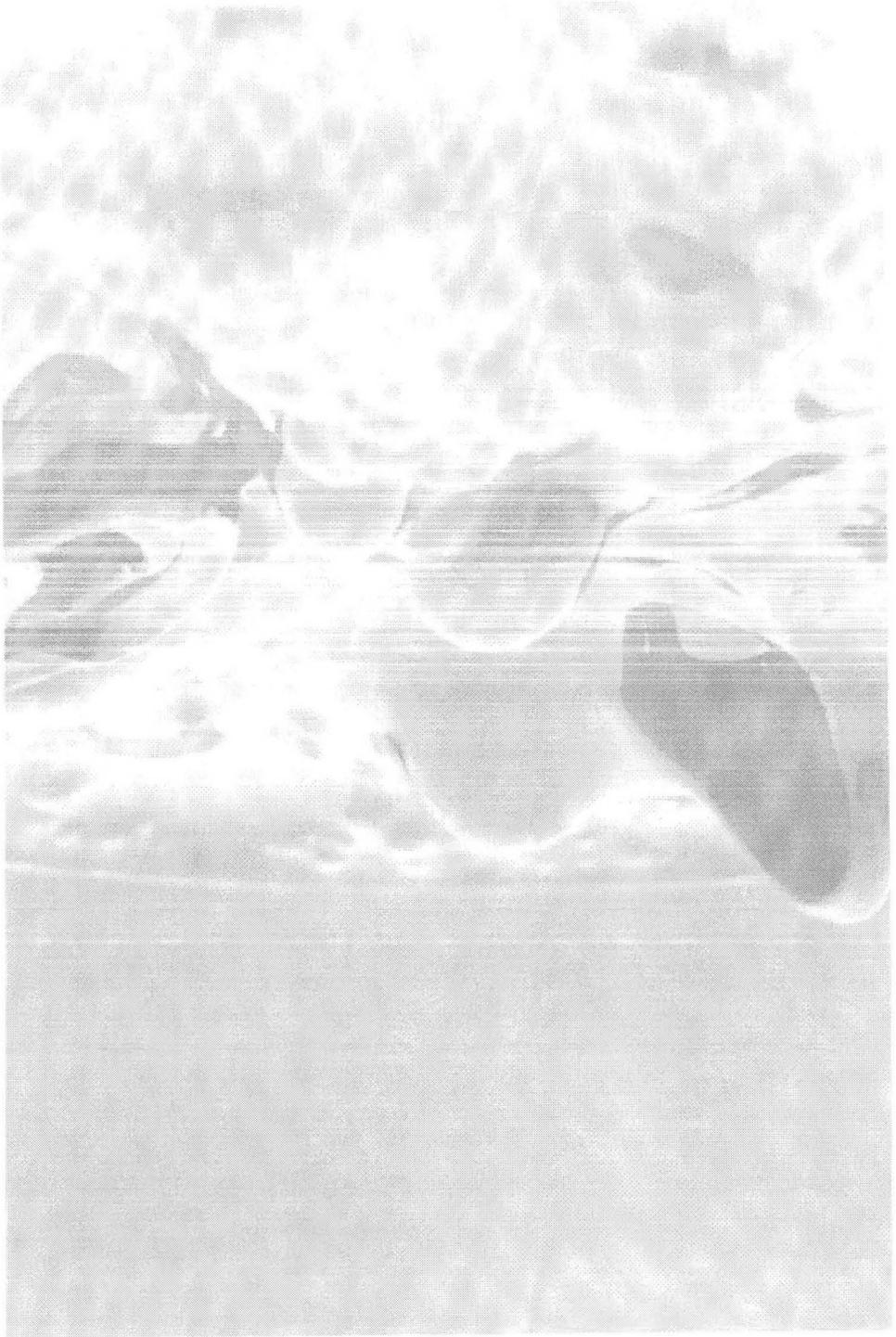
Miguel Ángel Rodríguez Valverde



Índice General

Introducción	1
Definiciones y glosario de términos	7
Unidades y constantes físicas	15
1 Capilaridad	19
1.1 Introducción	19
1.2 Tensión interfacial	21
1.3 Superficie de Gibbs	24
1.3.1 Definiciones de tensión interfacial	28
1.3.2 Esfuerzo y tensión interfacial	31
1.4 Ecuación de Gibbs	32
1.4.1 Dependencia de la tensión superficial con la temperatura	35
1.5 Ecuación de Young–Laplace	36
1.5.1 Interfaces de revolución sometidas al campo gravitatorio	39
1.5.2 Soluciones laplacianas	42
1.5.3 Aproximaciones laplacianas	59
1.6 Mojabilidad de sólidos	61
1.6.1 Ecuación de Young	62
1.6.2 Concepto de mojado y adhesión	64
1.6.3 Ecuación de estado	67
1.6.4 Dependencia del ángulo de contacto con el tamaño	72
1.6.5 Histéresis en el ángulo de contacto	74
2 Asociación y adsorción de tensioactivos. Electrocinética	93
2.1 Agentes tensioactivos	93
2.2 Asociación micelar: interacción “hidrófoba”	95
2.2.1 Conductividad eléctrica de tensioactivos iónicos	99
2.2.2 Estimación de la concentración micelar crítica	100
2.2.3 Estimación del grado de ionización micelar	101
2.2.4 Geometría micelar	101
2.3 Adsorción de tensioactivos	102
2.3.1 Isoterma de Langmuir–von Szyskowski	105
2.3.2 Interfaz líquido–vapor	107
2.3.3 Interfaz sólido–líquido	114

2.4	Doble capa eléctrica	121
2.5	Electroforesis	125
2.6	Densidad de carga superficial	136
2.6.1	Modelo de Grahame	137
2.6.2	Modelo de grupos superficiales disociables	137
2.6.3	Modelo de Gouy–Chapman	139
2.6.4	Modelo de Gouy–Chapman–grupos superficiales disociables	141
2.7	Efecto de la adsorción en el comportamiento electrocinético	142
3	Caracterización interfacial	145
3.1	Tensioactivos catiónicos	145
3.1.1	Composición química	147
3.1.2	Tensioactivo en forma iónica y carga efectiva por catión	148
3.1.3	Parámetros micelares	154
3.1.4	Adsorción en la interfaz líquido–vapor	159
3.2	Áridos	170
3.2.1	Láminas de áridos	172
3.2.2	Polvo mineral de relleno	177
3.3	Betún	190
3.3.1	Tensioactivos naturales	192
3.3.2	Láminas de betún	193
3.3.3	Dispersiones de betún	199
4	Adsorción sobre betún y áridos	209
4.1	Introducción	209
4.2	Métodos de medida	209
4.3	Adsorción de emulsivos sobre árido	212
4.3.1	Técnica interfacial	212
4.3.2	Isotermas de Adsorción	214
4.3.3	Cinéticas de Adsorción	218
4.3.4	Comportamiento electrocinético	219
4.4	Adsorción de emulsivos sobre betún	221
4.4.1	Cinéticas de adsorción	222
4.4.2	Isotermas de Adsorción	223
4.4.3	Eficacia y eficiencia	225
4.4.4	Comportamiento electrocinético	225
5	Adhesión emulsión bituminosa–árido	229
5.1	Introducción	229
5.2	Caracterización de emulsiones bituminosas	231
5.2.1	Estabilidad	232
5.2.2	Tamaño de partícula	240
5.2.3	Fuerza iónica	241
5.2.4	Densidad	244
5.2.5	Tensión superficial	245
5.2.6	Ángulo de contacto	246



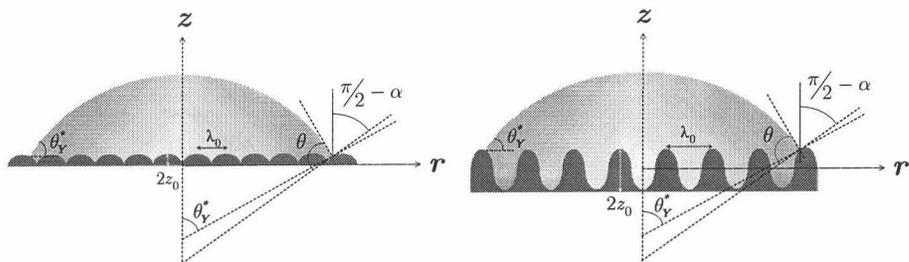


Figura 1.41: Sección transversal de dos superficies modelo donde se muestran los ángulos y las longitudes características

Considérese un sólido homogéneo y rugoso tal que $\beta = 0$, sin pérdida de generalidad, teniendo en cuenta 1.67, promediando el coseno del ángulo aparente (fenomenológico) y utilizando las ecuaciones 1.65–1.59, se llega a la ecuación de Wenzel corregida [297]:

$$\begin{aligned} \cos \theta_{ef} &= \langle \cos \theta_Y^* \rangle_{xy} = r_W \cos \theta_Y^\infty - \frac{\sigma_{SLV}}{\gamma_{LV}} \langle \kappa_g \rangle_{xy} + \Delta \rho g \langle z^2 \rangle_{xy} \\ &= r_W \cos \theta_Y - \frac{\sigma_{SLV}}{\gamma_{LV}} \left(\langle \kappa_g \rangle_{xy} - \frac{r_W}{r_c} \right) + \Delta \rho g \langle z^2 \rangle_{xy} \end{aligned} \quad (1.69)$$

donde aparte del término de tensión lineal aparecen dos términos extras, el que promedia la curvatura geodésica y el que muestra la presencia del campo gravitatorio [263, 300, 237].

Para investigar los efectos de la rugosidad superficial sobre el ángulo de contacto existen distintos modelos geométricos a partir de los cuales es posible determinar el factor de rugosidad conociendo previamente las dimensiones geométricas de la superficie a escala microscópica. Las geometrías más simples son superficies de revolución senoidales, triangulares o circulares [237], esferas o elipsoides empaquetados (véase fig. 1.39) [187, 312, 229], aquéllas que guardan simetría traslacional, etc... Estos modelos se confeccionan o fabrican suponiendo que las superficies son moderadamente rugosas, es decir $z_0 \ll r_c$ o $z_0 \ll \sqrt[3]{V_0}$ para no salir del ámbito de la microrrugosidad.

Aunque desde el punto microscópico, la rugosidad no sigue patrón alguno, salvo en casos muy particulares, macroscópicamente tiene sentido mencionar los conceptos de isotropía y periodicidad (fig. 1.40). Luego una superficie rugosa podrá modelarse en función de la anisotropía geométrica que manifieste, de la altura $2z_0$ y de la periodicidad espacial λ_0 de su rugosidad (véase fig. 1.41). Para simplificar el problema, se puede definir una función unidimensional, g_s , que genere la superficie $z_0 s(x, y)$ con distintas simetrías. La función g_s deberá ser una función periódica, continua y con

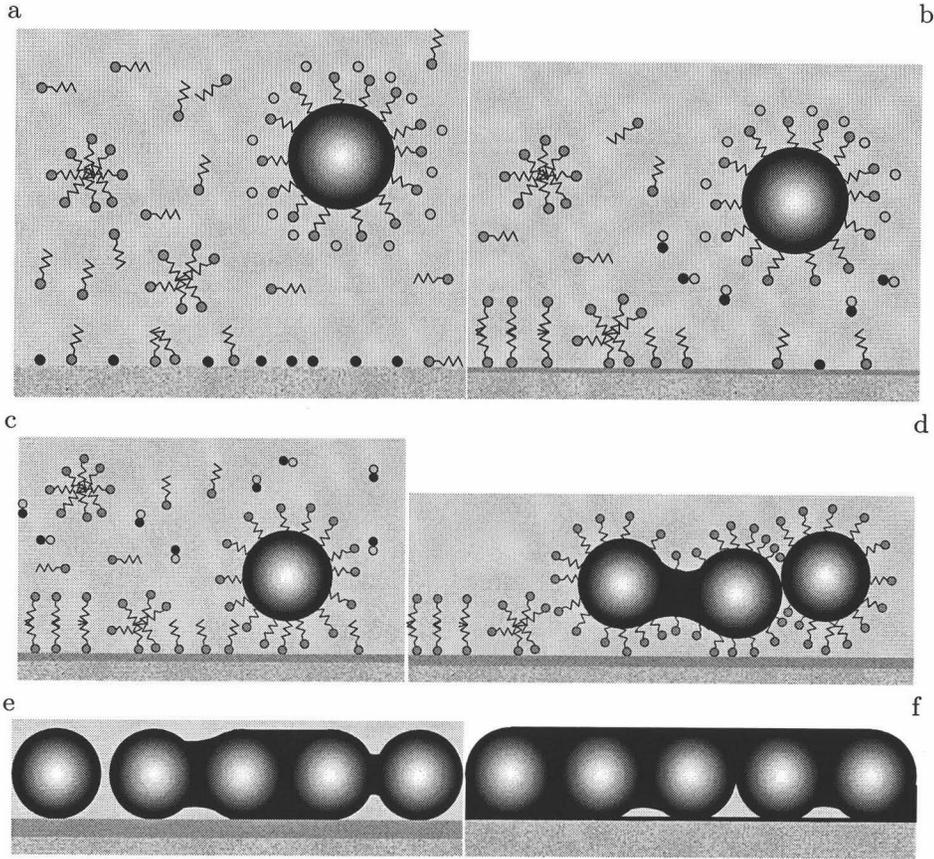
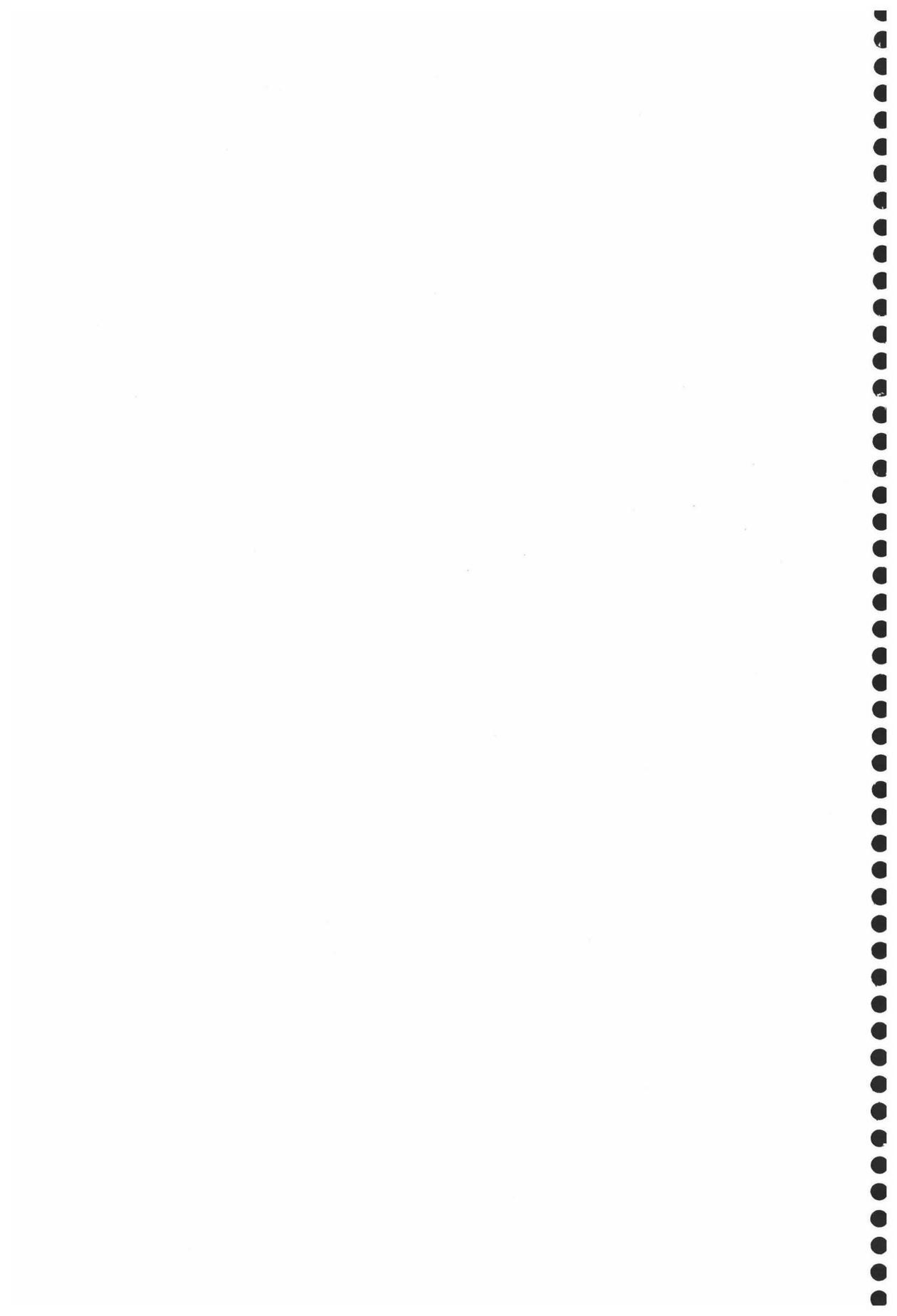


Figura 5.28: Esquema del fenómeno de rotura. En las etapas e) y f) no se representa el tensioactivo. Obsérvese la pérdida de agua por absorción

Finalmente, la observación experimental descrita en la sec. 5.5.2 sobre la pérdida de agua por capilaridad sobre el árido (véase fig. 5.27), acelera más aún la adsorción sobre el árido arrastrando consigo el emulsionante residual que hidrofobizará la periferia y la misma zona de contacto sobre la que el betún se posará para coalescer.

En la fig. 5.28 se esquematiza el fenómeno de rotura descrito a continuación:

- a) Rápida adsorción del emulsionante libre de la fase acusosa sobre el árido mediante intercambio y posterior emparejamiento iónico con los grupos superficiales o bien mediante interacción de Van der Waals cuando el árido se encuentra poco cargado



Apéndices

