



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

TRABAJO DE FIN DE GRADO

TÍTULO: Revisión de las técnicas de determinación de energía superficial de un sólido:

Aplicaciones en materiales en forma de polvo y fibrosos

AUTOR: David Vidoy Ruiz

TUTOR: Alfonso Ontiveros Ortega

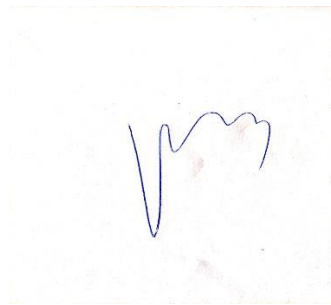
CURSO ACADÉMICO: 2019-2020

CONVOCATORIA: JUNIO

**REVISIÓN DE LAS TÉCNICAS DE
DETERMINACIÓN DE ENERGÍA SUPERFICIAL
DE UN SÓLIDO: APLICACIONES EN
MATERIALES EN FORMA DE POLVO Y
FIBROSOS**

**TRABAJO DE FIN DE GRADO PRESENTADO
POR:**

David Vidoy Ruiz



Fdo.: David Vidoy Ruiz

**FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES
UNIVERSIDAD DE JAÉN**

Aportación del estudiante

En este documento se aportan los datos de tres técnicas de determinación de energía superficial de un mismo sólido. La discusión de estos resultados y la labor de investigación son realizadas por el autor David Vidoy Ruiz.

Autoría

Declaro que este documento está exento de plagio y si se ha aportado información ajena queda debidamente referenciada en la bibliografía.

Agradecimientos

Comparto el mérito de mi trabajo con mi tutor Alfonso Ontiveros Ortega, quién desde primer momento me ha guiado en toda la labor de investigación y experimental.

También merecen mis agradecimientos todas las personas que me han apoyado en el tiempo de mi trabajo de fin de grado, así como el que empleé desde el inicio hasta finalizar mis estudios de grado en química los cuales hacen posible que concluya con este trabajo.

Trabajo de Fin de Grado

David Vidoy Ruiz

Entrega del documento: 11 junio 2020

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
 CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	 3
1.1. INTRODUCCIÓN	3
1.2. ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL	5
1.3. ANTECEDENTES Y APLICACIONES	9
 CAPÍTULO 2: OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	 16
2.1. OBJETIVOS	16
2.2. PLAN DE TRABAJO	17
 CAPÍTULO 3: MATERIALES Y TÉCNICAS	 18
3.1. MATERIALES POLVO Y FIBROSOS	18
3.2. TÉCNICAS DE DETERMINACIÓN DE ENERGÍA SUPERFICIAL	20
3.2.1. ÁNGULOS DE CONTACTO	20
3.2.2. THIN LAYER WICKING	27
3.2.3. ASCENSO CAPILAR	32

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1. RESULTADOS DE LA TÉCNICA ÁNGULOS DE CONTACTO	34
4.2. RESULTADOS DE LA TÉCNICA THIN LAYER WICKING	39
4.3. RESULTADOS DE LA TÉCNICA DE ACENSO CAPILAR.....	42
 CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	45
5.1. APORTACIONES A LA INVESTIGACIÓN	45
5.2. CONCLUSIONES	46
 BIBLIOGRAFÍA	48

RESUMEN

Revisión de las técnicas de determinación de Tensión superficial de un sólido o, energía libre superficial de un sólido: Aplicaciones en materiales en forma de polvo y fibrosos.

En el presente Trabajo Fin de Grado (TFG) se realiza una revisión de las técnicas de determinación de energía libre superficial de sólidos.

El objeto es comprender el fundamento teórico, aportando posibles explicaciones a la incertidumbre de los resultados de la determinación de la energía libre superficial.

La energía libre superficial es una propiedad físico-química de los sólidos, que fundamentalmente significa lo mismo que la tensión superficial. No obstante, cuando nos referimos a la determinación de esta propiedad surgen incertidumbres en los resultados.

La energía libre superficial se calcula como la suma de dos términos, una componente dispersiva (γ^d) y otra no dispersiva (γ^{nd}). Si bien en líquidos el acceso a estas componentes es directo, en sólidos, el cálculo se realiza de forma indirecta y exige un conocimiento exhaustivo de propiedades termodinámicas del material y de la aplicación de modelos y procedimientos experimentales que introducen incertidumbres en las medidas. Este hecho justifica la difícil correlación de los resultados cuando las técnicas usadas para su determinación son diferentes.

En este trabajo se ha realizado una revisión bibliográfica de datos de energía libre superficial, obtenida por distintos autores, de distintos sólidos y obtenidos con distintas técnicas, analizando su significado y la bondad de los resultados. Del análisis, concluimos que la aplicación de las distintas técnicas exige su conocimiento exhaustivo, que cuanto más laboriosa es la técnica mayor es la incertidumbre y la posibilidad de cometer errores, y que es esta la posible causa de la disparidad entre el valor de energía libre superficial asignado a un sólido cuando se usan técnicas distintas.

Palabras clave:

Energía libre superficial, Ángulos de contacto, Thin Layer Wicking, Ascenso capilar

ABSTRACT

Review of the techniques for determining the surface tension of a solid or surface free energy of a solid: Applications in materials in powder and fibrous form.

In this Final Degree Project (TFG), we work in a review of the techniques for determining surface free energy of solids.

The object is to understand your theoretical foundation, providing possible explanations to the uncertainty of the results in your determination.

The surface free energy is a physical-chemical property of solids, which means the same as surface tension. However, the determination of its values, sometimes, depends on the experimental methodology used for its calculation.

The surface free energy is calculated as the sum of a dispersive component (γ^d) and a non-dispersive component (γ^{nd}).

Although in liquids, access to these components is direct, in solids, the calculation are performed indirectly and requires a thorough knowledge of the thermodynamic properties of the material as well as the application of models and experimental procedures that introduce errors in the measurements. This fact justifies the difficult correlation of the results when the techniques used for their determination are different. A bibliographic review of surface free energy data we have made.

We analysed the results obtained by different authors, of different solids and obtained with different techniques. From the analysis, we conclude that the application of the different techniques requires their exhaustive knowledge, that the more laborious the technique, the greater the uncertainty and the possibility of making mistakes, and that this is the possible cause of the disparity between the value of free surface energy assigned to a solid when using different techniques.

Keywords:

Surface Free Energy, Contact Angles, Thin Layer Wicking, Capillary Rise

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

La **tensión superficial** de un líquido se define como la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área y viene a representar el defecto energético o sinergia que aparece en un colectivo atómico o molecular como consecuencia de su limitación espacial, presentando una interfase líquido vacío, líquido aire, líquido-líquido o líquido sólido (Figura 1):

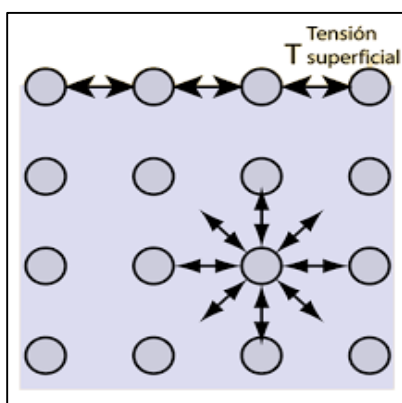


Ilustración 1: Esquema de las interacciones entre moléculas de un líquido en su interior y en la interfase.

La tensión superficial es la manifestación macroscópica de las fuerzas intermoleculares en los líquidos (fuerzas de cohesión) y las fuerzas de adhesión con las moléculas o átomos que conforman la interfase.

La tensión superficial de un líquido (interfase líquido vacío) como la tensión interfacial entre dos líquidos (interfase líquido-líquido) son magnitudes directamente accesibles experimentalmente.

En el caso de sólidos, sin embargo, no es posible medir directamente ni su tensión superficial, ni la tensión interfacial con un líquido, en este caso, la información sobre las características termodinámicas de estas interfases se obtiene indirectamente a través de otras magnitudes que sí podemos medir, como los ángulos de contacto.

La determinación de **energía libre superficial** de un sólido requiere asumir que es una propiedad que no se puede medir de forma directa.

Su conocimiento y su valor está relacionado con las energías de interacción entre las moléculas que lo compone, estas se consideran que son de dos tipos, las eléctricas y las termodinámicas.

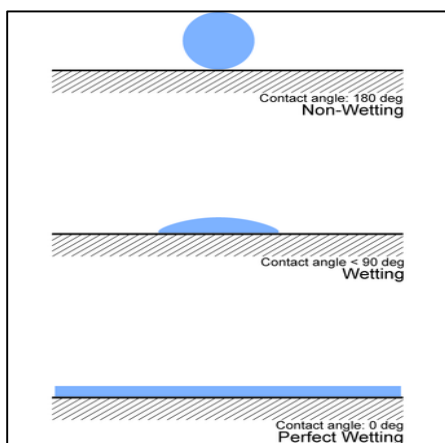


Ilustración 2: Distintos tipos de interacción sólido-líquido en función de la energía libre superficial

Se considera que la energía libre superficial total es la suma de las dos componentes: una dispersiva o Lifshitz van de Waals (LW) y otra no dispersiva cuya evaluación se ha realizado mediante el modelo de Van Oss basado en el carácter ácido base de la superficie y que denominaremos AB.

Existen diferentes técnicas que nos permiten su cálculo y que se aplican dependiendo de la morfología en la cual se presenta el sólido a estudiar.

Las técnicas más aceptadas y en las que se enfoca esta memoria de TFG son: la técnica de ángulos de contacto basada en la ecuación de Young, y las basadas en la ecuación de Washburn, la técnica de penetración de líquidos en capa fina (thin layer Wicking) y la técnica de ascensión capilar.

Las tres técnicas, están sujetas a incertidumbres que justifican la necesidad de hacer un análisis estadístico de los datos, buscando el valor más probable. No obstante, atendiendo a la morfología del material son técnicas bastante fiables y hasta ahora la mejor manera de determinar la energía libre superficial.

1.2. ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL

La **energía libre superficial** debe comprenderse como una propiedad de los **sólidos**, ya que como concepto teórico significa lo mismo que la tensión superficial.

La tensión superficial es una fuerza de cohesión (líquido-líquido), mientras que al hablar de energía libre superficial se define como una fuerza de adhesión (líquido-sólido).

La determinación de la energía libre de superficie de un sólido todavía es un problema incompletamente resuelto. Hay varios enfoques para calcular la energía libre superficial por medio de los ángulos de contacto medidos de líquidos en sólidos.

Los cambios de energía libre superficial acompañan a procesos que ocurren en una superficie sólida. Por lo tanto, el conocimiento sobre estos cambios es muy útil para una mejor comprensión y predicción de sus ocurrencias.

La ecuación de Dupré nos relaciona el trabajo de adhesión entre dos materiales, aunque solo es válida cuando la interacción entre los materiales es de tipo dispersivo (no polar).

Con el objeto de incorporar otras posibles interacciones, Fowkes en 1963, Neuman y Kwok (1999) relacionaron la tensión superficial con los distintos tipos de interacciones y sugirió considerar la tensión superficial como el resultado de términos referidos a las distintos tipos de interacciones, agrupándolas en dos clases: la dispersiva o de Lifshitz-Van der Waals (γ^d) y las no dispersivas o polares, (γ^{nd}).

La hipótesis de Fowkes (1964) fue la primera en indicar que la energía libre superficial total de sólidos o líquidos puede definirse como la suma de dos componentes:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{nd}$$

La componente dispersiva (γ^d) y la no dispersiva (γ^{nd}), sumadas son la energía libre superficial de un sólido o líquido.

Estimación de las energías de interacción de Lifshitz-Van der Waals y Ácido-Base

De la misma manera que la caracterización eléctrica entre las interfases es cuantificable vía experimental, podemos obtener las restantes interacciones interfaciales (Lifshitz-Van der Waals y Acido-Base) a través de una caracterización termodinámica completa de las superficies.

Partiendo para ello del siguiente razonamiento: consideremos el proceso reversible de acercamiento entre dos cilindros de un sólido o líquido, hasta formar una fase continua (ambos cilindros tienen bases de área unidad) tal como se muestra en el Diagrama 1.

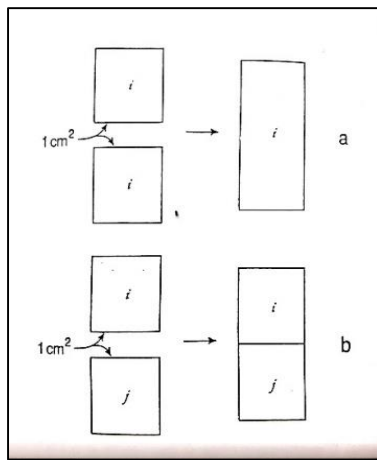


Diagrama 1: a. Diagrama del proceso termodinámico de cohesión. b. Diagrama del proceso de adhesión.

Supondremos que inicialmente las superficies que se destruyen en el proceso, están en el vacío (GOOD, 1993). Llamaremos energía libre de cohesión (ΔG_1^c), a la variación de energía libre que tiene lugar en el proceso y trabajo de cohesión (W_1^c), al opuesto de esta magnitud ; a partir de ella se puede definir la tensión superficial del material 1 (γ_1), como:

$$\Delta G_1^c = -W_1^c = -2\gamma_1$$

Donde el factor 2 obedece a que al unir los dos cilindros desaparecen dos interfases.

Si ahora imaginamos (de nuevo la figura 1) un proceso reversible similar con cilindros de dos materiales distintos, 1 y 2, hablaremos de energía libre de adhesión (ΔG_{12}^A), mientras que su opuesto recibe el nombre de trabajo de adhesión (W_{12}^A) ; en este caso se destruyen las interfases 1-vacío y 2-vacío , pero se crea la 1-2. Definimos entonces la tensión interfacial γ_{12} , mediante: $\Delta G_{12}^A = -W_{12}^A = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2$

Que es conocida como la **ecuación de Dupré** (ADAMSON, 1982).

Supongamos que el proceso consiste en unir dos cilindros como los descritos de materiales 1 y 2 en un medio líquido 3; desaparecerán dos interfases 1-3 y 3-2 creándose en cambio la 1-2, con lo que la ecuación de Dupré se escribirá: $\Delta G_{12}^A = \gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{23}$

Esta variación de la energía libre nos dará una medida de la energía de interacción no electrostática entre los materiales 1 y 2 en el medio 3. Si se trata de dos cilindros idénticos de material 1, entonces : $\Delta G_{131} = -2\gamma_{13}$

Y estaremos en el caso de interacción entre, por ejemplo, partículas idénticas en suspensión en medio líquido.

La tensión interfacial está relacionada con las fuerzas de interacción que las superficies de las fases 1 y 2 se ejercen entre sí (cohesión) o con las de la otra fase (adhesión).

Si encontramos un método de determinación de γ_1 y γ_2 , es decir, si caracterizamos termodinámicamente los materiales implicados o, mejor, sus superficies obtendremos información acerca de las interacciones presentes en la interfase, del mismo modo que el potencial ζ (o las magnitudes relacionadas) nos permiten evaluar las interacciones de naturaleza electrostática.

Ángulos de contacto

Suponiendo un proceso donde una burbuja de aire está sobre una superficie sólida sumergida en agua, si la superficie sólida es suficientemente hidrófoba, la burbuja de aire se pegará en la superficie formando un ángulo. Este ángulo se mide entre la superficie sólida y la burbuja de aire a través de la fase líquida, formando el llamado ángulo de contacto. De la suma de las fuerzas de interacción, se deduce la **ecuación de Young**:

$$\gamma_{LV} \cos \theta_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

γ_{LV} : Tensión superficial del agua γ_{SL} : Tensión interfacial entre sólido y líquido

γ_{SV} : Tensión interfacial entre sólido y vapor

Combinando las ecuaciones de Young y Dupré para el trabajo de adhesión sólido-líquido tenemos la **ecuación de Young-Dupré**: $W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta_{SL})$

La energía libre superficial de un sólido puede determinarse por la medición del ángulo de contacto, pero toda medición es relativa y se refleja en el método empleado.

Van Oss, Good y Chaudhury

Las aportaciones más recientes sobre la interpretación de la energía libre superficial y sus componentes es la realizada por Van Oss, Good y Chaudhury, que se conoce como el modelo de Van Oss que considera la Tensión superficial (γ) como suma de dos contribuciones la dispersiva o de Lifshitz-Van der Waals (γ^d) y la componente ácido-base de Lewis (γ^{AB}), siendo el trabajo de adhesión en una interfase sólido-líquido como:

$$W_{SL} = W_{SL}^d + W_{SL}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + W_{SL}^{AB}$$

Designando la fase sólida (S), la fase líquida (W) y el líquido de hidrocarburo (H) y combinando la ecuación de Young-Dupré y la ecuación anterior se obtiene:

$$\gamma_w - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos \theta_{SW} = 2\sqrt{\gamma_S^d} \left\{ \sqrt{\gamma_W^d} - \sqrt{\gamma_H} \right\} + (W_{SW}^{AB} + W_{SH}^{AB})$$

Si aplicamos líquidos apolares, la componente de trabajo de adhesión de ácido-base en la fase sólido-hidrocarburo es cero ($W_{SH}^{AB} = 0$), luego la ecuación anterior podría reescribirse como:

$$\gamma_w - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos \theta_{SW} = 2\sqrt{\gamma_S^d} \left\{ \sqrt{\gamma_W^d} - \sqrt{\gamma_H} \right\} + W_{SW}^{AB}$$

Conocido como **Modelo de Van Oss-Chaudhury-Good (OCG)** (Van Oss y Al., 1986), determina los valores de las componentes superficiales de la energía libre de los sólidos.

Esta información es útil para caracterizar la superficie sólida por lo que se refiere a la energía libre superficial de sus componentes. Se puede calcular graficando $\gamma_w - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos \theta_{SW}$ frente a $\left\{ \sqrt{\gamma_W^d} - \sqrt{\gamma_H} \right\}$

frente a $\left\{ \sqrt{\gamma_W^d} - \sqrt{\gamma_H} \right\}$

Por tanto la intercepción de la curva resulta W_{SW}^{AB} y la pendiente dará el valor de $2\sqrt{\gamma_S^d}$ (A. Ontiveros, 1997)

Se necesitan los ángulos de contacto de al menos tres líquidos cuyos valores γ^{LW} , γ^+ , γ^- , sean conocidos para determinar γ_S^{LW} , γ_S^+ , γ_S^- .

1.3. ANTECEDENTES Y APLICACIONES

La importancia de la Física de Superficies es algo que pretende recordar este Trabajo de Fin de Grado, un campo de estudio que ha constituido y contribuye a grandes avances en la ciencia de materiales y que tiene múltiples aplicaciones.

La Universidad de Jaén y su Departamento de Física ha contribuido al desarrollo de este campo de la física con dos grupos de investigación dedicados al análisis de estas investigaciones.

La energía libre superficial es una propiedad termodinámica de los materiales que permite interpretar el comportamiento de estos en medio acuoso, y dar explicación a fenómenos diversos con implicaciones ambientales, biológicas y en tecnologías industriales.

Existen múltiples antecedentes en los que se ha determinado la energía libre superficial, con lo que a continuación repasamos algunos antecedentes a esta memoria de TFG:

Comparación entre mediciones de ángulo de contacto directo y Thin Layer Wicking en partículas de hematita cuboide monocara sintética (P. M. Costanzo, 1995)

En este estudio se midieron ángulos de contacto con líquidos apolares y polares en partículas de hematita (Fe_2O_3). Luego se hicieron mediciones con la técnica de Thin Layer Wicking para las mismas partículas de hematita.

Los valores de los ángulos de contacto y Thin Layer Wicking coincidieron con una variación de pocos grados. Por lo tanto, el método de Thin layer Wicking y el enfoque de ángulo de contacto directo parecen igualmente válidos.

Una conclusión interesante es que la fluctuación en las mediciones del ángulo de contacto en superficies hidrofílicas tiende a ser algo más pronunciada que en superficies hidrofóbicas. Sin embargo, incluso en superficies hidrofílicas tales fluctuaciones puede atenuarse aumentando el número de observaciones. En superficies hidrofílicas también es importante hacer lecturas de ángulo de contacto al segundo de haberse depositado la gota.

Comparación de diferentes métodos para medir los ángulos de contacto en coloides del suelo (Jianying Shang et al., 2008)

En este estudio se consideran las cinco técnicas de la medida de ángulos de contacto: ángulo de contacto estático y dinámico, placa de Wilhelmy, Thin Layer Wicking y ascenso capilar. Se emplearon tres líquidos de prueba diferentes (agua, formamida, diiodometano).

Los métodos de gota sésil estática y gota dinámica dieron los ángulos de contacto más consistentes según el autor.

Para películas porosas, los ángulos de contacto disminuyeron con el tiempo. Las diferencias en los ángulos de contacto entre los diferentes métodos fueron grandes y variaron considerablemente.

En conclusión, la comparación entre las técnicas no arrojó datos similares entre sí.

Comparación de las técnicas de medición del ángulo de contacto aplicadas a catalizadores porosos (Emilia Nowak et al., 2012).

Se investigaron los siguientes métodos: el método de ascenso capilar, Thin layer Wicking y ángulo de contacto. Estos se aplicaron sobre partículas comprimidas en gránulos o dispersadas en portaobjetos de vidrio. Los óxidos analizados fueron SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .

Se ha encontrado que los métodos basados en el ascenso capilar no pueden usarse para medir el ángulo de contacto de partículas altamente porosas y esta observación experimental ha sido confirmada por el balance de masa de líquido en el lecho de partículas.

Múltiples mediciones realizadas con agua y parafina indican que solo el método de ángulos de contacto en partículas dispersas en un portaobjetos de vidrio da resultados consistentes.

Aplicación del método de Thin Layer Wicking para determinación de energía libre superficial (Emil Chibowski, 2017)

Se plantea una revisión de la técnica de Thin layer Wicking, repasando los fundamentos teóricos del método, así como algunas pautas prácticas.

Se concluye que la técnica es útil para la determinación de la energía libre superficial y sus componentes para sólidos en polvo.

Cabe mencionar que, en general, la determinación de un sólido la energía libre superficial todavía es un problema que no está completamente resuelto y los resultados obtenidos pueden ser discutibles o incluso controvertidos.

La técnica de ángulos de contacto es generalmente útil, pero cuando tratamos materiales en polvo o fibrosos, resulta particularmente útil la técnica de Thin Layer Wicking, siendo ampliamente utilizada en, por ejemplo, productos farmacéuticos, cosméticos y pintura, donde la humectabilidad de partículas sólidas tiene una importancia crucial.

En tales sistemas, la aplicación de esta técnica parece ser la única que dé resultados razonables, aunque requiere mucho tiempo experimental.

En algunos rangos, el grosor de la capa depositada y el tipo de sólido sobre el que se deposita no tienen ningún efecto sobre los valores de la Energía libre superficial.

Si resulta problemático obtener una capa delgada uniformemente distribuida es conveniente usar la técnica de ascenso capilar.

Por otra parte, también se puede aplicar a una tira de tela (material fibroso) o incluso de un montón de hilos retorcidos.

Finalmente, también debe mencionarse que experimentando el tiempo de equilibrio del líquido de la sonda con la fina capa depositada sobre un soporte sólido es de gran ayuda y el tiempo de equilibrio depende de la volatilidad del líquido y la temperatura experimental.

Continuando con ejemplos de aplicaciones en las que se demuestra el interés de determinar la energía libre superficial podemos exponer los artículos bibliográficos anteriores a esta memoria, que se usarán también como análisis de resultados.

Efecto de los metales pesados sobre la energía libre de superficie y potencial zeta del vidrio volcánico: implicaciones en la adhesión y el crecimiento de microorganismos (A. Ontiveros, 2016)

En este artículo se estudian las propiedades superficiales del material eruptivo de la Isla Decepción (Islas Shetland del Sur, Antártida). La técnica empleada para determinar la energía libre superficial fue ángulos de contacto

La energía libre de superficie y potencial zeta se analizaron en obsidiana y piedras pómez sumergidas en diferentes electrolitos (NaCl , BaCl_2 , AlCl_3 , VCl_2 , PbCl_2 , CdCl_2 , FeCl_3 y CrCl_3). Los resultados muestran que la obsidiana tiene un carácter monopolar.

El valor del componente donador de electrones de obsidiana aumentó en presencia de metales pesados, alcanzando $61,0 \text{ mJ} / \text{m}^2$ en el caso de CrCl_3 . Esto significa que los metales pesados transforman la superficie de la obsidiana en un material hidrófilo en casi todos los casos, excepto en el caso del FeCl_3 , que hace que la superficie de la obsidiana sea hidrófoba.

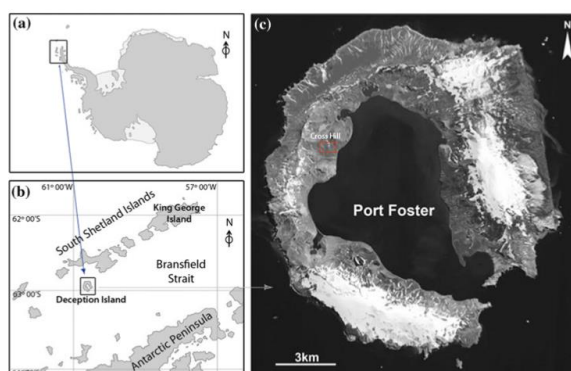


Ilustración 3: Location of Deception Island. a Antarctic peninsula, b South Shetland Islands. Specially Protected Area No. 140, c Orthophotomap ([http:// lagc.uca.es/web_lagc/orto.jpg](http://lagc.uca.es/web_lagc/orto.jpg))

El proceso de microorganismos en una superficie de roca es un fenómeno interfacial, y el tipo de electrolito determina las propiedades de la interfaz de obsidiana en medios acuosos.

Por lo tanto, una variación del contenido de electrolitos y concentración del agua en el área antártica puede causar serios disturbios de microorganismos autóctonos.

Efectos como el hielo derretirse en un contexto a gran escala (cambio climático) afectar la fuerza iónica del ambiente costero (reducción de la concentración de sal) y, por lo tanto, del potencial Zeta y la energía libre superficial de las rocas costeras también cambiaría.

Efecto del Ácido tánico (orgánico) sobre tela de algodón (A. Ontiveros-Ortega et al., 1998)

El efecto del ácido tánico sobre la energía libre superficial de la tela de algodón teñida con un tinte catiónico, se estudió mediante la técnica de Thin Layer Wicking.

El potencial Zeta de la superficie del algodón es negativo. Su valor negativo disminuye al aumentar la concentración de ácido tánico. Esto puede atribuirse a la adsorción de iones H^+ en la superficie de la tela. Parece que también los iones de Cl^- se adsorben específicamente en la superficie.

La adsorción de ácido tánico en la superficie del algodón probablemente se produce a través de la interacción electrostática, así como a través de enlaces de hidrógeno formados entre los grupos terminales carboxilo de celulosa y los grupos hidroxilo fenólicos del ácido tánico.

De esta manera, la superficie adquiere más grupos polares y todavía está cargada negativamente. Permite que el colorante catiónico, Rodamina B sea adsorbido en la superficie por interacciones electrostáticas y ácido-base de Lewis.

El ácido tánico adsorbido y / o la rodamina B afectan las interacciones de energía libre tanto del apolar Lifshitz-van der Waals como del donante de electrones polares dentro del rango de aprox. 13 mJ / m^2 .

Los cambios pueden explicarse teniendo en cuenta las partes apolares de las moléculas adsorbidas y los diferentes grupos polares (grupos terminales de algodón carboxilo, grupos hidroxilo fenólicos de ácido tánico y grupos amina y carboxilo de rodamina) presentes en la superficie del algodón, así como sus interacciones mutuas.

Efecto del cloruro de N-cetilpiridinio en la Energía libre superficial de tela Leacril (M. Espinosa-Jimenez, 1996)

En este trabajo se ha estudió el comportamiento de la energía libre superficial de los tejidos Leacril, tanto sin tratar como tratados con cloruro de N-cetilpiridinio en diferentes concentraciones. Como se explica en la memoria más adelante, la técnica que se consideró fue Thin Layer Wicking.

Los resultados obtenidos muestran que Thin layer Wicking es una técnica muy útil para caracterizar tanto los componentes Lifshitz-van der Waals como los componentes ácido-base de la energía libre de la superficie de los tejidos Leacril en el proceso de absorción de cloruro de N-cetilpiridinio.

El componente donador de electrones de la energía libre de superficie, γ_s^- , es alto (60.5 mJ / m^2) probablemente debido a la presencia de grupos terminales de sulfonato y sulfato,

donantes de electrones, en leacril no tratado. Este hecho confiere un fuerte carácter hidrofílico a la superficie de la tela leacril.

Caracterización de hidrofobicidad de partículas de MoS₂ recubiertas con Al₂O₃ mediante el uso de método de ángulos de contacto y Thin Layer Wicking (Ping Liu, 2015)

Este artículo es una interesante aplicación química de las técnicas de determinación de energía libre superficial para caracterizar la hidrofobicidad de materiales.

Las partículas de Al₂O₃ recubiertas de MoS₂ se preparan usando un proceso de nucleación heterogéneo. La capa de recubrimiento muestra una superficie rugosa y una estructura amorfa. Para las partículas sin recubrimiento, los ángulos de contacto determinados por dos métodos muestran una gran consistencia, mientras que, para las partículas recubiertas, los ángulos de contacto determinados por Thin Layer Wicking son ligeramente más altos que los determinados por ángulos de contacto.

La disminución del ángulo de contacto con el agua indica una hidrofilia mejorada para las partículas recubiertas. Esta disminución depende más fuertemente de una disminución significativa de una nueva relación de los parámetros de la energía libre superficial.

Cargas negativas de la superficie de las células cancerosas por nanopuebas multifuncionales (Bingdi Chen, Wenjun Le et al., 2016)

Este artículo enfoca el estudio de las células cancerosas en relación a las cargas negativas de la superficie de las células, lo cual es en definitiva una propiedad superficial, por lo que podría considerarse una observación de la energía libre superficial.

A pesar de los esfuerzos de décadas, no ha habido ha habido algún consenso teórico o aplicación clínica basado en las propiedades eléctricas de las células cancerosas. Este estudio ha proporcionado, por primera vez, evidencia de un patrón eléctrico único de células cancerosas superficies de hasta 22 tipos diferentes de cáncer células en comparación con las células normales primarias. Los granulocitos humanos supuestamente tenían la carga negativa superficies mientras que los datos de este estudio claramente indicar sus superficies cargadas positivas.

Todos los movimientos de iones a través del plasma en las membranas causan cambios significativos de carga en superficie. Las células cancerosas son bien conocidas por

secretar una gran cantidad de aniones de lactato a través de las membranas plasmáticas como un sello distintivo.

El estudio reveló que este sello distintivo puede haber llevado a una generación de cargas negativas en las superficies de las células cancerosas sin glucólisis elevada, las superficies normales las células permanecen neutras en carga o ligeramente positivas.

Esta propiedad biofísica permitiría identificar las células cancerosas y capturarlas, usando un método basado en nanotecnología sin tener que usar cualquier marcador molecular específico.

Esta tecnología podría también se utiliza para estudiar la propiedad eléctrica de todas las células, como las neuronas y otras células excitables.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. OBJETIVOS

El objetivo de esta memoria de TFG es la revisión de las técnicas comúnmente usadas para determinar la energía superficial, para ello se hace un estudio del fundamento teórico de la medida de ángulos de contacto, y de las técnicas Thin Layer Wicking y ascenso capilar.

El resultado de muchos otros estudios anteriores ya concluye que los resultados experimentales de las técnicas varían para un mismo material en función de la técnica empleada. Esto nos lleva a pensar que el desarrollo experimental y las condiciones del material influyen de manera importante.

No obstante, es interesante recopilar el fundamento y el proceso experimental de las técnicas para dar con posibles explicaciones a la incertidumbre de estas.

Este proyecto se enfoca en un estudio bibliográfico de resultados experimentales de autores debidamente referenciados, que emplean las 3 técnicas que se revisan.

Pretendemos obtener de la discusión de los resultados una conclusión que nos permita defender el empleo de estas técnicas de determinación de energía libre superficial.

En un principio se propuso este TFG de carácter experimental, pero debido a la situación por el COVID-19, se planteó un enfoque teórico. Aunque los datos referenciados no son proporcionados por el autor, el objetivo de la revisión de las técnicas sigue siendo inalterado.

2.2. PLAN DE TRABAJO

Tras la decisión de modificar este TFG experimental a una modalidad de estudio bibliográfico debido al COVID-19, este documento no expondrá un plan de trabajo experimental con el tiempo dedicado en el laboratorio.

En consecuencia, se elimina el plan de trabajo con las aportaciones experimentales y el diario de laboratorio. El trabajo se ve modificado, aunque, se realiza un planteamiento de trabajo telemático que nos permite una revisión de las técnicas de determinación de energía libre superficial.

En los siguientes capítulos se muestra el fundamento teórico de las técnicas y el desarrollo experimental, aunque no se nos permite comprobar en el laboratorio, se revisará en base a los conocimientos de otros autores para aportar una referencia en posteriores estudios de la energía libre superficial.

También se aportan datos bibliográficos debidamente referenciados, y un enfoque, reuniendo y aportando explicaciones a la incertidumbre de los resultados.

El plan de trabajo telemático genera la posibilidad de dar un enfoque teórico a la revisión, lo cual se invierte en revisar aplicaciones de las técnicas de energía libre superficial para varios materiales.

Continuando con el interés del trabajo se estudiarán tanto materiales de morfología en polvo, como materiales fibrosos.

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y TÉCNICAS

3.1. MATERIALES POLVO Y FIBROSOS

La determinación de la energía libre superficial es una propiedad que permite caracterizar una amplia variedad de materiales. La morfología de estos materiales es un factor importante ya que determina el desarrollo experimental de las técnicas utilizadas para su obtención.

La homogeneidad del material es una cuestión que se debe tener en cuenta, además es de vital importancia evitar contaminación superficial de las muestras, pues ello afectaría a la veracidad de los resultados.

La técnica de ángulos de contacto es interesante cuando nos encontramos materiales compactos, los cuales pueden seccionarse en busca de una cara horizontal donde aplicar las medidas. En ese caso no es necesario un pretratamiento de la superficie del sólido.

La referencia bibliográfica de material compacto, de morfología mineral es la determinación de energía libre superficial de obsidiana de la Isla de Decepción. Este mineral contiene impurezas propias de la naturaleza de donde se extrae, como restos vegetales entre otras.

De modo que es muy interesante seccionar la obsidiana para aplicar la medida de ángulo de contacto sobre una capa interna creada por el corte.

Materiales en Polvo

En materiales en forma de **polvo** o que tienden a deshacerse en polvo, la técnica más utilizada es la de ángulos de contacto, para su aplicación podemos valorar dos opciones.

La primera opción es transformar la muestra mediante una prensa hidráulica en una pastilla, sobre la cual se pueden hacer las medidas de ángulos de contacto.

La segunda opción es fabricar una suspensión de la muestra en polvo sobre agua o en su caso sobre una disolución electrolítica si lo que se pretende es ver el efecto de un determinado catión sobre la muestra, y depositándola sobre una superficie plana y

precediendo a su posterior secado, el resultado final debe ser una fina capa del sólido problema, lisa y homogénea sobre la que se depositaran las gotas. Esta opción es muy recomendable para materiales de los que no se dispone gran cantidad, por su dificultad al obtenerlo o por su coste.

Las referencias bibliográficas de datos sobre materiales en forma de polvo son los datos de vidrio de laboratorio, que se tritura con mortero de ágata para después compactar el polvo en una pastilla. Aunque otra opción es lavar el vidrio evitando jabones tensioactivos y aplicar la medida directamente sobre el material.

En el caso del estudio de ángulos de contacto sobre superficies obtenidas por deposición a partir de una suspensión analizado datos de óxido de grafeno.

Materiales Fibrosos

Las técnicas de Thin Layer Wicking y Ascenso capilar, las cuales dependen de la “mojabilidad” del material son más interesantes cuando realizamos ensayos de determinación en materiales **fibrosos o de alta porosidad**.

Los materiales de morfología fibrosa permiten la ascensión de fluidos gracias a su tamaño de poro y su estructura homogénea.

La técnica de Thin Layer Wicking es aceptable para determinar energía libre superficial en materiales polvo. El procedimiento experimental consiste en realizar una suspensión de polvo que se deja solidificar hasta obtener una lámina porosa “humedecible”.

No obstante, es más eficiente en materiales con estructuras de fibras como pueden ser materiales textiles, tanto fibras textiles naturales como artificiales.

Las referencias bibliográficas de datos sobre materiales en forma fibrosa son, coincidiendo con la recomendación, de medidas sobre un material textil, el leacril.

También se estudian referencias bibliográficas de datos de la aplicación de la técnica de ascenso capilar sobre cenizas volcánicas.

A pesar de analizar materiales en teoría morfológicamente adecuados para las técnicas, hemos analizado los resultados con el objeto de evaluar sensibilidad y su incertidumbre comparando los obtenidos por varios autores.

3.2. TÉCNICAS DE DETERMINACIÓN DE ENERGÍA SUPERFICIAL

3.2.1. ÁNGULOS DE CONTACTO

Fundamento Teórico

La medida de ángulos de contacto se usa para caracterizar materiales en función de su humectabilidad, es decir, su grado de adherencia al humedecerse. La superficie de la gota depende de la acción de las fuerzas que intervienen en la línea de contacto sobre la superficie del sólido, en la que se encuentran las tres fases; sólido-líquido, líquido-gas y sólido-gas.

En 1805 el científico Thomas Young publica su artículo sobre ángulos de contacto.

Las fuerzas que actúan en este punto son tensiones superficiales que se relacionan según la **ecuación de Young**: $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta$

Donde γ son las tensiones superficiales entre cada una de las tres interfases (sólido, líquido, gas) y θ es el ángulo de contacto con la superficie o ángulo de Young.

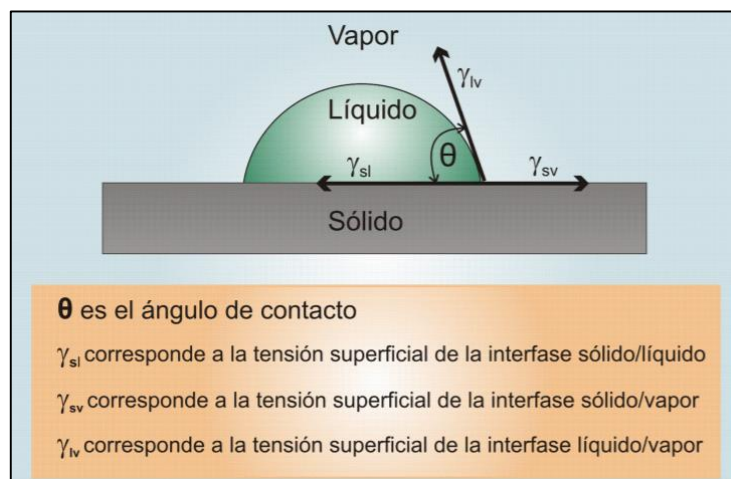


Ilustración 4: ángulo de contacto y tensiones superficiales

La estabilidad de la gota se debe a que existe un equilibrio entre las tensiones en la interfase sólido-gas y la suma de las tensiones sólido líquido y la componente horizontal de la líquido-vapor.

Una superficie en la cual la gota forma un ángulo de contacto mayor que 90° , es una superficie hidrofóbica. Esta condición implica que la mojabilidad, adhesividad y la energía superficial del sólido son bajas. En cambio, si la superficie es hidrofílica, se observará un ángulo de contacto menor a 90° y tanto la mojabilidad, adhesividad como la energía superficial del sólido serán altas.

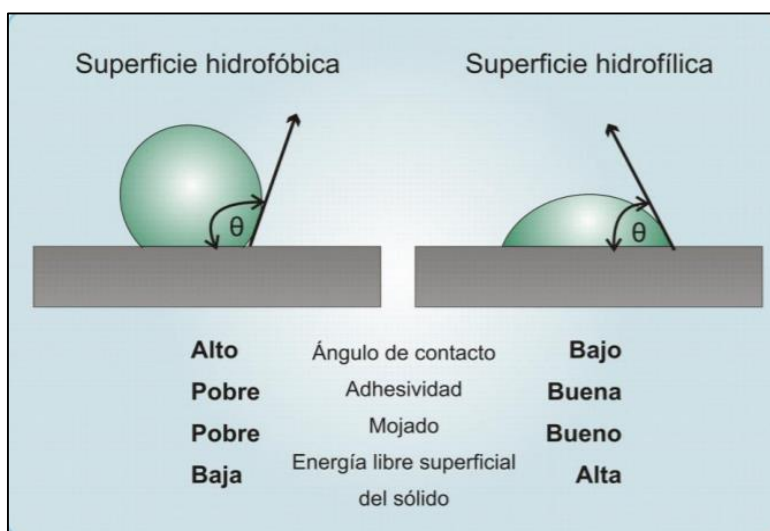


Ilustración 5: Esquema representando el ángulo formado entre la interfaz sólido/líquido y la interfaz líquido/vapor

La ecuación de Young indica que cuando se extiende un líquido en una superficie, es invariante en presencia de gravedad y sólo es válida para superficies ideales (lisas, homogéneas, no porosas, rígidas y químicamente inertes). Por tanto, el ángulo de contacto θ sólo depende de las propiedades físico-químicas de las tres fases.

En 1878, el físico Gibbs modifica la ecuación Young teniendo en cuenta el tamaño de las interfases, es decir, teniendo en cuenta el efecto de una interfase sobre las otras dos (efecto químico), y estudiando cómo afecta al ángulo de contacto con la superficie de las gotas pequeñas ($<1\mu\text{l}$).

Según Gibbs, las gotas de agua pequeñas adoptan una forma esférica y la interfase líquido-gas se encuentra con la superficie sólida formando un ángulo θ_i o “ángulo intrínseco” en la **ecuación de Young generalizada**: $\cos \theta_i = \cos \theta \gamma - K_G \frac{\sigma_{SL}}{\sigma_L}$

Donde σ es la energía en la interfase, γ las tensiones superficiales, K_G es el término que introduce la dependencia con el tamaño de la gota y θ_i el ángulo intrínseco.

La **ecuación de Dupré**: $\Delta G_{12}^A = -W_{12}^A = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2$,

que nos da la energía libre superficial entre dos materiales diferentes, aunque confirmada ampliamente por la experiencia, solo es válida cuando la interacción existente entre un material 1 y un material 2 del primero consigo mismo es de tipo dispersivo (no polar). Esto representa una restricción importante, puesto que tenemos que estimar la interacción interfacial completa, y no solo su **componente dispersiva**, utilizando parámetros individuales de fase en contacto.

En 1963, relacionó la tensión superficial con los distintos tipos de interacciones intermoleculares que tienen lugar en la interfase. Sugirió la descomposición de esta magnitud en varias componentes, cada una de las cuales se correspondía a un tipo de interacción molecular: $\gamma_i = \sum_j \gamma_i^j$

Donde el superíndice j se refiere a los distintos tipos de interacciones: dispersión London, dipolo-dipolo inducido y a todo un conjunto de interacciones que no presentan el mismo carácter que las anteriores, tales como puentes de hidrógeno, enlaces π o enlace metálico.

La necesidad de evaluar la contribución a la tensión superficial de estas interacciones **no dispersivas**, llevó a definir γ^n de la tensión superficial, que reuniría estas contribuciones, llamadas de no-dispersión por unos, y polares en otros.

Podría escribirse que: $\gamma^n = \gamma - \gamma^d$

, donde en γ^d se incluyen las contribuciones de carácter dispersivo. De la misma forma para el trabajo de adhesión tendremos: $W_A^n = W_A - W_A^d$

Basándose en la ecuación : $\gamma^n = \gamma - \gamma^d$, OWENS Y WENDT (1969), KAELBE (1970), KAELBE y UY (1970), KAELVE Y CIRLIN (1971) Y WU (1970, 1971, 1973, 1978) propusieron sucesivamente tres modelos, en los que se expresaba la tensión interfacial γ_{12} , en función de las tensiones superficiales de las fases individuales, de sus componentes de dispersión y de no-dispersión, γ^d y γ^n .

Estos tres modelos se pueden considerar como una extensión del de Fowkes. En ellos se expresan la componente no-dispersiva del trabajo de adhesión W_A^n , en función de las

componentes de no-dispersión de las tensiones superficiales de las dos fases, utilizando para ello medidas geométricas o armónicas.

Sin embargo, Fowkes nunca expresó los términos de no-dispersión del trabajo de adhesión como función de las componentes de la tensión superficial de las fases de contacto. Por el contrario, siempre mantuvo que tal expresión era imposible, por no ser aditivas dichas interacciones. A pesar de ello, todas las propuestas mencionadas se han utilizado ampliamente durante los últimos veinte años. Las objeciones y críticas no fueron justificadas teóricamente hasta 1990 (FOWKES).

Good y Girifalco, que consideraban errónea la descomposición antedicha de la tensión superficial, presentaron otro modelo alternativo (GIRIFALDO Y GOOD, 1957).

El punto de partida consiste en relacionar la **energía libre de adhesión** de dos sustancias inmiscibles 1 y 2 ($\Delta G_{A,1\,2}$), con la media geométrica de las energías libres de cohesión de cada una de ellas: $\Delta G_{A,1\,2} = \sqrt{\Delta G_{C,1} \Delta G_{C,2}} = 2\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}$, ya que la tensión superficial de una fase i se define también como la mitad del cambio de energía libre de cohesión del material en el vacío (GOOD, 1967):

$$\Delta G_{C,i} = -2\gamma_i$$

Esto permite predecir la tensión superficial a partir de las tensiones superficiales individuales.

Al ensayar esta ecuación se comprobó que las predicciones eran adecuadas cuando las parejas de líquidos eran ambos, o bien muy polares o completamente no-polares, es decir, cuando las fuerzas intermoleculares de cada fase fuesen del mismo tipo.

Siguieron revisándose los modelos propuestos e intentando definir un modelo más acertado hasta llegar al que hasta hoy se trabaja.

Modelo de Van Oss, Good y Chaudhury

Las aportaciones más recientes sobre la interpretación de la tensión superficial y sus componentes se deben a Van Oss y Good (VAN OSS 1986; 1987; 1988; 1993 y 1994) y a Fowkes (1990).

Ambos tratamientos tienen en común que contemplan dos clases de interacciones en el estado condensado: las de Van der Waals y las interacciones ácido-base de Lewis, o interacciones electrón-receptor/electrón-donante.

La principal aportación de ambos grupos consiste en la interpretación de lo que hasta entonces se vería llamando componente “polar” de las interacciones interfaciales, así como en la propuesta de procedimientos experimentales para estimar los parámetros que caracterizan dicha interacción.

La componente LW de la tensión interfacial γ_{12}^{LW} puede expresarse mediante la regla de

$$\text{Good-Girifalco: } \gamma_{12}^{LW} = \left[\sqrt{\gamma_1^{LW} - \gamma_2^{LW}} \right]^2 = \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2 \sqrt{\gamma_1^{LW} - \gamma_2^{LW}}$$

Donde γ_1^{LW} y γ_2^{LW} son dos componentes **Lifshitz-Van der Waals** de las tensiones superficiales de las fases 1 y 2, respectivamente.

Aunque las interacciones entre las sustancias apolares pueden ser exclusivamente de tipo LW, no ocurre así en el caso de sustancias polares, que tienen siempre partes polares y apolares.

Así, para dos sustancias polares 1 y 2, la energía libre superficial se puede expresar como:

$$\Delta G_{A,1,2}^{TOTAL} = \Delta G_{A,1,2}^{LW} + \Delta G_{A,1,2}^{AB}, \text{ considerando la tensión superficial: } \gamma^{TOTAL} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

La principal contribución del modelo de Van Oss consiste en expresar la componente ácido-base AB de $\Delta G_{A,1,2}^{TOTAL}$, como función de dos parámetros γ^+ y γ^- , característicos, respectivamente, de la capacidad de cada sustancia para ser receptora de electrones (ácido de Lewis) o donante de electrones (base de Lewis).

Ambas contribuciones son intrínsecamente asimétricas y, por tanto, no aditivas. En la mayoría de los casos $\gamma^+ \neq \gamma^-$

La ecuación base del modelo de Van Oss se expresa como:

$$\gamma_{12}^{TOTAL} = \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_1^+\gamma_1^-} + 2\sqrt{\gamma_2^+\gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^+\gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^-\gamma_2^+}$$

La relación entre el ángulo de contacto θ y las componentes de la energía libre superficial LW y AB de un sólido (subíndice 1) y la tensión superficial de un líquido (subíndice 3)

pueden ser expresadas como: $2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_{Li}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_1^+\gamma_{Li}^-} + 2\sqrt{\gamma_1^-\gamma_{Li}^+} = \gamma_{Li}(1 + \cos\theta)$

donde γ_{Li} es la tensión superficial del líquido i que forma un ángulo de contacto θ sobre el sólido, γ_{Li}^{LW} , γ_{Li}^+ , γ_{Li}^- son las componentes de la tensión superficial de los líquidos.

Mediante medidas de ángulos de contacto de tres líquidos de componentes de su tensión superficial conocidas sobre un sólido, obtenemos tres ecuaciones de ángulos-tensión superficial, con tres incógnitas y resolviendo el sistema tendríamos las tres variables desconocidas que son, γ_1^{LW} , γ_1^+ and γ_1^- o, dicho de otro modo, las componentes de la energía libre superficial del solido problema.

Tabla 1: Parámetros de la tensión superficial (mJ/m²) de los líquidos utilizados en los experimentos de medida de ángulo de contacto y thin layer Wicking (VAN OSS, 1994).

LÍQUIDO	γ	γ^{LW}	γ^+	γ^-
Diiodometano	50,8	50,8	0	0
n-Decano	23,8	23,8	0	0
Formamida	58,0	39,0	2,28	39,6
Agua	72,8	21,8	25,7	25,5

En artículos o investigaciones revisadas bibliográficamente se pueden contemplar otros líquidos e incluso emplearse más de tres ensayos, aunque este procedimiento es considerablemente el más acertado, siendo los datos de las componentes conocidas obtenidas por el propio Van Oss.

Procedimiento experimental

Para la medida del ángulo de contacto hemos dispuesto el material de la forma que presente una superficie lisa, espejada de tal forma que la gota de los líquidos depositados sobre esta, sea estable durante el tiempo de medida.

La obtención de esta superficie no está exenta de problemas, usualmente se utiliza una prensa hidráulica que suministra hasta 14 toneladas por centímetro cúbico. Dependiendo de las muestras, la presión y el tiempo de prensado son determinantes para obtener una superficie del material objeto de estudio óptima.

La temperatura de trabajo fue la temperatura ambiente de 22-23°C. La temperatura es una causa de posibles errores en las medias es el control de temperatura, las componentes de los líquidos utilizados en los cálculos son para 20°C.

El goniómetro es el equipo que hemos empleado para determinar la medida del ángulo de contacto. La habilidad con el instrumento puede generar errores que se corrigen con la reiteración de ensayos y la práctica.

Se realizan medidas de ángulo de contacto con líquidos polares y apolares con las componentes de la tensión superficial conocidas.



Ilustración 5: Ensayo de medidas de ángulos de contacto



Ilustración 6: Observación a través del sistema óptico ángulo de contacto gota de agua

3.2.2. THIN LAYER WICKING

Fundamento teórico

Penetración en capa fina o thin layer Wicking se emplea para las determinaciones de energía libre de superficie sólida, y se basa en tiempo de penetración de líquidos a través de sólidos porosos.

Esta técnica es de las más utilizadas para la determinación de energía libre de superficie sólida, y fue propuesta por Van Oss et al., y luego desarrollada por Chibowski y Holysz. Aunque no es tan empleada como ángulos de contacto, resulta muy útil cuando no se dispone de superficies sólidas bien definidas, sino de sólidos en polvo o muy porosos.

Para calcular los componentes de energía libre de superficie sólida, se utiliza una forma apropiada de la ecuación de Washburn, que relaciona la velocidad de absorción del líquido y los cambios de energía libre que ocurren durante el proceso.

Ecuación de Washburn para un capilar horizontal: $x^2 = (rt/2\eta)\gamma_{lv}$

Donde x representa la distancia penetrada (cm), r es el radio capilar (cm), η es la viscosidad del líquido (P), t es el tiempo necesario para que penetre la distancia x , y γ_{lv} es la tensión superficial (mN /m) del líquido.

Esta ecuación describe el proceso correctamente, solo en el caso de que un líquido humedezca completamente la superficie sólida (ángulo de contacto $\theta = 0$), y cuando se forma una película dúplex del líquido en la superficie, o se forma muy por delante del frente penetrante del líquido.

Sin embargo, si no hay una película dúplex por delante del frente de penetración, o si el líquido absorbente forma un ángulo de contacto definido, entonces la ecuación de Washburn no describe la función $x^2 = f(t)$, porque se producen cambios adicionales de la energía libre que acompaña al proceso de penetración.

También debe enfatizarse que, como lo demostraron Van Remoortere y Joos, la ecuación de Washburn descuida la disipación viscosa en la línea de contacto y considera solo la disipación en el capilar.

Dicha aproximación es válida para capilares suficientemente estrechos, como representa la técnica de thin porous layer (delgada capa porosa).

Existen otras formas de la ecuación para describir el proceso de absorción y utilizar los resultados experimentales para las determinaciones de componentes de energía libre de superficie sólida. Estos se basaron parcialmente en las derivaciones de Good.

A una temperatura y presión constantes, para un conjunto de placas para las cuales se determina experimentalmente un parámetro R constante, las distancias penetradas al cuadrado x^2 , deberían ser una función lineal del tiempo t , con una pendiente determinada por ΔG .

El problema consiste en evaluar el valor de ΔG y relacionarlo con las componentes de las tensiones superficiales del sólido y el líquido. Para ello se pueden distinguir 4 tipos de sistemas diferentes, que corresponden a otras tantas situaciones experimentales:

Sistema tipo (i): En estos el líquido utilizado moja completamente al sólido ($\gamma_1 \leq \gamma_s$) y además existe una “capa duplex” sobre él, entendiendo por tal una lámina de líquido que separa completamente la fase sólida del vapor en contacto con ella.

En este caso el valor de ΔG para el proceso coincide con γ_1 , con lo que la ecuación de Washburn se aplica como : $x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_1$

Esta ecuación no es útil para determinar las características energéticas superficiales del sólido, ya que la velocidad de penetración tan solo depende de la viscosidad del líquido y de la porosidad de la capa fina sólida.

En la práctica, sin embargo, es de utilidad para **determinar el valor del parámetro R** . Para ello, se emplean líquidos de baja tensión superficial, inferior a la tensión superficial del sólido.

Los mejores resultados se obtienen con n-alcenos, que interaccionan con la fase la fase sólida únicamente por fuerzas de dispersión. Para la formación de la "capa duplex", la placa porosa se expone al vapor saturado del alcano durante el período de tiempo suficiente para que el proceso de adsorción alcance un estado de equilibrio y se forme una lámina de líquido (hablaremos de "precontacto" con el vapor).

Calculando la pendiente de la recta x^2-t en experimentos paralelos con distintas placas, y aplicando la ecuación de Washburn modificada se puede obtener R si se conoce la tensión superficial del n-alceno.

Sistemas tipo (ii): El mismo líquido antes utilizado (moja completamente), penetra la placa porosa, pero ahora ésta no ha estado en contacto previo con el vapor.

En este proceso, existe una sustitución de una interfase SG por otra SL, más una fase líquida, que se acompaña de una disminución total de energía libre superficial igual a:

$$\Delta G_{(ii)} = W_a - W_c = 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_1^{LW}} - 2\gamma_1$$

Donde W_a y W_c son los correspondientes trabajos de adhesión líquido-sólido y de cohesión líquido-líquido. De donde se obtiene: $x^2 = \frac{Rt}{2\eta} (W_a - W_c)$

Teniendo en cuenta que: $W_a = -\Delta G_{a,13}$; $W_c = -\Delta G_c = 2\gamma_1$

Para n-alcenos: $\gamma_1^+ = \gamma_1^- = 0$

Si determinamos la pendiente de la recta x^2-t en este caso, con la ayuda de las 2 ecuaciones anteriores, **obtendremos γ_s^{LW}** , conocidos γ_1^{LW} y γ_1 del n-alceno.

Sistema tipo (iii): El líquido utilizado en el experimento moja parcialmente al sólido, de forma que una gota depositada sobre una superficie lisa y uniforme del mismo formaría un cierto ángulo de contacto estático (de equilibrio).

Sin embargo, el sistema que consideramos ahora es una placa de material pulverizado y se ha dejado previamente en contacto con vapor del líquido, hasta formar, por adsorción, una lámina de líquido sobre ella (capa dúplex).

En este experimento, el líquido forma al avanzar un ángulo de contacto dinámico sobre la superficie recubierta con la película adsorbida, que llamaremos "de retroceso" (θ_r), (distinto del ángulo de contacto de equilibrio, para el que es válida la ecuación de Young).

Esta película reduce la energía libre superficial del sólido, como ocurría en el caso (i), de tal modo que se puede demostrar que: $x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_1 \cos \theta_r = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G_{(iii)}$

Donde podemos calcular $\Delta G_{(iii)}$ a partir de la pendiente de la recta x^2 -t en este experimento.

Sistemas tipo (iv): En este experimento, la superficie del sólido que constituye la placa porosa no se ha sometido al precontacto con el vapor del líquido, como en (iii).

El líquido moja solo parcialmente al sólido (el mismo líquido utilizado en (iii)).

En estas condiciones de trabajo, aparece un menisco cóncavo en el capilar cuando se alcanza el estado estacionario. En este caso, el líquido penetra la capa porosa formando un ángulo de contacto aparente, dinámico, llamado ahora “de avance” (θ_a), distinto de θ_r .

Este ángulo de contacto es el resultado del avance energético en el proceso de esparcimiento del líquido sobre las paredes de los capilares. En este caso se obtiene la ecuación: $x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_1 \cos \theta_a$

Teniendo en cuenta que: $\gamma_1 (\cos \theta_a - \cos \theta_r) = W_a - W_c$ y la ecuación anterior (introduciéndola en la anterior), se obtiene la ecuación que describe el proceso para los sistemas tipo (iv): $x^2 = \frac{Rt}{2\eta} (\gamma_1 \cos \theta_a + W_a - W_c) = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G_{(iv)}$

Finalmente tenemos para los sistemas tipo (iii) y tipo (iv) que:

$$\Delta G_{(iv)} - \Delta G_{(iii)} = W_a - W_c = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_1^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_1^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_1^+} - 2\gamma_1$$

Para estos dos últimos tipos de sistemas se utilizan dos líquidos polares, como el agua y formamida. Conocidas las componentes de la tensión superficial de estos líquidos se puede escribir un sistema de dos ecuaciones para **hallar** γ_s^+ y γ_s^- .

Procedimiento experimental

El método experimental consiste en la penetración de un líquido a través de una fina capa porosa del sólido. Dicha capa se obtiene por deposición y posterior secado, sobre una lámina de vidrio, de una suspensión acuosa concentrada del sólido. La fase sólida así obtenida presenta un cierto grado de porosidad que permite la penetración posterior del líquido ensayado, siendo la velocidad de dicha penetración función del efecto capilar y de la naturaleza de las interacciones sólido-líquido.

A continuación, explicamos el procedimiento experimental que hemos seguido en el laboratorio.

Se deposita sobre un portamuestras 2ml de suspensión. Las placas así obtenidas se dejan secar a temperatura ambiente 24 horas. Seguidamente se secan en estufa de 110° C durante 1 hora, y después se guardan en un desecador de CaCl₂ o bien se ponen en contacto durante cierto tiempo (3 horas para el n-decano, 8 horas para el agua y 12 horas para la formamida) con el vapor del líquido.

Una vez preparadas las placas con la capa depositada, se mide el tiempo necesario para que cada uno de los tres líquidos citados penetre hasta una distancia dada.

A partir de la determinación de las pendientes de las rectas x^2-t , se calculan los componentes de la tensión superficial del material ensayado.

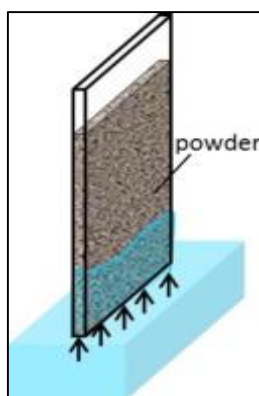


Ilustración 6: Thin Layer Wicking

Se utiliza un líquido apolar, n-decano para la determinación del radio de poro y LW, y dos polares, agua y formamida para las componentes AB, y dos situaciones, bares y precontrato, o sea el líquido moja y no lo hace para determinar la energía libre superficial.

3.2.3. ASCENSO CAPILAR

Fundamento teórico

La técnica anterior Thin layer Wicking es definitivamente muy útil cuando el sólido ensayado es muy homogéneo. Pero no siempre se pueden obtener superficies apropiadamente homogéneas de un material. En estos casos se opta por plantear un frente vertical en lugar de un frente horizontal, desarrollando la técnica de ascenso capilar.

La migración de un líquido dentro de un tabique poroso confinado en un tubo capilar, se origina fundamentalmente por dos mecanismos: el primero corresponde al esparcimiento (spreading) del líquido a través del tabique poroso, y el segundo a la migración impulsada por capilaridad (presión de Laplace).

Esta técnica, también suele ser utilizada para la medición del ángulo de contacto sobre materiales que permitan una morfología capilar, mediante la aplicación de la ecuación de Washburn en 1921 expresada de la forma: $L^2 = \frac{\gamma_{LV} r t \cos\theta}{2\eta}$

Esta ecuación presenta la relación entre las características de un líquido que asciende por capilaridad a través de una capa del material, el ángulo de contacto formado en la interfase θ y la velocidad a la cual ocurre el ascenso, representada por la relación entre la distancia recorrida y el tiempo transcurrido t .

Las características del líquido son su viscosidad η y tensión superficial de la interfase líquido-vapor γ_{LV} . El parámetro r corresponde al tamaño medio de poro del lado del material formado para caracterizar.

En nuestro caso la ecuación de Washburn la utilizaremos en la forma expresada en la sección anterior debido a que el sólido problema está en forma de polvo.

Procedimiento experimental

El procedimiento para la técnica de ascenso capilar es bastante simple, pues se basa en introducir la muestra en polvo dentro de un tubo capilar. Los procesos a seguir son exactamente los mismos que los señalados en la técnica de thin layer Wicking, determinaremos el radio de poro efectivo, utilizando alcanos, y las componentes de la energía libre superficial utilizando dos líquidos polares como en el caso anterior.

Como tubo capilar donde elaborar el tabique poroso utilizaremos un capilar prefabricado, a partir de una pipeta Pasteur, en la que se realiza una sección a la altura del estrechamiento.

Con el objeto de que el tabique poroso sea lo más homogéneo posible, además de elegir una fracción de tamaño de las partículas del sólido a estudiar lo más homogénea posible, usualmente tamizando la muestra, es importante el grado de compactación de esta en el tubo capilar, para ello someteremos al tabique a agitación utilizando un durante un tiempo controlado un agitador mecánico.

Luego, una vez obtenido el tabique poroso en condiciones óptimas, el tabique se pone en precontacto con el líquido correspondiente (n-decano, agua y formamida). El líquido penetra la capa de sólido introducida en el capilar y que conforma el tabique poroso. En estas condiciones, anotaremos la distancia penetrada en función del tiempo.

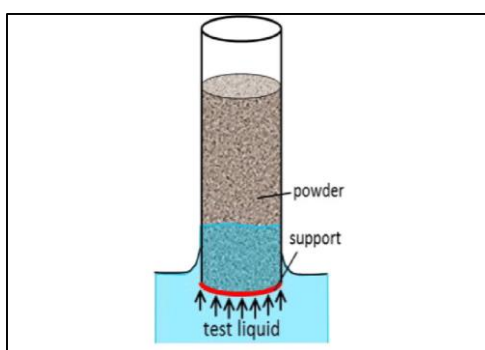


Ilustración 7: Ascenso Capilar

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RESULTADOS DE LA TÉCNICA ÁNGULOS DE CONTACTO

Los resultados de ángulos de contacto se han obtenido bibliográficamente de 3 materiales:

- Vidrio de laboratorio (Menzel Glaser y Riedel de Haën)
- Obsidiana de la Isla de Decepción
- Óxido de Grafeno

Vidrio de laboratorio

Los siguientes resultados de ángulos de contacto pertenecen a la determinación de energía libre superficial en vidrio de laboratorio (A. Ontiveros, 1997). Se analizaron dos tipos de vidrio de laboratorio:

Vidrio Menzel Glaser

Tabla 2: Ángulos de contacto medios ($^{\circ}$) de los líquidos ensayados sobre placas de vidrio (Menzel Glaser), después de acondicionar el vidrio con disoluciones de electrolito

Concentración del electrolito	Agua ($\pm 1^{\circ}$)	Diiodometano ($\pm 1^{\circ}$)	Formamida ($\pm 1^{\circ}$)
0,2 M NaCl	56	40	47
0,2 M NaCl + 7×10^{-4} M CaCl_2	48	38	24
0,2 M NaCl + 7×10^{-3} M CaCl_2	55	38	24
0,2 M NaCl + 7×10^{-2} M CaCl_2	57	37	28
0,2 M NaCl + 7×10^{-4} M MgCl_2	57	41	44
0,2 M NaCl + 7×10^{-3} M MgCl_2	57	39	44
0,2 M NaCl + 7×10^{-2} M MgCl_2	56	38	46

Tabla 3: Componentes de la tensión superficial del vidrio (Menzel Glaser), obtenidas a partir de medidas de ángulo de contacto

Concentración de electrolito	γ_s^{LW} (mJ/m 2)	γ_s^+ (mJ/m 2)	γ_s^- (mJ/m 2)
0,2 M NaCl	40 $\pm$ 2	0,0 $\pm$ 0,2	26,5 $\pm$ 0,2
0,2 M NaCl + 7×10^{-4} M CaCl_2	41 $\pm$ 1	1,8 $\pm$ 0,2	23,0 $\pm$ 0,2
0,2 M NaCl + 7×10^{-3} M CaCl_2	41 $\pm$ 1	2,1 $\pm$ 0,2	15,8 $\pm$ 0,2
0,2 M NaCl + 7×10^{-2} M CaCl_2	41 $\pm$ 1	2,0 $\pm$ 0,2	14,5 $\pm$ 0,2
0,2 M NaCl + 7×10^{-4} M MgCl_2	39 $\pm$ 1	0,3 $\pm$ 0,2	22,9 $\pm$ 0,2
0,2 M NaCl + 7×10^{-3} M MgCl_2	40 $\pm$ 1	0,2 $\pm$ 0,2	22,9 $\pm$ 0,2
0,2 M NaCl + 7×10^{-2} M MgCl_2	40 $\pm$ 1	0,0 $\pm$ 0,2	25,8 $\pm$ 0,2

En el caso del vidrio de laboratorio, que pertenece al grupo de los Vidrios borosilicatos, la componente dispersiva γ^{LW} se encuentra alrededor de 41 mJ/m².

Estos resultados difieren de otros materiales ricos en óxido de silicio como los vidrios volcánicos, estas diferencias se pueden justificar debido a que en el caso del vidrio del laboratorio el boro se encuentra en una concentración elevada, en torno al 10% de óxido bórico, metal que no forma parte del vidrio volcánico.

En este caso, la componente dispersiva γ_S^{LW} , como hemos dicho se encuentra en torno a los 41 mJ/m² parece o que la técnica no es sensible a la presencia de cationes ni, a la concentración de estos, en cualquier caso los resultados muestran la consistencia de los datos obtenidos con esta técnica que para el SiO₂, obteniendo valores muy próximos para los distintos tratamientos ensayados.

El vidrio se comporta como una sustancia monopolar ($\gamma_S^+ \approx 0$, $\gamma_S^- \neq 0$) independientemente del tipo de electrolito, lo que también se ha encontrado para otros materiales inorgánicos como ZnS o CdS (DURÁN y cols.,1994)

Vidrio Riedel de Haën

Tabla 4: Valores de ángulos de contacto (°) medios sobre vidrio (Riedel de Haën) en función de la concentración de NaCl (pH=10)

Conc de electrolito	Agua (±0,5°)	Diiodometano (±0,5°)	Formamida (±0,5°)
0 M	14,7	11,3	29,4
10 ⁻⁴ M NaCl	20,4	14,0	29,4
10 ⁻³ M NaCl	20,4	14,0	29,4
10 ⁻² M NaCl	21,7	14,5	30,7
10 ⁻¹ M NaCl	22,3	12,7	15,0
0,2 M NaCl	25,0	10,1	40,0
0,5 M NaCl	25,0	9,0	43,4

Tabla 5: Componente de la tensión superficial del vidrio (Riedel de Haën) obtenidas a partir de las medidas de ángulos de contacto que figuran en la tabla anterior, en función de la conc de electrolito

Concentración de electrolito	γ_S^{LW} (mJ/m ²)	γ_S^+ (mJ/m ²)	γ_S^- (mJ/m ²)
0 M	40±2	0,0±0,2	26,5±0,2
10 ⁻⁴ M NaCl	41±1	1,8±0,2	23,0±0,2
10 ⁻³ M NaCl	41±1	2,1±0,2	15,8±0,2
10 ⁻² M NaCl	41±1	2,0±0,2	14,5±0,2
10 ⁻¹ M NaCl	39±1	0,3±0,2	22,9±0,2
0,2 M NaCl	40±1	0,2±0,2	22,9±0,2
0,5 M NaCl	40±1	0,0±0,2	25,8±0,2

Del análisis de la componente γ_S^{LW} se deduce que es similar para ambos tipos de vidrio de laboratorio ($\approx 40 \text{ mJ/m}^2$) y que no varía tampoco significativamente al aumentar la concentración de electrolito.

Concluimos del análisis de estos datos, que como cabía esperar la técnica de medida de ángulos de contacto se muestra como una técnica consistente para la determinación de las componentes de la energía libre superficial, dando resultados reproducibles y una caracterización fiable de las componentes y suficientemente fina para el análisis de la energía libre superficial de materiales y sus modificaciones cuando sobre la superficie del material se adsorben sustancias potencialmente tensioactivas.

Obsidiana de I. de Decepción

Otro conjunto de datos analizados son los pertenecientes a la determinación de energía libre superficial en obsidiana (vidrio volcánico) de la Isla de Decepción (A. Ontiveros, 2014).

En este caso los tres líquidos utilizados para la medida de ángulos de contacto han sido: agua, formamida y diiodometano.

Tabla 6: Componentes de la energía libre superficial de líquidos usados en ángulos de contacto

LÍQUIDO	$\gamma^{TOT} \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma^{LW} \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma^+ \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma^- \text{ (mJ/m}^2\text{)}$
Agua	72,8	21,8	25,5	25,5
Formamida	58,0	39,0	39,6	2,28
Diiodometano	50,8	50,8	0,0	0,0

Estos 3 líquidos nos permiten según el modelo de Van Oss (como se refiere en la explicación de la técnica ángulos de contacto), deducir las componentes de la tensión superficial del material de obsidiana.

Los valores de las componentes de la tensión superficial de la obsidiana, junto a sus modificaciones que en estas produce la presencia de distintos metales pesados son los recogidos en la siguiente tabla:

Tabla 7: Valores de la componente de Lifshitz-Van der Waals, componente electrón aceptor y componente electrón donador, componente AB y energía libre superficial obsidiana

Electrolito (10^{-3}M)	$\gamma_S^{LW} \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma_S^+ \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma_S^- \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma^{TOT} \text{ (mJ/m}^2\text{)}$
Obsidiana	$46,2 \pm 0,3$	$0,326 \pm 0,003$	$28,8 \pm 0,7$	$52,3 \pm 0,5$
Ob + CrCl_3	$41,8 \pm 0,4$	$0,500 \pm 0,001$	61 ± 1	$53,3 \pm 0,6$
Ob + AlCl_3	$44,2 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,2$	$59,1 \pm 0,6$	$57,6 \pm 3$

Ob + BaCl ₂	44,3±0,4	0,6±0,3	48,8±0,5	55,5±0,7
Ob + NaCl	44,2±0,4	0,81±0,04	40,9±0,7	55,7±0,3
Ob + VCl ₂	46,8±0,3	0,02±0,03	35,9±0,5	48,7±1
Ob + PbCl ₂	40,1±0,4	0,433±0,006	31,49±0,68	47,49±0,4
Ob + CdCl ₂	42,0±0,2	1,0±0,1	30±1	53,4±1
Ob+ FeCl ₃	42,2±0,4	0,06±0,05	23±1	44±1

De los valores obtenidos, podemos deducir que la componente dispersiva γ^{LW} de la obsidiana con un contenido en sílice en torno a un 70% es próximo a 46 mJ/m². Valor que decrece hasta en 6 unidades debido a la presencia de metales pesados.

Por otro lado, del análisis de las componentes ácido base podemos afirmar que la obsidiana tiene un carácter monopolar, y el componente del electrón aceptor es esencialmente cero y la componente electrón donador muy próxima a 28,4. En estas condiciones la obsidiana es ligeramente hidrófoba ($\gamma^+ = 0$ y $\gamma^- \geq 28,4 \text{ mJ/m}^2$).

El valor de la componente electrón donador de obsidiana aumenta en presencia de metales pesados, alcanzando 61.0 mJ / m² en el caso de CrCl₃. Esto significa que los metales pesados transforman la superficie del material de obsidiana en un material hidrofílico ($\gamma^- \geq 28,4 \text{ mJ/m}^2$) en todos los casos excepto el hierro, para el cual las componentes donador-aceptor son: $\gamma^+ = 0$ y $\gamma^- = 23 \text{ mJ/m}^2$ y la superficie de obsidiana es hidrófoba.

Óxido de Grafeno

Los últimos resultados de ángulos de contacto estudiados pertenecen a la determinación de energía libre superficial en óxido de grafeno (J.A. Moleon et al., 2015).

Los datos están enfocados a la determinación del efecto del cloruro de NCPCl en la adsorción de óxido de grafeno sobre poliéster.

El revestimiento de telas con partículas de diferentes tipos es de gran interés en la industria. Por ejemplo, las telas cubiertas con materiales conductores reciben atención especial por su elegancia.

El material de grafeno es un buen candidato para esto debido a sus propiedades de alta flexibilidad, estabilidad térmica y química, y alta conductividad térmica y eléctrica. Como derivado del grafeno, El óxido de grafeno (GO) también se ha convertido en un material atractivo que ha sido ampliamente investigado.

Los líquidos ensayados se repiten como en estudios anteriores, agua, formamida, diiodometano y n-decano.

Las componentes de la energía libre superficial del grafeno se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 8: Valores de la componente Lifshitz-van der Waals γ^{LW} , aceptor de electrones γ^+ , y donantes de electrones γ^- , parámetros del componente ácido-base de energía libre de superficie, para GO

SÓLIDO	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)
Monocapa GO	41,0±0,5	5,0±0,3	0,3±0,1
Multicapa GO	41,0±0,5	7,7±1,4	3,5±0,3

El análisis de las componentes de la energía libre superficial muestra: atendiendo a las componentes electrón donador/aceptor podemos afirmar que el grafeno es una sustancia con baja polaridad y fuertemente hidrófoba, la componente dispersiva toma valores típicos de sustancias inorgánicas en torno a 40 MJ/m².

4.2. RESULTADOS DE LA TÉCNICA THIN LAYER WICKING

La técnica de penetración de líquidos en capa fina (Thin layer wicking) así como la de ascenso capilar están basadas en la ecuación de Washburn. Esta técnica utilizada comúnmente para materiales en polvo de difícil compactación, se ha presentado idónea para el análisis de materiales fibrosos.

Las fibras textiles son un ejemplo concreto de materiales fibrosos, independientemente de si son naturales o artificiales. Por ello, se evalúan como ejemplos bibliográficos, una fibra natural el algodón y otra sintética el leacril.

Algodón

Se presentan los datos de un estudio de la humectabilidad del algodón mediante diferentes tensioactivos (Barbara Simončič, 2006).

Tabla 9: Los valores de los componentes de tensión superficial y la viscosidad de los líquidos de prueba a 20 °C

LÍQUIDO	γ^{TOT} (mJ/m ²)	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	η (N s /m ²)
n-Heptano	20,4	20,4	0	0	0,00041
Agua	72,8	25,5	25,5	25,5	0,001
Formamida	58,0	39,0	2,3	39,6	0,00381

Tabla 10: El radio capilar efectivo, R, y los componentes de energía libre superficial de muestras de algodón diseminadas, D y alcalinas, A, determinadas a partir de experimentos de Thin layer Wicking

MUESTRA	$R \times 10^{-5}$ (m)	γ_S^{LW} (mJ/m ²) (± 5 mJ/m ²)	γ_S^+ (mJ/m ²) ($\pm 0,1$ mJ/m ²)	γ_S^- (mJ/m ²) ($\pm 0,3$ mJ/m ²)	γ_S^{TOT} (mJ/m ²)
D	2,753	45,65	0	0	45,65
A	2,436	48,33	0,39	53,04	57,39

También se publicaron datos de la energía libre superficial en un artículo de estudio del efecto del ácido tánico en la energía libre superficial de tela de algodón teñida con un tinte catiónico (A. Ortega, 1998).

En el estudio del efecto del ácido tánico del algodón se emplearon los siguientes líquidos:

Tabla 12: Componentes de la tensión superficial de los líquidos: componente apolar Lifshitz – van der Waals (γ^{LW}), aceptor de electrones (γ^+) y electrones donador (γ^-) en mJ / m²

LIQUIDO	γ^{TOT} (mJ/m ²)	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)
n-Nonano	22,85	22,85	0	0
Agua	72,8	21,8	25,5	25,5
Formamida	58,0	39,0	2,28	39,6

Los datos obtenidos del algodón mediante thin layer Wicking son los siguientes datos:

Tabla 12: Componentes de energía libre superficial de algodón blanqueado (Thin layer Wicking), ácido tánico y rodamina B (ángulos de contacto)

SOLIDO	γ_S^{LW} (mJ/m ²) (± 4 mJ/m ²)	γ_S^+ (mJ/m ²) ($\pm 0,2$ mJ/m ²)	γ_S^- (mJ/m ²) (± 2 mJ/m ²)
Algodón blanqueado	45,0	0,92	50,4

Las componentes de ambos algodones, a pesar de ser dos tipos de algodones distintos, tienen valores muy similares.

La componente $\gamma_S^{LW} = 45,65$ para el primer algodón y $\gamma_S^{LW} = 45,0$ para el segundo. La componente $\gamma_S^+ = 0,39$ para el primero y $\gamma_S^+ = 0,92$ para el segundo y $\gamma_S^- = 53,04$ y $\gamma_S^- = 50,4$. El análisis de los resultados nos permite afirmar que la técnica de penetración de líquidos en capa fina (Thin Layer Wicking) nos permite obtener resultados consistentes, aunque la incertidumbre de los resultados es mayor que la de que se obtiene para ángulos de contacto.

Esto nos permite decir que la técnica de Thin Layer Wicking determina las componentes energía libre superficial, de manera que podemos confiar en los resultados.

Por lo tanto, la técnica puede emplearse con un margen de error de condiciones debido a la complejidad del procedimiento experimental.

Leacril

Presentamos los resultados obtenidos para las fibras textiles sintéticas de leacril (M. Espinosa-Jiménez 1997). El leacril es el nombre comercial de una fibra textil sintética de poliacrilonitrilo. Para el estudio se ha utilizado un tejido patrón caracterizado por un hilado perfecto dando como resultado un radio de poro efectivo prácticamente homogéneo en toda la extensión del tejido. Los líquidos y sus componentes utilizados para el análisis han sido los siguientes.

Tabla 13: Parámetros de tensión superficial y viscosidad de los líquidos usados para Thin Layer Wicking

LÍQUIDO	γ^{TOT} (mJ/m ²)	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	η (N s /m ²)
n-Octano	21,8	21,8	0	0	0,542 x 10 ⁻³
n-Decano	23,9	23,9	0	0	0,907 x 10 ⁻³
n-Dodecano	25,6	25,6	0	0	1,493 x 10 ⁻³
Agua	72,8	21,8	25,5	25,5	1,002 x 10 ⁻³
Formamida	58	39,0	2,28	39,6	4,55 x 10 ⁻³

La siguiente tabla muestra los parámetros experimentales que introducidos en la ecuación de Washburn nos permiten el cálculo de las componentes del leacril, y como estas se modifican con concentraciones variables de un tinte catiónico, Violeta Cristal (CV).

Tabla 14: Radio de poro efectivo R, variación de energía libre y componente de Lifshitz-van der Waals γ_s^{LW} de Leacril no tratado y tratado con concentraciones crecientes de CV. (Valores medios obtenidos de las parcelas con n-octano, n-decano y n-dodecano directo y platos precontactados)

Concentración	R x 10 ⁻⁵ (m)	ΔG (mJ/m ²)	γ_s^{LW} (±4mJ/m ²)
0 M	12,00	15,09	44
10 ⁻⁴ M	9,85	14,51	43
10 ⁻³ M	9,14	20,95	47
10 ⁻² M	7,20	19,45	47

Los datos de tejido de leacril que se obtienen mediante Thin Layer Wicking son los siguientes:

Tabla 15: Componentes ácido-base de energía libre superficial para Leacril no tratado y tratado con concentraciones crecientes de CV

Concentración	γ_s^+ (±0,1 mJ/m ²)	γ_s^- (±1 mJ/m ²)
0 M	0,0	60
10 ⁻⁴ M	0,1	79
10 ⁻³ M	0,2	74
10 ⁻² M	0,1	67

4.3. RESULTADOS DE LA TÉCNICA DE ACENSO CAPILAR

Los siguientes resultados de la determinación de energía libre superficial mediante la técnica de ascenso capilar, proceden de un estudio de cenizas volcánicas (Plaza I, 2017). Se contemplan varios óxidos procedentes de diferentes depósitos volcánicos sometidos a Fluorescencia de rayos X.

Tabla 18: Fluorescencia de rayos X (XRF) análisis de depósitos volcánicos (% óxido)

Óxidos Volcánicos	Vulcano	Estromboli	Etna	El hierro	Fogo
SiO ₂	58,5	51,7	47,9	43,3	42,8
Al ₂ O ₃	15,6	13,9	14,1	14,1	14,6
LOI*	1,46	0,17	0,19	0,59	0,18
Na ₂ O	3,38	1,4	1,93	2,72	2,88
K ₂ O	4,87	2	1,44	1,58	2,16
Fe ₂ O ₃	5,812	9,563	11,17	12,94	11,49
CaO	4,93	11,6	12,5	11	11,4
MgO	2,86	8,85	8,58	5,55	6,97
TiO ₂	0,412	0,832	1,48	4,45	3,09
Cl	0,093		-	-	-
SO ₃	0,22		0,042	0,096	0,1
MnO	0,092	0,162	0,15	0,158	0,154
P ₂ O ₅	0,35	0,52	0,39	1	0,88
ZrO ₂	-	0,02	0,0242	0,0493	0,00287
SrO	0,0121	0,0633	0,088	0,107	0,0204
Total	98,59	100,78	99,98	97,64	96,72

La siguiente tabla muestra las componentes de la energía libre superficial de las muestras de materiales volcánicos.

Tabla 19: Componentes de energía libre superficial de materiales volcánicos

Muestras\ EL Superficial	$\gamma^{LW}(\text{mJ/m}^2)$	$\gamma^-(\text{mJ/m}^2)$	$\gamma^+(\text{mJ/m}^2)$	$\gamma^{\text{TOTAL}}(\text{mJ/m}^2)$
El Hierro	35.2±2	34.6±3	3.78±0.6	35.2±2
Pico do Fogo	71.6±2	52.42±3	1.1±0.3	86,987
Etna	52.3±2	62.87±3	0.21±0.3	59,674
Vulcano	62.847±2	37.85±3	1.0936±0.3	75,715
Stromboli	50.213±2	70.072±3	0.002±0.3	51,046

El análisis de las componentes de la energía libre superficial de las cenizas volcánicas, que esencialmente son SiO_2 mediante esta técnica, evidencia diferencias importantes respecto a las obtenidas con la técnica de ángulos de contacto. Si bien mantiene la monopolaridad del material, si se observa diferencias sustanciales en la componente dispersiva.

Cabría esperar que esta componente no variase tanto si atendemos a las variaciones de óxido de silicio que poseen, esta variabilidad que presenta esta técnica, es la que conduce a las grandes dudas que existen sobre las incertidumbres que muchos autores achacan a la aplicación de la ecuación de Washburn, y a las técnicas que se fundamentan en ella, en este caso el ascenso capilar.

El vidrio de laboratorio, es un vidrio borosilicatado, que mayoritariamente es óxido de silicio. Por otra parte, las cenizas volcánicas como muestra el XRF están compuestas, mayoritariamente por de óxido de silicio.

*Obviamente no se trata de los mismos materiales, no tienen exactamente la misma composición, pero si bien no esperamos los mismos valores absolutos de las componentes, si analizaremos su variabilidad, principalmente la de la componente dispersiva cuya variación en compuestos inorgánicos es pequeña.

El efecto de las distintas trazas que distinguen a las muestras analizadas justifican los distintos valores conservados en la componente polar.

Si comparamos las medidas de la componente dispersiva obtenida mediante la técnica de ángulos de contacto (ecuación de Young) para el vidrio de laboratorio, con las medidas de esta componente obtenidas para otros materiales silicatados como es el caso de las cenizas volcánicas obtenidas mediante el método capilar (ecuación de Washburn), podemos observar que las medidas de ángulo de contacto presentan cierta regularidad $\gamma^{LW} = 40 \pm 1 \text{ mJ/m}^2$.

Fíjense que para el grafeno es el mismo valor. Por el contrario, cuando se aplica la ecuación de Washburn en el método capilar en el caso de las cenizas, γ^{LW} varía entre 35 y 71 mJ/m^2 .

Cuando utilizando de nuevo la ecuación de Washburn, pero con la técnica de Thin layer wicking para tejidos los resultados muestran que γ^{LW} se encuentra entre 43 y 47 mJ/m^2 con un error de $\pm 4 \text{ mJ/m}^2$.

Los resultados muestran que las técnicas basadas en la ecuación de Washburn incorporan más errores e incertidumbres en las medidas, quizás por tratarse de un método más laborioso y complejo.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

5.1. APORTACIONES A LA INVESTIGACIÓN

La aportación del autor y el interés de esta memoria de TFG es, acorde al título de la memoria, una revisión de las técnicas de determinación de energía libre superficial.

Esta se lleva a cabo de manera bibliográfica, aunque inicialmente este Trabajo de Fin de Grado se planteó de carácter experimental, se realizó otro enfoque debido al COVID-19, en lugar de emplear nuestros propios datos, se tomaron datos de varios artículos que permitieron evaluar las técnicas individualmente, así como una comparación entre sí para concluir con una aportación teórica bastante aceptable.

Los fundamentos de las técnicas han sido reunidos en este documento, así como el procedimiento experimental que debe seguirse.

Los datos bibliográficos se revisaron aportando una serie conclusiones y posibles notaciones a tener en cuenta en futuras investigaciones de energía libre superficial, que a pesar de proceder de materiales estrictamente diferentes, pudieron relacionarse y llegar a recomendaciones en el uso de las técnicas y el material que quiere caracterizarse.

Como conclusión principal confirmar que la técnica que introduce menos incertidumbre en la determinación de la energía libre superficial es la técnica de ángulos de contacto.

La aplicación de esta técnica exige disponer el material formando una superficie plana y espejada, donde la gota sea estable, al menos, durante el tiempo de medida.

Existen muchos materiales para los cuales no es posible obtener una superficie que permita la aplicación de la técnica de ángulos de contacto.

Para estos materiales, las técnicas de humectación basadas en la ecuación de Washburn, son una alternativa aceptable, aunque incorporan más incertidumbre a los resultados. Las técnicas de humectación son bastante laboriosas y por ende introducen más errores experimentales.

Los errores que acompañan a las técnicas de humectación, solo pueden ser minimizados mediante un conocimiento escrupuloso de la técnica utilizada, thin layer Wicking o ascenso capilar, y de protocolizar los métodos de forma rigurosa.

5.2. CONCLUSIONES

Una conclusión general, basándonos en la discusión de los resultados es que la técnica de ángulos de contacto, basada en la ecuación de Young, es más recomendable para determinación de la energía libre superficial en sólidos. Por tanto, siempre debe plantearse con preferencia sobre las técnicas de Thin Layer Wicking o Ascenso capilar, basadas en la ecuación de Washburn.

Solo en los casos excepcionales en que la técnica de ángulos de contacto no puede desempeñarse por las propiedades del material o su morfología, debemos plantear otras técnicas. Básicamente la medida de ángulos de contacto depende de obtener una gota estable en la superficie del material, algo que no se puede obtener en materiales como las fibras textiles o materiales cuyo radio de poro es demasiado grande, con lo que la gota es absorbida por el material, perdiendo la gota antes de poder medir un ángulo replicable.

Las técnicas basadas en la ecuación de Washburn son experimentalmente más complejas y el tiempo de realización se extiende mucho más que la de ángulos de contacto. Además, en comparación, la ecuación tiene también más componentes y parámetros que al final se convierte en con complejos sistemas de ecuaciones.

Por lo tanto, técnica de Thin layer Wicking o ascenso capilar están sujetas a más errores y sus resultados son más cuestionables. Aunque en la discusión de resultados, en el ejemplo del algodón se comprobó que a través de un procedimiento experimental óptimo Thin layer Wicking es una técnica aceptada y que se debe tener en cuenta, generalmente cuando la morfología del material no permita hacer ángulos de contacto.

La técnica de ángulos de contacto permite caracterizar la hidrofobicidad de un material y es óptima para determinar la energía libre superficial en materiales compactos o polvos, estos segundos con la capacidad de ser compactados en una superficie sólida.

La técnica de thin layer Wicking es adecuada para determinar la energía libre superficial en materiales fibrosos. Los materiales como las fibras textiles son un ejemplo de este tipo

de materiales. La aplicación de la ecuación de Washburn para la técnica de ascenso capilar es interesante en polvos que no permitan o generen dificultades en la técnica de ángulos de contacto.

BIBLIOGRAFÍA

1. [LIBRO] John C. Berg (1993), “Wettability”, University of Washington, Seattle
2. [ARTÍCULO] Bingdi Chen, Wenjun Le, Yilong Wang, Zhuoquan Li, Dong Wang, Lei Ren, Ling Lin, Shaobin Cui, Jennifer J. Hu, Yihui Hu, Pengyuan Yang, Rodney C. Ewing, Donglu Shi, Zheng Cui (2016), “Targeting Negative Surface Charges of Cancer Cells by Multifunctional Nanoprobes” Department of Pathology, Wake Forest University School of Medicine, Winston-Salem, North Carolina, USA
3. [ARTÍCULO] Emil Chibowski* and Fernando González-Caballero (1992), “Theory and Practice of Thin-Layer Wicking”, Department of Applied Physics, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain
4. [ARTÍCULO] Emil Chibowski et.al (2017), Application of thin-layer wicking method for surface free energy determination, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin
5. [ARTÍCULO] P. M. Costanzo, W. Wu, R. F. Giese, Jr., C. J. van Oss (1995), Comparison between “Direct Contact Angle Measurements and Thin Layer Wicking on Synthetic Monosized Cuboid Hematite Particles”, State University of New York at Buffalo
6. [ARTÍCULO] Jean-Michel Court y Édouard Kierlik Édouard Kierlik (Profesores de física en la Universidad Pierre y Marie Curie de París), “Insectos sobre el agua” (2017), Universidad Pierre y Marie Curie, Paris

7. [ARTÍCULO] S. C. Dexter, J. D. Sullivan Jr., J. Williams III and S. W. Watson (1975), "Influence of Substrate Wettability on the Attachment of Marine Bacteria to Various Surfaces", Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts
8. [ARTÍCULO] Izabela Dobrzynska, Elzbieta Skrzydlewska, Zbigniew A. Figaszewski (2012), "Changes in Electric Properties of Human Breast Cancer Cells", US National Library of Medicine National Institutes of Health
9. [ARTÍCULO] Jaroslaw W. Drelich, Ludmila Boinovich, Emil Chibowski, Claudio Della Volpe, Lucyna Holysz, Abraham Marmur, Stefano Siboni (2019), "Contact angles: history of over 200 years of open questions"
10. [ARTÍCULO] M. Espinosa-Jimenez, A. Ontiveros-Ortega y E. Giménez-Martín (1996), Effect of N-Cetylpyridinium Chloride on the Surface Free Energy of Leacril Fabric, Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén
11. [ARTÍCULO] M. Espinosa-Jimenez, E. Gimenez-Martin, A. Ontiveros-Ortega (1997), Effect of a cationic dye on the surface free energy of Leacril fabric, Universidad de Jaén
12. [ARTÍCULO] Diana Alexandra Gómez, Alexander Ruden, Juan Manuel González, Federico Sequeda (2015), Estudio de la energía superficial y hemocompatibilidad del Ti y TiN sintetizados por Magnetron Sputtering para aplicaciones médicas, Universidad Tecnológica de Pereira
13. [ARTÍCULO] Robert J. Good y Carel J. Van Oss, The modern theory of contact angles and hydrogen bond components of surface energies

14. Xiangqi Meng et al. (2016), Removal of coke powder from coking wastewater by extraction technology, Sciences Beijing, China
15. [LIBRO] K.L. Mittal y H.R. Anderson Jr., “Acid-Base Interaction: Relevance to Adhesion, Science and Technology”
16. [ARTICULO] J.A. Moleon, A. Ontiveros-Ortega, E. Gimenez-Martin, I. Plaza (2015) “Effect of N-cetylpyridinium chloride in adsorption of graphene oxide onto polyester”, Universidad de Jaen
17. [ARTICULO] Emilia Nowak, Gary Combes, E. Hugh Stitt, Andrzej W. Pacek (2012), “A comparison of contact angle measurement techniques applied to highly porous catalyst supports”, University of Birmingham
18. [TESIS DOCTORAL] Alfonso Ontiveros Ortega (1996), Adhesión de partículas coloides sobre superficies sólidas de interés tecnológico. Aspectos cinéticos y predicciones termodinámicas, Universidad de Granada, Granada
19. [ARTÍCULO] A. Ontiveros-Ortega, M. Espinosa-Jiménez, E. Chibowski and F. González-Caballero (1998), “Effect of Tannic Acid on the Surface Free Energy of Cotton Fabric Dyed with a Cationic Dye”, Universidad de Jaén, Jaén
20. [ARTÍCULO] A. Ontiveros-Ortega, F. Vidal, E. Gimenez, J. M. Ibañez (2014), “Effect of heavy metals on the surface free energy and zeta potential of volcanic glass: implications on the adhesion and growth of microorganisms”, Journal of Material Science
21. [TESIS DOCTORAL] Iván Plaza Félix, 2017: Implicación de las interacciones interfaciales en la estructura y cohesión Universidad de Jaén, Jaén

22. [ARTÍCULO] Ping Liu, Yongwei Zhu, Shangwen Zhan (2015), Hydrophilicity characterization of Al₂O₃-coated MoS₂ particles by using thin layer wicking and sessile drop method, Powder Technology
23. [ARTÍCULO] J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo (1997), “Energía y heterogeneidad energética de la superficie del vidrio”, Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C, 28500 Arganda del Rey (Madrid)
24. [ARTÍCULO] Salager, Jean-Louis. "Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y medios porosos". Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Venezuela, 1987.
25. [ARTÍCULO] Jianying Shang, Markus Flury, James B. Harsh, Richard L. Zollars (2008), “Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids”, Washington State University
26. [ARTÍCULO] Barbara Simončič, Veronika Rozman (2006), “Wettability of cotton fabric by aqueous solutions of surfactants with different structures”, University of Ljubljana
27. [ARTÍCULO] J. Torrent Burgués, Depto. Ingeniería Química, FOOT-UPC, Terrassa, Medida del ángulo de contacto, Universidad de Valencia
28. [WEBSITE] TRAYMA, Pablo B. (2018), ¿Qué es la energía superficial y cómo influye a la hora de seleccionar la cinta adhesiva, Disponible online: <https://www.trayma.es/que-es-la-energia-superficial/>
29. [LIBRO] Carel J. Van Oss, C. J. Good, R. J. Chaudhury, M. K. Good (1986), R.I. The Role of Van der Waals Forces and Hydrogen Bonds in Hydrophobic Interactions

Between Biopolymers and Low Energy Surface. Journal of Colloid and Interface Science

30. [LIBRO] Carel J. Van Oss (1994), Interfacial Forces in Aqueous Media, State University of New York at Buffalo, New York, Marcel Dekker, Inc.
31. [ARTICULO] Washburn (1921), The Dynamics of Capillary Flow, E. W. Physical Review
32. [ARTICULO] T. Young (1805), An essay on the cohesion of fluids, The Royal Society Publishing
33. [ARTÍCULO] Yildirim, Ismail. "Surface free energy characterization of powders". Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia. 200
34. [LIBRO] Zdziennicka, A. Janczuk, B. Wójcik (1998), W. influence of Ethyl Xanthate on the Wettability and Surface Free Energy of Synthetic Chalcocite. Power Technology
35. [LIBRO] Zisman (1952), W.A. Adhesion and Cohesion; Ed. By P. Weiss, Amsterdam.