



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

**DETERMINACIÓN DE LAS
PROPIEDADES
SUPERFICIALES DE LAS
HOJAS DEL OLIVO Y SUS
MODIFICACIONES CON
COMPUESTOS CÚPRICOS.**

Alumno: Raúl Huertas Mesa

Junio, 2022



UNIVERSIDAD DE JAÉN

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

Grado en Química

Trabajo de Fin de Grado

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LAS HOJAS DEL OLIVO Y SUS MODIFICACIONES CON COMPUESTOS CÚPRICOS.



Raúl Huertas Mesa

Jaén, Junio 2022

Aportación del estudiante

En este trabajo, vamos a comentar el efecto que producen los compuestos cúpricos en la superficie de la hoja de olivo, analizando las propiedades termodinámicas de estas con el objeto de optimizar los procesos de nutrientes y fungicidas que sobre el árbol se realizan. Todos los datos experimentales y las conclusiones obtenidas son realizados por el autor, en este caso, Raúl Huertas Mesa.

Autoría

Yo, Raúl Huertas Mesa, autor de dicha investigación y, asimismo, autor de esta memoria, declaro que esta redacción está fuera de cualquier ilegalidad, en este caso plagio, y toda la información ajena está claramente referenciada en la bibliografía.

Agradecimientos

Agradezco a mi tutor, Alfonso Ontiveros Ortega, todo el apoyo que he recibido desde que empecé la experiencia, como también por todos los conocimientos que me ha aportado para poder realizar el experimento y conocimientos de interés general.

Agradecer también a José Alberto Moleón Baca, por ayudarme, en medida de lo posible, a poder avanzar en la expresión de los resultados de mi experimento gracias a sus conocimientos de física y matemáticas.

Por último, agradecer a todos mis seres queridos todo el apoyo recibido durante estos años de carrera, ya que sin ellos no hubiera sido posible progresar en el grado.

ÍNDICE

Resumen.....	1
Abstract.....	2
1. Introducción.....	3
1.1. El olivo. Expansión y sociedad	3
1.1.1. Expansión y sociedad.....	3
1.2. Las hojas de olivo. Propiedades y usos.....	5
1.2.1. Propiedades y estructura	5
1.2.2. Principales enfermedades en las hojas de olivo	8
1.2.3. Usos de la hoja del olivo	9
1.3. Hidrofobicidad e hidrofiliidad	10
1.3.1. Hidrofobicidad. Definición y propiedades.....	10
1.3.2. Hidrofiliidad. Definición y propiedades	12
1.4. Energía libre superficial	13
1.4.1. Definición y avances.....	13
1.4.2. Ángulos de contacto	14
1.4.3. El modelo de Van Oss-Chaudhury-Good.....	15
2. Objetivos y plan de trabajo	16
2.1. Objetivo.....	16
2.2. Plan de trabajo.....	17
3. Materiales y métodos	18
3.1. Materiales	18
3.2. Métodos.....	21
3.2.1. Ángulos de contacto	21

3.2.1.1.	Fundamento teórico	21
3.2.1.2.	El modelo de Van Oss-Chaudhury-Good	24
3.2.1.3.	Procedimiento experimental	26
4.	Resultados y discusión	30
4.1.	Análisis de la energía libre superficial	30
4.1.1.	Datos de hojas de los diferentes tipos de olivos	30
4.1.2.	Datos de hojas enfermas	34
4.1.3.	Datos de hojas procedentes de la Universidad de Jaén	36
4.1.4.	Discusión de los resultados expuestos... ..	40
5.	Conclusiones	46
6.	Bibliografía	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ejemplo de un ‘Mar de olivos’ en una zona de la provincia de Jaén (4).....	4
Figura 2: Hojas de olivo en una rama.....	6
Figura 3: Estructuras de algunos compuestos fenólicos presentes en hojas de olivo (16).....	7
Figura 4: Varias hojas de olivo con gotas de agua (17).....	7
Figura 5: Ejemplos de hojas enfermas (23)	8
Figura 6: Varias hojas con la enfermedad del repilo (28).....	9
Figura 7: Ejemplo del “efecto loto” en una hoja (32)	11
Figura 8: Diferencias entre ángulos de contacto que se forman en sustancias hidrófobas y en sustancias hidrófilas (25).....	13
Figura 9: Ejemplo de hojas del olivo Picual (26)	19
Figura 10: Ejemplo de hojas del olivo Gordal (22)	19
Figura 11: Ejemplo de hojas del olivo Cornicabra (8)	20
Figura 12: Ejemplo de hojas del olivo Lechín de Granada (15)	20
Figura 13: Ángulo de contacto formado por un equilibrio solido-líquido-gas (20)	22
Figura 14: Clasificación de la mojabilidad de una superficie dependiendo de los ángulos de contacto (30)	23
Figura 15: Muestra de CuSO_4 anhidro.....	27
Figura 16: Bolsa de óxido cuproso (Cu_2O)	27
Figura 17: Muestra de oxiclورو de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$).....	27
Figura 18: Matraz de 250 ml.....	28
Figura 19: Probeta.....	28

Figura 20: Disoluciones originales sin diluir	28
Figura 21: Disoluciones con una dilución 1:100 con respecto la original	28
Figura 22: Disoluciones con una dilución 1:50 con respecto la disolución original.....	29
Figura 23: Goniómetro Ramé-Hart 100-00	29
Figura 24: Representación gráfica de las componentes de los diferentes tipos de olivos	40
Figura 25: Representación gráfica de las componentes de los diferentes tipos de olivos con oxiclورو de cobre	41
Figura 26: Representación gráfica de las componentes de los diferentes tipos de olivos con oxiclورو de cobre diluido 1:100	42
Figura 27: Representación gráfica de las componentes de las hojas con los distintos tratamientos cúpricos	43
Figura 28: Representación gráfica de las componentes de las hojas con los distintos tratamientos cúpricos diluidos 1:100.....	44
Figura 29: Representación gráfica de las componentes de las hojas con enfermedades	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Componentes de tensión superficial (mJ/m) de los tres líquidos usados en el experimento (24).....	26
Tabla 2: Ángulos de contacto de las distintas variedades de hojas sin tratamientos.....	31
Tabla 3: Componentes de la energía libre superficial de las diferentes hojas estudiadas sin tratamientos	31
Tabla 4: Ángulos de contacto de las distintas variedades de hojas con oxiclورو de cobre	32
Tabla 5: Ángulos de contacto de las distintas variedades de hojas con oxiclورو de cobre diluido 1:100.....	32
Tabla 6: Componentes de energía libre superficial de las distintas variedades de hojas con oxiclورو de cobre sin diluir.....	33
Tabla 7: Componentes de la energía libre superficial de las distintas variedades de hojas con oxiclورو de cobre diluido 1:100	33
Tabla 8: Ángulos de contacto de las diferentes patologías de hojas de olivo.....	35
Tabla 9: Componentes de energía libre superficial de cada una de las hojas enfermas	36
Tabla 10: Ángulos de contacto de las hojas con las disoluciones originales y sin tratar.....	37
Tabla 11: Componentes de energía libre superficial de cada una de las hojas con sus respectivos tratamientos sin diluir	38
Tabla 12: Ángulos de contacto con disoluciones diluidas 1:100.....	39
Tabla 13: Componentes de energía libre superficial con disoluciones diluidas 1:100	39

RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Grado, se muestran los resultados obtenidos de las medidas de las propiedades superficiales de las hojas del olivo, y como estas propiedades cambian, con distintos tratamientos cúpricos. Por un lado, hemos analizado hojas sanas de diferentes variedades, aplicándoles a todas estas hojas distintos compuestos cúpricos, y por otro, hojas enfermas. El objetivo del estudio es el análisis de la energía libre superficial de estas hojas, debido a sus implicaciones en el carácter hidrofóbico de esta superficie, que es determinante en el ciclo de hidratación de la planta, así como, en el desarrollo de distintas patologías. Una vez determinadas estas propiedades hemos analizado, cómo se modifican con distintos tratamientos comunes en el laboreo anual de esta planta. El análisis de estas propiedades nos permite además analizar el comportamiento de las hojas frente a fenómenos de adsorción y absorción con la intención de optimizar los procesos de absorción nutrientes y fungicidas sobre el árbol.

El trabajo ha consistido en el estudio de la energía libre superficial de la superficie de la hoja de olivo en distintas condiciones experimentales. Para ello hemos utilizado la técnica de ángulos de contacto. El estudio se ha realizado con variedades recogidas de distintas partes de la provincia, aunque como referencia se ha utilizado un olivo situado en el Campus de la Lagunillas de la Universidad de Jaén.

Palabras clave: Hoja de olivo, Ángulos de contacto, Energía libre superficial, Hidrofobicidad.

ABSTRACT

In this Final Degree Project, we are going to collect the results obtained from the measurements of the surface properties of olive leaves, and how these properties change with different cupric treatments. On the one hand, we have analysed healthy leaves of different varieties, applying different cupric compounds to all these leaves, and on the other hand, diseased leaves. The aim of the study is to analyse the surface free energy of these leaves, due to its implications in the hydrophobic character of this surface, which is a determining factor in the hydration cycle of the plant, as well as in the development of different pathologies. Once these properties have been determined, we have analysed how they are modified by different treatments common in the annual tillage of this plant. The analysis of these properties also allows us to analyse the behaviour of the leaves with regard to adsorption and absorption phenomena with the intention of optimising the nutrient and fungicide absorption processes on the tree.

The work consisted of studying the surface free energy of the olive leaf surface under different experimental conditions. To do this, we used the contact angle technique. The study was carried out with varieties collected from different parts of the province, although an olive tree located on the Lagunillas Campus of the University of Jaén was used as a reference.

Keywords: Olive leaf, Contact angles, Surface free energy, Hydrophobicity.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El olivo: Expansión y sociedad

El olivo, también conocido por su nombre científico como *Olea Europea Sativa*, es un árbol cuya hoja es de tipo perenne, es decir, registra una durabilidad que debe ser igual o superior a dos años y produce semillas más de una vez en su periodo de vida. También podemos decir de esta planta que presenta diferentes variedades, como por ejemplo el olivo picual, el cual es el más común, cornicabra, lechín, gordal, hojiblanca, manzanilla, tempranillo, chorna, entre otros (13).

1.1.1. Expansión y sociedad

Hablando un poco sobre los orígenes de esta planta, el olivo es procedente de una región que se extiende desde el sur del Cáucaso hasta las inmediaciones de Irán y la zona de costa de Siria. A partir de ahí, el olivo se fue extendiendo por la ribera del Mediterráneo y también, a raíz del colonialismo del siglo XV, este cultivo se fue extendiendo hasta zonas de Sudamérica y África y en la actualidad, se ha conseguido que el olivo se cultive en países de Asia como Japón y en países de Oceanía, tales como Australia.

El olivo, mayoritariamente, se encuentra en zonas donde el verano es seco y caluroso, por lo que podemos decir que éste se encontrará en zonas de clima Mediterráneo, tanto en zonas del hemisferio norte como del sur. Un dato de interés, es que el 98% de plantaciones de dicha planta se encuentran en las zonas descritas anteriormente, más concretamente en la Cuenca Mediterránea, y un pequeño porcentaje en otras zonas del mundo.

En España, las plantaciones de olivos se encuentran repartidas por todo su territorio, desde Cataluña hasta Andalucía, siendo esta la que más cantidad de olivares posee, con un 62% del olivar nacional. También podemos decir de este territorio que posee aproximadamente el 30% del olivar del continente europeo y el 19% del mundial. Hablando ahora del aspecto económico, gracias a este cultivo se recaudaron, en Andalucía, alrededor de 2,5 millones de euros,

por no decir que, gracias a la recogida de aceituna, el paro en dicha comunidad autónoma disminuye, ya que este territorio está muy castigado por el desempleo, por lo que podemos considerar a este cultivo como “cultivo social”, dando trabajo en más de 300 municipios en Andalucía donde la principal actividad económica agraria es el cultivo del olivar (14).

La provincia de Jaén, cuya especialización en el olivar supera a la de cualquier provincia en España, tiene un 91% de su espacio agrícola destinado a la plantación de olivos (5). La recogida de aceituna es una de las actividades más importantes de la provincia, en términos de producción de empleo. Dicha provincia tiene un 26% de los olivos de toda España y el 42% de Andalucía, produciendo así alrededor del 50% del aceite andaluz y el 41% del aceite nacional (10).



Figura 1: Ejemplo de un 'Mar de olivos' en una zona de la provincia de Jaén (4)

1.2. Las hojas de olivo: Propiedades y usos

1.2.1. *Propiedades y estructura*

Las hojas del olivo son un punto interesante de esta planta, ya que es el punto de interés de nuestro estudio debido a que a través de ellas ocurren fenómenos indispensables para la vida de la planta. Son el órgano de la planta especializados en captar la energía de la luz mediante la fotosíntesis e imprescindibles para cerrar el ciclo de hidratación de esta, es por ello, que son objeto de gran variedad de estudios y análisis de sus propiedades químicas y físicas entre otras (1).

Las hojas de los olivos están disponibles durante todo el año y, además, son unos de los subproductos más importantes durante la cosecha. Se ha demostrado que este subproducto tiene propiedades importantes como actividad antioxidante, efecto protector contra la leucemia, disminuye la presión arterial, reduce los riesgos de cáncer, hace de protector de tejidos del sistema digestivo, etc (7).

La hoja de olivo es importante también a causa de que en estas se produce, principalmente, el metabolismo de la planta a nivel de productos vegetales primarios y secundarios y también se puede considerar como una fuente de producción de compuestos bioactivos (1).

Estas hojas, al igual que las hojas de otras plantas, se encuentran cubiertas por la cutícula, que consiste en una interfase entre la superficie de la hoja y el medio que le rodea. Por su naturaleza cerosa, las hojas presentan una estructura hidrófoba. La cutícula es una estructura que normalmente está en todos los tejidos aéreos de la hoja. Esta interfase está compuesta por un poliéster llamado cutina, el cual también posee ceras integradas y epicuticulares. También, esta capa que hay sobre la hoja, se compone de otras micro y nanoestructuras como tricomas y pliegues cuticulares, que se encuentran sobre la cutícula y producen una superficie hidrófoba frecuentemente (2).



Figura 2: Hojas de olivo en una rama

Los compuestos fenólicos que componen las hojas de olivo son de naturaleza diversa y también, estos son muy numerosos en las hojas. Dichos compuestos pueden agruparse en función de sus características moleculares ácidos simples y fenoles, flavonoides, flavonoides y secoiridoides, incluyendo también el grupo de las flavonas, flavonoles, fenoles sustituidos y oleuropeína. Estos últimos que hemos mencionado, junto a los secoiridoides y otros derivados son los principales componentes de las hojas de olivo, aunque el más importante y principal componente de dicha hoja es oleuropeína (2). Un dato importante, sería comentar que no todos estos compuestos fenólicos están en las mismas cantidades. Por ejemplo, los flavonoides, pueden verse en cantidades apreciables. Sin embargo, los ácidos simples y los fenoles están presentes en cantidades menores. Esto también depende de varios factores tanto cualitativos como cuantitativos, como pueden ser la fecha de la recogida de la aceituna, la metodología de la cosecha, la zona de cultivo, etc. Aparte de este tipo de compuestos, las hojas de olivo se componen de ácido gálico, manita cristalizada, el cual es un mineral, compuestos amiláceos, etc (3).

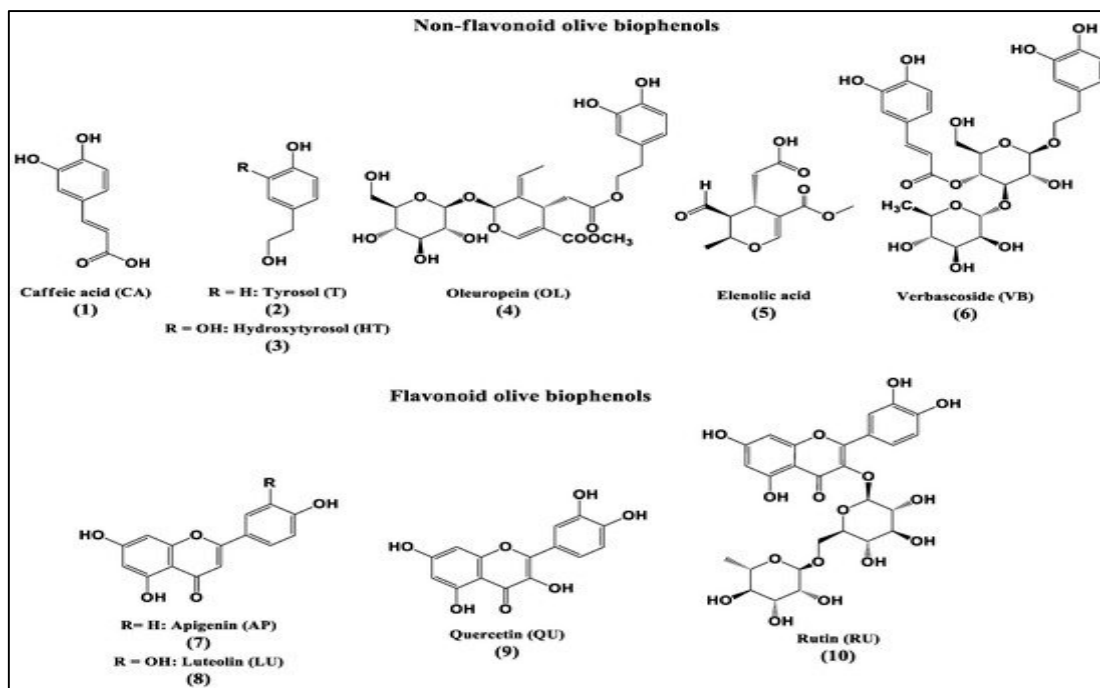


Figura 3: Estructuras de algunos compuestos fenólicos presentes en hojas de olivo (16)

En cuanto a sus propiedades físicas, la que vamos a estudiar en este trabajo son las de mojado o mojabilidad, debido a que la composición de estas hojas le da un carácter hidrófobo, debido a que ésta está formada por cutícula, que impide el paso de agua. Este hecho es de gran interés debido a que puede ser un actor importante para la absorción no solo de agua, sino de otras sustancias como aerosoles o pulverizadores foliares de productos usados para prevenir plagas y otras enfermedades (35). Mencionando de nuevo las cutículas cerosas que componen la hoja y las excrecencias de la superficie de la hoja, como por ejemplo los tricomas, podemos decir que estos dos componentes aumentan la hidrofobicidad de estas y esto hace que se facilite la eliminación de agua y así el vehículo por el cual penetran patógenos en la planta (2).



Figura 4: Varias hojas de olivo con gotas de agua (17)

1.2.2. Principales enfermedades en las hojas de olivo

Dependiendo del color de la hoja, podremos estimar que enfermedad tiene, aunque no siempre es por el color cuando sabemos que las hojas están enfermas, sino por la forma de la hoja u otros aspectos (23).

En primer lugar, nos vamos a centrar en los distintos colores que puede adoptar la hoja, dependiendo de la deficiencia que tenga. Si la hoja presenta un color amarillo, esta hoja tendrá deficiencia de hierro. Luego, tenemos las hojas que toman un color pálido con respecto a una hoja sana, que es verde oscuro. Este color es debido a una falta de magnesio que, en el peor de los casos, podría ocasionar la caída de la hoja. También podemos hablar de las hojas con deficiencia de potasio, en la que podemos percibir como aparecen agujeros en la estructura y esta se vuelve delgada. En cuanto a la falta de nitrógeno, las hojas se empiezan a tomar un color amarillo-verdoso, y este color empieza por la punta de la hoja. Hay también otras enfermedades como la falta de fósforo y la falta de azufre que, hablando del primer caso, las hojas toman un color amarillo con zonas muertas, acabando con la hoja por completo. La deficiencia de azufre, en cambio, solo aparece en hojas pequeñas y el cambio de color tiene poco avance, pues solo toma un poco de color amarillo (23).

En cuanto a la forma de la hoja, la deficiencia de calcio hace que las hojas sanas se vuelvan rizadas y con tonos de color pálidos.

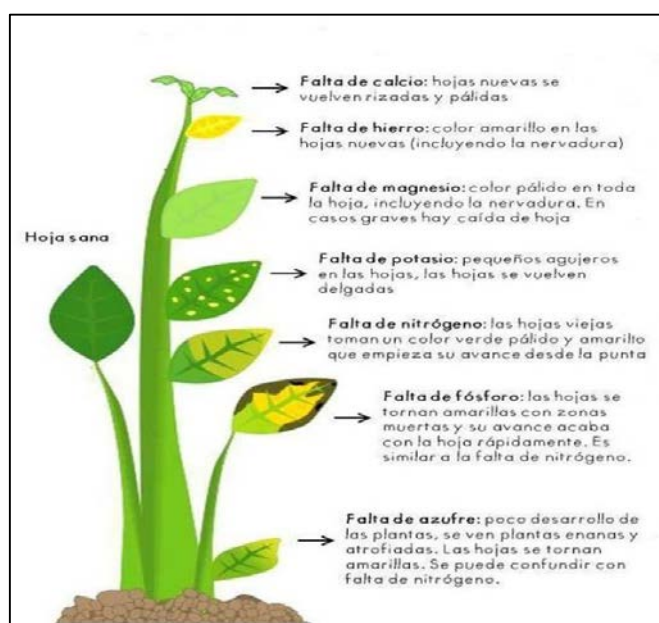


Figura 5: Ejemplos de hojas enfermas (23)

También podemos hablar del repilo, que es una enfermedad que afecta a la estructura de las hojas. El efecto de dicha enfermedad produce, en el haz de la hoja, una especie de manchas circulares cuyo tamaño puede variar y de color oscuro, rodeados como de una especie de mancha circular de color amarillo. Se trata de defectos que se encuentran en la hoja en forma de costra superficial. La intensa defoliación del árbol gravemente afectado es otra consecuencia de la aparición de esta enfermedad. Esta enfermedad afecta al olivo común y a otro tipo de olivo llamado acebuche (9).



Figura 6: Varias hojas con la enfermedad del repilo (28)

1.2.3. Usos de la hoja del olivo

Según varios estudios, la hoja de olivo se puede utilizar para producir varios productos de interés, como infusiones, cervezas, polvos de leche, entre otros productos alimenticios. El proceso de elaboración consta de utilizar la hoja de olivo como materia prima, secar al vacío el producto a una temperatura baja o también procesos de decocción en agua para poder obtener el producto en forma de polvo o en forma líquida, para luego de ahí añadir el extracto a productos como infusiones, harina de soja, leche en polvo, harina de maíz y otra serie de productos para hacerlos aptos para diabéticos, sobre todo para pacientes con diabetes grado 2, ya que la hoja de olivo favorece la secreción de

la insulina, cuya función consiste en controlar los niveles de sangre que hay en el organismo (31).

Otros estudios demuestran que el uso de hoja de olivo hace que el organismo no acumule grasa, es decir, este producto nos puede ayudar a regular nuestro peso por medio de la regulación de la expresión de algunos genes, siguiendo una dieta vegetal hipocalórica (31).

También, la hoja de olivo tiene propiedades curativas. Por ejemplo, para tratar el herpes se puede usar el extracto de hojas de olivo, aplicándolo sobre él con pequeñas dosis de dicho extracto. Luego, si nosotros tomamos dosis de extracto de hoja de olivo de entre unos 550 mg aproximadamente, podemos emplearlo para tratarnos de problemas del corazón y cardiovasculares y también, de infecciones víricas como la mencionada anteriormente. Sin salirnos del ámbito de la medicina, gracias a un componente de las hojas de olivo, la oleuropeína, se puede utilizar como protector frente a la enfermedad del Alzheimer, debido a que este reduce los daños que sufren las neuronas, sobre todo para producir dopamina (7).

1.3. Hidrofobicidad e hidrofiliidad

1.3.1. Hidrofobicidad. Definición y propiedades

En anteriores apartados hemos comentado que las hojas de olivo son de naturaleza cerosa y este hecho le da carácter hidrófobo. Pues bien, la hidrofobicidad es la propiedad que tienen algunos materiales, que hace que estos repelen el agua y también, característica muy demandada en ciencia de materiales y que actualmente contribuye al desarrollo de nuevos materiales con unas propiedades mejoradas.

El término hidrofobia proviene del griego, concretamente del término “*hydros*”, que significa agua y “*phobos*” que quiere decir miedo. Todas las sustancias que posean esta característica se componen por moléculas no polares que repelen el agua y debido a esto, atraen a moléculas neutras y a moléculas no polares (18).

Esto hace que las gotas de agua que se sitúan sobre estas superficies adoptan una forma característica, llamada efecto loto. Se llama así debido a sus semejanzas que presenta el agua en una hoja de loto.



Figura 7: Ejemplo del “efecto loto” en una hoja (32)

Ahora, para poder comprender el comportamiento de estas superficies frente al agua, tendremos que hacer medidas de ángulos de contacto con la instrumentación necesaria, como por ejemplo un goniómetro. Estos ángulos nos darán la información necesaria acerca del balance de la energía de interacción que hay entre las moléculas del líquido, y las existentes entre las del líquido y la superficie. Las sustancias que presenten esta propiedad se conocen por tener ángulos de contacto con agua con valores aproximados que superan los 90° . También podemos nombrar las sustancias superhidrófobas, las cuales tienen ángulos de contacto que pueden superar los 150° y en donde sus superficies repelen muchísimo el agua (6).

Un ejemplo de este hecho sería la mezcla de aceite o grasas con agua, en la cual se formarían dos fases inmiscibles entre sí, ya que el agua que estamos usando, es una sustancia polar y las grasas y el aceite, son sustancias apolares. Así que, muchas de las aplicaciones de estas sustancias hidrófobas tendrán que ver con este tipo de sucesos. Los ejemplos relacionados con este hecho serán la eliminación de grasas de disoluciones acuosas, la gestión del vertido del aceite y los procesos de separación de compuestos polares y apolares.

Sin embargo, las sustancias hidrofóbicas tienen muchos más usos y funciones, esenciales a nivel industrial. Un ejemplo de ello son los revestimientos superhidrófobos, para su uso en automoción, en el sector de las energías renovables o la construcción hasta para desarrollar nuevos materiales para un futuro no muy lejano (18).

1.3.2. Hidrofilicidad. Definición y usos.

Otra propiedad característica de las hojas de olivo es la hidrofilicidad, y ahora explicaremos el por qué. La palabra hidrofilicidad proviene, como su contrario la hidrofobicidad, del griego, concretamente de la palabra “*hydros*” que significa agua y de “*philia*” que significa amistad (19). Esta característica significa amante del agua, por lo que una sustancia con estas propiedades presentará una fuerte interacción por el agua u otras sustancias que presenten propiedades polares. Si una sustancia, mejor dicho, la superficie de esta tiene mucha interacción por el agua, se podría decir que esta superficie presenta superhidrofilicidad.

Estas sustancias son mayoritariamente solubles en agua, pero algunas, como algunos geles u otros compuestos químicos que no lo son. Por lo que podemos decir que las sustancias hidrófilas son sales o sustancias polares que pueden llegar a disolverse bien en agua.

Esta propiedad solo la podemos relacionar con la interacción con el agua y no con la solubilidad ni con la capacidad que tiene una sustancia de atraer y unir agua. Las sustancias hidrofílicas suelen ser también lipofóbicas, y esto quiere decir que no se disuelven bien en aceites o grasas. Las sustancias que presentan estas dos propiedades, tanto la hidrofília como la lipofília se denominan anfifílicas, en los que se incluyen los fosfolípidos y los compuestos tensioactivos.

Anteriormente hemos comentado que esta propiedad también es importante en la hoja de olivo, ya que también hay superficies que son hidrófilas. Cuando las hojas de esta planta están enfermas, estas pierden hidrofobicidad, por lo que se vuelven hidrófilas. Las superficies de estas sustancias están

recubiertas por una capa de agua que no podemos percibir con la vista. La mayoría de compuestos hidrófilos son metales, como las superficies de vidrio. Al contrario que las superficies hidrófobas, el ángulo de contacto que forman con el agua está alrededor de 0° (11).

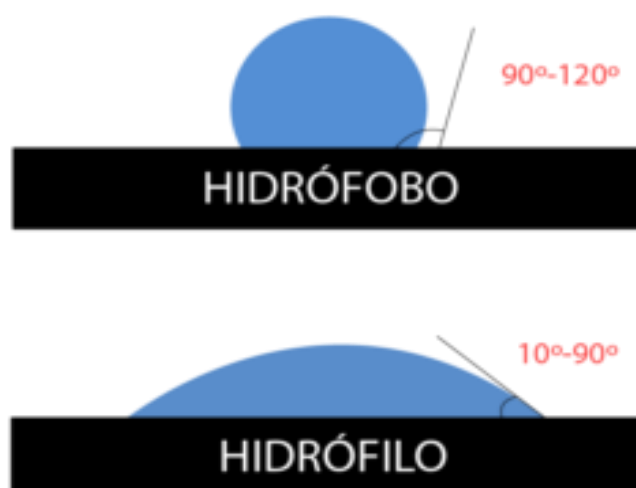


Figura 8: Diferencias entre ángulos de contacto que se forman en sustancias hidrófobas y en sustancias hidrófilas (25)

1.4. Energía libre superficial

1.4.1. Definición y avances

Se conoce como energía libre superficial como una propiedad típica de los sólidos, ya que se podría decir que este término se asemeja al término tensión superficial utilizado en líquidos, que consiste en una fuerza de cohesión líquido-líquido. La diferencia entre estas dos propiedades es que la energía libre superficial es una fuerza de adhesión, es decir, líquido-sólido y la tensión superficial es una fuerza de cohesión líquido-líquido (36).

Los problemas para la determinación de dicha propiedad, tanto la determinación experimental como la determinación teórica. A día de hoy, se realiza mediante varios métodos. Para realizar el cálculo de la energía libre superficial, todos estos métodos teniendo en cuenta los ángulos de contacto en las superficies sólidas con líquidos de propiedades conocidas. Un método es el cálculo de la tensión superficial crítica, propuesto por Zisman en 1962. Luego

también podríamos mencionar el método de la medida geométrica y armónica, usado normalmente por muchos científicos e investigadores y también está en método de Chang, que es un método similar al de Litshitz-van der Waals del que ya hablaremos más adelante.

Finalmente, para demostrar esta característica, se usó la ecuación de Dupré, la cual nos relaciona el trabajo de adhesión de entre dos materiales. Aunque tiene un inconveniente, pues esta ecuación solo es válida cuando los materiales son no polares, es decir, cuando las interacciones son dispersivas. La ecuación sería la siguiente:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad Ec. 1$$

Donde W_a es el trabajo de adhesión sólido-líquido.

Ante esta problemática, con el fin de que este método se pueda usar para otro tipo de interacciones, Fowkes (1963), Neuman y Kwok (1999), encontraron la forma de relacionar la tensión superficial con diferentes interacciones y se sugirió que la tensión superficial se considerara como el resultado de términos referidos a los tipos de interacciones, agrupándose en dos tipos: la clase dispersiva o Litshitz-van der Waals (γ^d) y la otra clase, que serán las no dispersivas (γ^{AB}).

En la hipótesis de Fowkes, en 1964, que fue pionera en mostrar que la energía libre superficial total de líquidos o sólidos, puede demostrarse como la suma de dos variables, de cuyas variables dispersivas y no dispersivas (γ^d y γ^{nd} respectivamente) sumadas se obtiene la energía libre superficial de un sólido o de un líquido:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{nd} \quad Ec. 2$$

(33)

1.4.2. Ángulos de contacto

Si nos encontramos un proceso mediante el cual una burbuja de aire se encuentra sobre una superficie sólida que se encuentra sumergida en agua. Si nuestra superficie es lo suficientemente hidrófoba, dicha burbuja se quedará adherida a la superficie, formando un ángulo entre dicha burbuja y la superficie.

A este suceso le llamamos ángulo de contacto. La suma de todas las fuerzas de interacción que intervienen, podemos obtener la ecuación de Young:

$$\gamma_{LV} \cos \theta_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad Ec. 3$$

Donde γ_{LV} será la tensión superficial del agua, γ_{SV} corresponderá a la tensión interfacial entre el sólido y el vapor y γ_{SL} será la tensión interfacial entre el sólido y el líquido.

Haciendo la combinación de la ecuación 1 con la ecuación 3, obtenemos la ecuación de Young-Dupré, que quedaría de la siguiente forma:

$$W_a = \gamma_{LV} \cos \theta_{SL} \quad Ec. 4$$

Aunque podríamos hallar la energía libre superficial a partir de un ángulo de contacto, la medida de estos ángulos aún es relativa y se puede ver reflejado en el método que hayamos empleado. (12, 36)

1.4.3. El modelo de Van Oss-Chaudhury-Good

Una de las aportaciones, que podemos decir que son las más recientes hasta el momento, son las realizadas por Van Oss, Chaudhury y Good, acerca del cálculo de la energía libre superficial y sus componentes. Esta se conoce como el modelo de Van Oss, que dice que la tensión superficial (γ) está considerada como la suma de las distribuciones dispersivas y no dispersivas o de ácido-base de Lewis, siendo el resultado el trabajo de adhesión de una interfase sólido-líquido:

$$W_{SL} = W_{SL}^d + W_{SL}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + W_{SL}^{AB} \quad Ec. 5$$

Donde la fase sólida está indicada como S, la fase líquida como W y el líquido del hidrocarburo como H. Teniendo en cuenta esto si combinamos esta ecuación con la ecuación 4, obtenemos:

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos \theta_{SW} = 2\sqrt{\gamma_S^d} \left\{ \sqrt{\gamma_W^d} - \sqrt{\gamma_L^d} \right\} + (W_{SW}^{AB} + W_{SH}^{AB}) \quad Ec. 6$$

Cuando tenemos líquidos apolares, nuestra componente de trabajo ácido-base será 0 en la fase sólido-hidrocarburo, por lo que la ecuación se nos quedará así:

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{WH} \cos \theta_{SW} = 2\sqrt{\gamma_S^d} \left\{ \sqrt{\gamma_W^d} - \sqrt{\gamma_L^d} \right\} + W_{SW}^{AB} \quad Ec. 7$$

A esta ecuación final se la conoce como el modelo de Van Oss-Chaudhury-Good, la cual determina el valor de todas las componentes de la energía libre de un sólido (34).

Para calcular las componentes γ_S^{LW} , γ_S^+ , γ_S^- de una superficie sólida, necesitaremos conocer los ángulos de contacto de al menos tres líquidos cuyas componentes γ^{LW} , γ^+ y γ^- sean conocidas (24).

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. Objetivos

Como hemos comentado anteriormente, la hoja de olivo cumple un papel fundamental no solo en el ámbito agrícola, sino también en otros campos como la alimentación, sanidad, incluso en la industria estas hojas tendrían utilidad. Gracias a muchas de las propiedades que tiene la hoja de olivo, podemos usarla para todos estos campos, por eso vamos a dedicar este trabajo a estudiar algunas de esas propiedades importantes.

El objetivo de mi Trabajo de Fin de Grado es analizar las propiedades superficiales de las hojas del olivo y como estas se modifican al ser tratadas con compuestos con cobre como oxiclórico de cobre, de uso común en tratamientos periódicos de este cultivo.

También en esta experiencia, vamos a comprobar el efecto que estos tratamientos producen en las propiedades hidrofóbicas de la hoja al aplicarle estos compuestos cúpricos, es decir, ver si hay alguna variación en las componentes de energía libre superficial con respecto la hoja sin recibir ningún tratamiento.

En primer lugar, hemos analizado el ángulo de contacto y componentes de energía libre superficial con agua, formamida y diyodometano sin aplicarle ningún tratamiento cúprico a la hoja, para familiarizarnos con las técnicas utilizadas en el estudio.

Después, vamos a analizar varios tipos de hojas enfermas, con el objeto de ver si el ángulo de contacto varía con respecto a una hoja sana. Estas posibles variaciones serán traducidas posteriormente a variaciones de las componentes de energía libre superficial.

Luego, procederemos a buscar hojas de diferentes tipos de olivos y vamos a hacer una comparación entre ellas, para comprobar que hay variación de las componentes de la energía libre superficial de las distintas variedades de olivos. Posteriormente se realizará el estudio del efecto que produce en estas propiedades los distintos tratamientos cúpricos.

Realizaremos finalmente un estudio particular, con un olivo de la Universidad de Jaén que tomaremos como referencia para el estudio, al que aplicaremos los diferentes tratamientos cúpricos y veremos la variación dependiendo del tratamiento que se use.

2.2. Plan de trabajo

Para realizar el trabajo de fin de grado y, por consiguiente, la expresión de los resultados en forma de memoria, he seguido el siguiente cronograma:

- 1.- Recogida de muestras y primera toma de contacto con el procedimiento experimental. (2ª mitad de febrero)
- 2.- Análisis de las componentes de la energía libre superficial de los materiales mediante la técnica de ángulos de contacto. (2ª mitad de febrero-1ª quincena marzo)
- 3.-Comparación, análisis y discusión de resultados con los sistemas informáticos adecuados. (1ª mitad de abril)
- 4.- Escritura del trabajo. (2ª mitad de abril-mayo)

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

El material que he utilizado para realizar mi experiencia son las hojas de olivo, tanto hojas enfermas como hojas sanas. En este apartado vamos a hablar un poco de las principales características de estas hojas y vamos a poner ilustraciones para mostrar cómo es la hoja.

Las características de cada hoja se han obtenido consultando en páginas web especializadas en el olivar, debido a que es un producto agrícola y este no se comercializa como tal, por lo que no tenemos información comercial.

Según el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, en la provincia de Jaén existen varios tipos de olivos que son el olivo picual, el picudo y el Royal de Cazorla (21). Sin embargo, las muestras que yo he cogido son de Valdepeñas de Jaén, un pueblo situado en la Sierra Sur de la provincia de Jaén, y que se encuentra muy próximo a las provincias de Granada y Córdoba, por lo también he podido obtener muestras de olivos característicos de estas zonas como pueden ser hojas del olivo gordal, de cornicabra y de lechín entre otros (21). También he cogido muestras de los olivos de la Universidad de Jaén, que son de la variedad picual.

Ahora vamos a hablar un poco acerca de las hojas de cada variedad de olivo:

- **Olivo Picual:** La forma de las hojas de dicho olivo son de longitud y anchura medias y de forma de tipo elíptico-lanceolada. Se caracteriza por ser una variedad resistente al frío y a la humedad, pero se conoce también por su sensibilidad a la sequía. Este olivo se localiza en las provincias de Jaén, Córdoba y Granada, siendo esta la más abundante en España (21).



Figura 9: Ejemplo de hojas del olivo Picual (26)

- **Olivo Gordal:** En este olivo nos encontramos unas hojas con una anchura y longitud medias, con una curvatura hiponástica y de forma elíptico-lanceolada. Este olivo produce un aceite de poca calidad, por lo que la productividad irá destinada a la mesa. Es característico de la provincia de Granada (21).



Figura 10: Ejemplo de hojas del olivo Gordal (22)

- **Olivo Cornicabra:** Las hojas de este olivo son planas y al igual que las otras anteriores, presentan una forma elíptico-lanceolada, de una anchura y longitud media. Este olivo se adapta muy bien a los climas fríos y secos. La maduración es tardía y su productividad es elevada y alternante, por lo que produce un aceite de muy buena calidad. Junto con el picual, es la variedad que más extendida esta, concretamente por detrás de esta. Este olivo se cultiva en zonas de Ciudad Real, Madrid, Extremadura, etc (21).



Figura 11: Ejemplo de hojas del olivo Cornicabra (8)

- **Olivo Lechín de Granada:** Aquí tenemos una hoja de forma elíptica, de anchura media, corta y plana. Dicha variedad soporta bien el frío, tiene una maduración tardía y presenta una productividad alternante y elevada, por lo que se produce un excelente aceite. Este olivo se encuentra en Granada, Albacete, Murcia y Almería (21).



Figura 12: Ejemplo de hojas del olivo Lechín de Granada (15)

3.2. Métodos

Actualmente se conocen algunas técnicas que pueden llegar a ser útiles para el cálculo de las componentes de la energía libre superficial, teniendo en cuenta la naturaleza del sólido en cuestión. Una de las técnicas más usadas es los ángulos de contacto, aunque existen otras como la técnica de ascenso capilar o la técnica de penetración de líquidos en capa fina (24).

Nosotros hemos usado la técnica de ángulos de contacto, ya que esta técnica es muy útil cuando disponemos de una superficie donde la gota que se deposita sobre esta es termodinámicamente estable. Como nuestro material es hidrófobo, no podremos utilizar la técnica de penetración de líquidos en capa fina debido a que la penetración de líquidos sería imposible. Esta técnica la podríamos utilizar cuando tenemos materiales fibrosos porque presenta una gran porosidad (36).

En nuestro caso, las muestras son hojas de olivo, cuya superficie es muy hidrófoba por lo que la técnica más adecuada es la de los ángulos de contacto.

3.2.1. Ángulos de contacto

3.2.1.1. Fundamento teórico

El ángulo de contacto es de los valores experimentales más sensibles, puesto que estos ángulos describen la unión entre tres fases, y está afectado por las propiedades y la composición de la superficie de contacto como por las interfases que estén involucradas en el proceso (12).

El ángulo de contacto define el ángulo en el que un líquido se encuentra en una superficie sólida, se asigna a Thomas Young (12), un médico británico que en 1805 propuso que las fuerzas que proceden en dicho punto son tensiones superficiales, que se pueden relacionar de la siguiente manera (27):

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad Ec. 8$$

En la ecuación, la variable γ representa las tensiones superficiales de cada una de las interfases, la interfase sólida, la líquida y la gaseosa y θ es el ángulo de Young.

La medida de estos ángulos principalmente se usa para definir materiales que presentan superficies planas considerando su mojabilidad. Las interacciones entre una superficie sólida y un líquido son de gran importancia tanto para procesos químicos como para físicos en aplicaciones industriales como la adsorción y la adhesión (30).

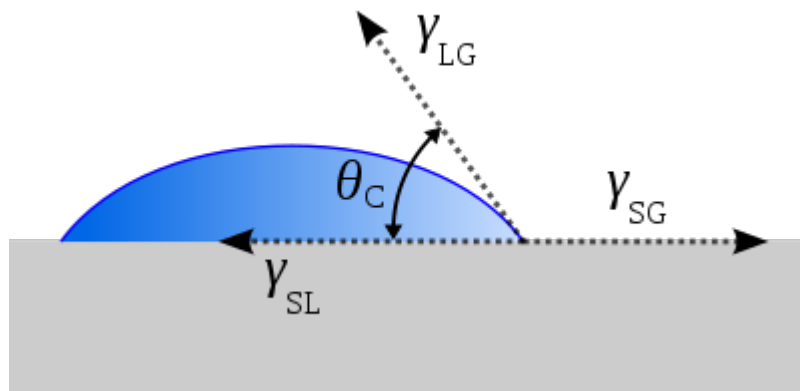


Figura 13: Ángulo de contacto formado por un equilibrio sólido-líquido-gas (20)

Normalmente, cuando una gota en una superficie forma un ángulo de 90° , se dice que la superficie es hidrófoba, por lo que esto significa que la energía superficial es baja. Por otra parte, si tenemos una superficie que es hidrófila, obtendremos un ángulo de contacto inferior a 90° , por lo que, al contrario del caso anterior, tendremos una energía superficial alta. También nos podemos encontrar caso de superhidrofobicidad y superhidrofilicidad, que serán ángulos muy elevados y ángulos muy bajos respectivamente (30).

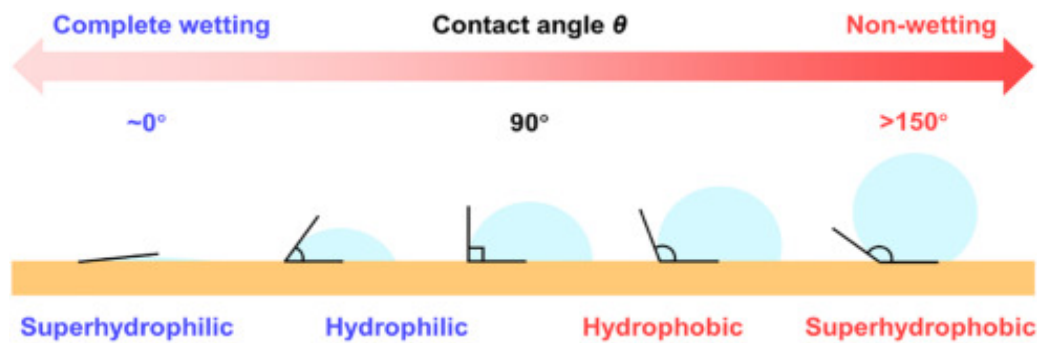


Figura 14: Clasificación de la mojabilidad de una superficie dependiendo de los ángulos de contacto (30).

En la ecuación de Young vemos indicado cuando un líquido en cuestión se extiende sobre una superficie. Este líquido no varía en presencia de gravedad y solo podemos usar esta ecuación en superficies ideales, por lo que solo se podrá usar en superficies lisas, rígidas, químicamente inertes y homogéneas. Por lo que podemos decir que el ángulo de contacto depende únicamente de las propiedades físico-químicas de las tres fases.

Un siglo después, el físico Gibbs hace una modificación de la ecuación de Young teniendo en cuenta el efecto químico, es decir, teniendo en cuenta el efecto de una interfase sobre las otras dos, y estudiando como afecta el ángulo de contacto en superficies de gotas con un tamaño inferior a 1 μl .

La ecuación de Young presenta una problemática, y es que solo podremos calcular la energía libre superficial cuando la interacción presente entre los dos materiales es de tipo dispersivo. Por tanto, tendremos que evaluar la interacción interfacial completa y no solamente su componente dispersiva.

Fowkes, en el año 1963, relacionó la tensión superficial con los diferentes tipos de interacciones intermoleculares que se llevan a cabo en la interfase. Este propuso la descomposición de esta medida en varias componentes, en las que cada una se relaciona con un tipo de interacción molecular:

$$\gamma_i = \sum_j \gamma_i^j \quad \text{Ec. 9}$$

La componente j define los distintos tipos de interacciones, como por ejemplo las dispersiones dipolo-dipolo, la dispersión de London y a un conjunto de interacciones que no presentan las mismas características que las anteriores,

es decir, interacciones no dispersivas, como los puentes de hidrógeno y los enlaces metálicos o enlaces π .

Hablando un poco de las interacciones no dispersivas, estas se unificaron bajo la unidad γ^n , la que se define como componente polar de la tensión superficial. Por lo que obtendremos la siguiente ecuación:

$$\gamma^n = \gamma - \gamma^d \quad \text{Ec. 10}$$

En esta ecuación, γ es la tensión superficial total y γ^d incluye las contribuciones dispersivas. Por tanto, el trabajo de adhesión se define como:

$$W_A^n = W_A - W_A^d \quad \text{Ec. 11}$$

(24)

3.2.1.2. *El modelo de Van Oss, Good y Chaudhury*

Los estudios aportados acerca de la interpretación de la tensión superficial y todas sus componentes se deben a Van Oss y Good, en los años 1986, 1987, 1988, 1993 y 1994 y a Fowkes, en el año 1990 (36).

Los dos autores sacaron la conclusión de que hay que tener en cuenta las dos interacciones que hay en el estado condensado: las interacciones de Van der Waals y las ácido-base, o también llamadas interacciones electrón-receptor/electrón donante.

La aportación más importante fue la interpretación de lo que antiguamente se denominaba componente “polar” de las interacciones interfaciales. También se propusieron de procedimientos experimentales para estudiar los datos característicos de las interacciones del proceso.

Una de las componentes, en este caso la LW de la tensión interfacial γ_{12}^{LW} podemos expresarlo de la siguiente manera:

$$\gamma_{12}^{LW} = \left[\sqrt{\gamma_1^{LW} - \gamma_2^{LW}} \right]^2 = \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW} - \gamma_2^{LW}} \quad \text{Ec. 12}$$

A esta ecuación la llamamos la regla de Good-Girifalco, en la cual γ_1^{LW} y γ_2^{LW} son las dos componentes Lifshitz-Van der Waals de las tensiones superficiales de las fases 1 y 2.

Entre las sustancias apolares, las interacciones suelen ser de tipo LW, mientras que las sustancias polares tienen partes polares y apolares.

Por tanto, cuando tenemos dos sustancias polares 1 y 2, podemos expresar la energía superficial como:

$$\Delta G_{A,1,2}^{TOTAL} = \Delta G_{A,1,2}^{LW} + \Delta G_{A,1,2}^{AB} \quad Ec. 13$$

Ahora bien, si consideramos la tensión superficial, la ecuación sería:

$$\gamma^{TOTAL} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad Ec. 14$$

El modelo de Van Oss define la componente ácido-base $\Delta G_{A,1,2}^{TOTAL}$ como función de las componentes γ^- y γ^+ , que son característicos de la capacidad de cada sustancia para ser donante de electrones o receptora de electrones, respectivamente.

Las dos contribuciones son no aditivas y, por tanto, intrínsecamente asimétricas. En la mayor parte de los casos $\gamma^{LW} \neq \gamma^{AB}$.

La ecuación del modelo de Van Oss se define como:

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

Ec. 15

Sabiendo lo anterior, podemos expresar la relación entre las componentes de energía libre superficial AB y LW de un sólido y el ángulo de contacto Θ y la tensión superficial de un líquido como:

$$2\sqrt{\gamma_1^{LW} - \gamma_{Li}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_1^+ - \gamma_{Li}^-} + 2\sqrt{\gamma_1^- - \gamma_{Li}^+} = \gamma_{Li}(1 + \cos \theta) \quad Ec. 16$$

Cuyas componentes, γ_{Li}^{LW} , γ_{Li}^- y γ_{Li}^+ son las componentes de tensión superficial del líquido y γ_{Li} es la tensión superficial de un líquido que forma un ángulo de contacto Θ sobre el sólido.

Usando esta técnica en tres líquidos diferentes, cuyas componentes de tensión superficial sobre un sólido son perfectamente conocidas, podremos conseguir un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas, en las que se relacionarán tanto los ángulos con las componentes de tensión superficial. Si resolvemos dicho sistema, podremos calcular el valor de los tres datos que no conocemos, es decir, las componentes de la energía libre superficial del sólido en cuestión (γ_1^{LW} , γ_1^+ y γ_1^-) (24).

Tabla 1: Componentes de tensión superficial (mJ/m²) de los tres líquidos usados en el experimento (24)

Líquido	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{TOT} (mJ/m ²)
Agua	21,8	25,5	25,5	72,8
Formamida	39	2,28	39,6	58
Diyodometano	50,8	0	0	50,8

3.2.1.3. Procedimiento experimental

Para determinar la energía libre superficial de las diferentes hojas de los olivos, hemos recortado parte de la superficie de esta, con el objeto de obtener de una superficie lo más plana posible. Las hojas se han lavado con agua destilada y secado a temperatura ambiente antes de la medida. En el caso del tratamiento con distintos compuestos cúpricos, (óxido cuproso (Cu₂O) (2 g/L), oxiclورو de cobre (Cu₂(OH)₃Cl) (3 g/L) y sulfato de cobre anhidro (CuSO₄) (10 g/L) (29) estas hojas limpias, se ha sumergido en distintas disoluciones de estos compuestos.



Figura 15: Muestra de CuSO_4 anhidro



Figura 16: Bolsa de óxido cuproso (Cu_2O)

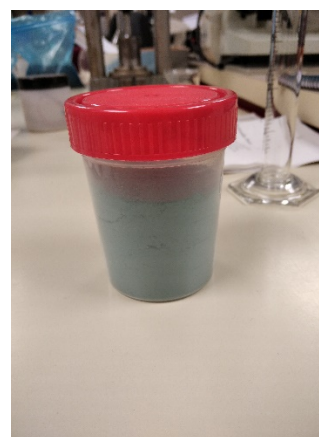


Figura 17: Muestra de oxiclورو de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)

Consultando en páginas especializadas en productos agrícolas, en este caso Terralia.com, las dosis sugeridas por el fabricante, a partir de la concentración ideal para el olivar, fueron 1g de CuSO_4 , 3g de oxiclورو de cobre y 2g de Cu_2O para preparar las disoluciones en 100 ml. Para hacer las disoluciones, pesamos la cantidad necesaria en cada caso en la balanza analítica y seguidamente llenamos la duquesa hasta 100 ml para hacer la disolución. En cuanto las disoluciones diluidas, medimos la cantidad necesaria con ayuda de una probeta, y a continuación, lo llevamos a un cierto volumen en un matraz, ayudándonos con un embudo para no perder muestra. La metodología es la siguiente: primero se moja una hoja con ayuda de unas pinzas con una de las disoluciones problema y tras el secado, medimos los ángulos de contacto sobre dicha hoja, este proceso se ha repetido hasta obtener valores de ángulos estadísticamente representativos de la situación experimental con la que trabajamos, hojas sin tratamiento, tratadas con distintas disoluciones y para hojas con distintas patologías.

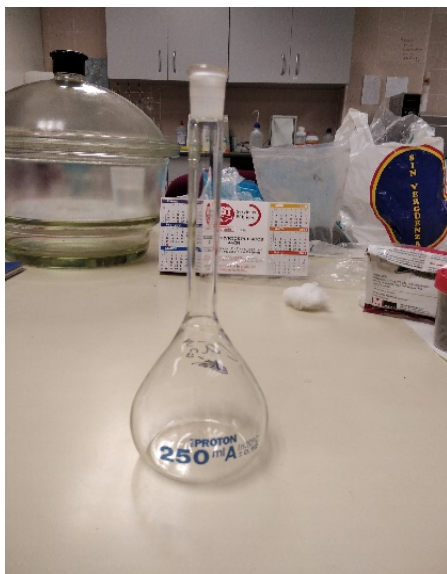


Figura 18: Matraz de 250 ml

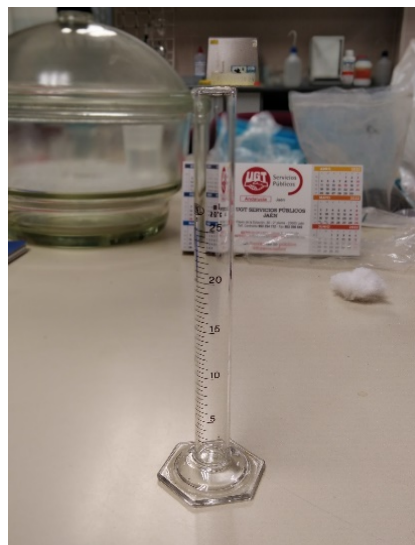


Figura 19: Probeta



Figura 20: Disoluciones originales sin diluir



Figura 21: Disoluciones con una dilución 1:100 con respecto a la original

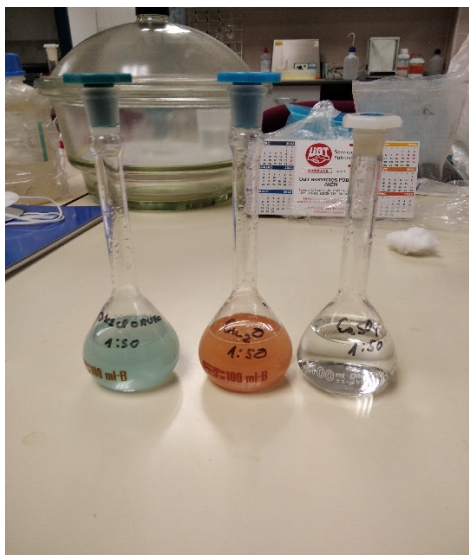


Figura 22: Disoluciones con una dilución 1:50 con respecto a la disolución original

Para la medida de ángulos de contacto hemos utilizado tres líquidos que son dos polares, agua y formamida y un apolar, diyodometano, cuyas componentes de tensión superficial son perfectamente conocidas y están reflejadas en la Tabla 1.

Para realizar las medidas de estos ángulos, se ha usado un goniómetro Ramé-Hart 100-00 (Ramé-Hart, Inc., EE. UU.). Para poder realizar las medidas sin ningún inconveniente, es necesario que la superficie del material donde se van a medir los ángulos sea lisa, por tanto, con la ayuda de un cúter, cortamos la hoja por la mitad para que esta no tenga forma curva y así conseguir que esta parte de la hoja este lo más aplanada posible.



Figura 23: Goniómetro Ramé-Hart 100-00

Se hicieron 10 medidas de ángulos de contacto en cada caso con los tres líquidos en cuestión. Cuando tenemos todas las medidas, hacemos la media y la desviación estándar para poder realizar los cálculos de energía libre superficial.

Debido a la dificultad a la hora de realizar los cálculos, se precisó del programa informático "Liquidum" para el cálculo de todas las componentes para cada tipo de hoja.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis de la energía libre superficial

4.1.1. *Datos de hojas de diferentes tipos de olivos*

En este apartado vamos a adjuntar tablas con datos de valores de ángulos de contacto y de energía libre superficial de los ensayos realizados. En la primera tabla, se muestran los ángulos de contacto medios con sus respectivos errores para hojas de diferentes variedades, sin tratamiento con compuestos cúpricos.

En las páginas siguientes se mostrarán los datos de todos los ensayos realizados:

Tabla 2: Ángulos de contacto de las distintas variedades de hojas sin tratamientos

Tipo de Olivo	Agua (°)	Formamida (°)	Diyodometano (°)
Cornicabra	87±1	77±4	57±4
Gordal	86±1	79±5	54±4
Picual	86±1	79±4	54±5
Lechín	86±2	60±3	55±3

Tabla 3: Componentes de la energía libre superficial de las diferentes hojas estudiadas sin tratamientos

Tipo de Olivo	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{TOT} (mJ/m ²)
Cornicabra	29±2	0,24±0,2	9±1	33±3
Gordal	32±3	1±0,4	11±2	38±5
Picual	32±3	1±0,5	13±2	39±5
Lechín	31±2	0,8±0,1	2,7±0,1	34±3

Los resultados obtenidos muestran que las hojas del olivo tienen un carácter monopolar, electron donante, con valores de esta componente inferiores

a 28.2 mJ/m^2 lo que nos permite decir que todas las hojas tienen un carácter hidrófobo. Vamos a ver qué pasaría si le aplicamos un tratamiento comercial a dichas hojas:

Tabla 4: Ángulos de contacto de las distintas variedades de hojas con oxiclورو de cobre

Tipo de Olivo	Agua (°)	Formamida (°)	Diyodometano (°)
Cornicabra	78 ± 5	46 ± 4	52 ± 3
Gordal	58 ± 4	61 ± 4	50 ± 5
Picual	79 ± 6	44 ± 4	43 ± 3
Lechín	60 ± 5	57 ± 4	49 ± 4

Tabla 5: Ángulos de contacto de las distintas variedades de hojas con oxiclورو de cobre diluido 1:100

Tipo de Olivo	Agua (°)	Formamida (°)	Diyodometano (°)
Cornicabra	84 ± 4	77 ± 3	47 ± 3
Gordal	70 ± 4	47 ± 4	45 ± 4
Picual	78 ± 5	54 ± 5	56 ± 3
Lechín	76 ± 4	50 ± 3	49 ± 3

Tabla 6: Componentes de energía libre superficial de las distintas variedades de hojas con oxiclورو de cobre sin diluir

Tipo de Olivo	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{TOT} (mJ/m ²)
Cornicabra	33±2	3±0,4	3±2	40±1
Gordal	34±3	0,2±0,8	36±3	39±3
Picual	38±2	2±0,2	2±2	42±4
Lechín	35±2	2±2	30±4	36±2

Tabla 7: Componentes de la energía libre superficial de las distintas variedades de hojas con oxiclورو de cobre diluido 1:100

Tipo de Olivo	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{TOT} (mJ/m ²)
Cornicabra	35±2	1±0,1	5±2	40±3
Gordal	36±2	1±0,1	10±1	42±1
Picual	30±2	2±0,2	5±2	36±3
Lechín	35±2	1±0,1	5±2	40±3

Como podemos observar, el tratamiento con oxiclورو de cobre, modifica las propiedades de mojado de las hojas estudiadas, revirtiendo, en la mayoría de los casos el carácter hidrófobo de las muestras con valores de la componente electrón-donor superiores a 28.2 mJ/m^2 . En cambio, al diluir el tratamiento, observamos que para estas concentraciones no se aprecian variaciones importantes en las componentes de la energía libre superficial, y por tanto en sus propiedades de mojado

4.1.2. Datos de hojas de olivo enfermas.

El olivo puede presentar diferentes enfermedades, que se pueden percibir en el cambio de color de hoja, que normalmente, si es sana, es de un tono verde oscuro. Las enfermedades pueden aparecer por falta de nutrientes y esto conlleva que estas hojas tengan deficiencia en magnesio, calcio, potasio, entre otras.

Hemos recogido datos de tres tipos de hojas, en este caso, sin ningún tratamiento cúprico. Hemos cogido hojas de color amarillo (falta de hierro), hojas con repilo, hojas amarilla-verdosa (falta de magnesio) y hojas con una especie de puntos blancos en la superficie (falta de potasio) y vamos a comparar estos datos con una hoja sana para ver el efecto de la hidrofobicidad (23).

A continuación, se mostrará una tabla con todos los datos obtenidos del experimento en la página siguiente:

Tabla 8: Ángulos de contacto de las diferentes patologías de hojas de olivo

Tipo de Hoja	Agua (°)	Formamida (°)	Diyodometano (°)
Hoja sana	78±5	54±5	56±3
Hoja con falta de hierro	64±5	45±5	52±5
Hoja deficiente en magnesio	56±4	41±4	50±4
Hoja con repilo	68±5	45±4	53±5
Hoja con falta de potasio	84±4	48±5	55±4

Tabla 9: Componentes de energía libre superficial de cada una de las hojas enfermas

Tipo de Hoja	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{TOT} (mJ/m ²)
Hoja sana	30±2	2±0,2	5±2	36±3
Hoja con falta de hierro	33±3	1±0,3	15±4	42±4
Hoja deficiente en magnesio	34±2	1±0,2	22±3	44±3
Hoja con repilo	33±3	2±0,4	10±3	42±5
Hoja con falta de potasio	31±3	4±0,1	0,7±0,5	35±4

En este caso, vemos como la componente γ^- varía en función de la enfermedad que esta tenga, disminuyendo o aumentando la hidrofobicidad, debido quizás a la deficiencia de dichos metales en la hoja. Las demás componentes dan valores acordes a una superficie hidrófoba.

4.1.3. Datos de hojas procedentes de la Universidad de Jaén

En este apartado vamos a estudiar el comportamiento de hojas sanas de un olivo picual, situado en las inmediaciones de la Universidad de Jaén, junto al edificio C-3. En estas hojas vamos a centrar nuestro estudio, debido a que a estas hojas sí que les hemos aplicado todos los tratamientos (Oxicloruro de

cobre, óxido cuproso, y sulfato de cobre anhidro), tanto con disoluciones originales como diluidas ya que en el momento que analizamos estas hojas disponíamos de todos los tratamientos.

En este ensayo se hará una comparación entre hojas de este olivo sin ningún tipo de tratamiento con hojas a las que se le ha aplicado tratamiento. Primero se analizarán las hojas con los tratamientos usando la disolución original de cada uno. Seguidamente probaremos con la disolución 1:100 de cada compuesto cúprico.

Ahora vamos a mostrar todos los datos obtenidos en la siguiente página:

Tabla 10: Ángulos de contacto de las hojas con las disoluciones originales y sin tratar.

Tipo de Hoja	Agua (°)	Formamida (°)	Diyodometano (°)
Hoja UJAEN (Sin tratamiento)	82±4	53±4	46±3
Hoja UJAEN (Oxicloruro)	69±5	55±4	49±5
Hoja UJAEN (Cu ₂ O)	76±3	49±4	45±4
Hoja UJAEN (CuSO ₄ anhidro)	49±4	44±2	54±3

Tabla 11: Componentes de energía libre superficial de cada una de las hojas con sus respectivos tratamientos sin diluir.

Tipo de Hoja	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{TOT} (mJ/m ²)
Hoja UJAEN (Sin tratamiento)	37±2	1±0,09	3±1	39±2
Hoja UJAEN (Oxicloruro)	35±3	0,22±0,1	15±3	38±4
Hoja UJAEN (Cu ₂ O)	37±2	1±0,03	5±2	42±3
Hoja UJAEN (CuSO ₄ anhidro)	32±2	1±0,2	33±4	43±4

Comentando ahora este caso, vemos que todas las componentes tienen valores típicos de una superficie hidrófoba excepto cuando aplicamos el tratamiento con sulfato de cobre, cuyo valor de la componente electrón-donor se acerca a los límites establecidos de hidrofobicidad.

Ahora vamos a ver el efecto de estos tratamientos, diluyendo la disolución original a una dilución 1:100:

Tabla 12: Ángulos de contacto con disoluciones diluidas 1:100.

Tipo de Hoja	Agua (°)	Formamida (°)	Diyodometano (°)
Hoja UJAEN (Sin tratamiento)	82±4	53±4	46±3
Hoja UJAEN (Oxicloruro)	60±5	61±4	47±4
Hoja UJAEN (Cu ₂ O)	79±3	49±6	44±2
Hoja UJAEN (CuSO ₄ anhidro)	77±5	56±4	44±4

Tabla 13: Componentes de energía libre superficial con disoluciones diluidas 1:100

Tipo de Hoja	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{TOT} (mJ/m ²)
Hoja UJAEN (Sin tratamiento)	37±2	1±0,09	3±1	39±2
Hoja UJAEN (Oxicloruro)	36±2	0,24±0,01	33±4	43±3
Hoja UJAEN (Cu ₂ O)	38±2	1±0,5	3±0,07	42±2
Hoja UJAEN (CuSO ₄ anhidro)	38±2	0,3±0,1	8±2	40±3

En este último caso, el carácter hidrófobo de las hojas se mantiene, debido a los valores de las componentes obtenidas, salvo en el tratamiento con oxiclورو de cobre, que disminuye su hidrofobicidad.

4.1.1. *Discusión de los resultados expuestos*

Para justificar los resultados obtenidos en las diferentes tablas, se mostrarán a continuación unas representaciones, hechas con el programa Origin Pro, en las que se podrán ver las variaciones de las componentes de energía libre superficial en cada caso.

Empezaremos hablando del estudio de las diferentes variedades de olivos, que se mostrará a continuación:

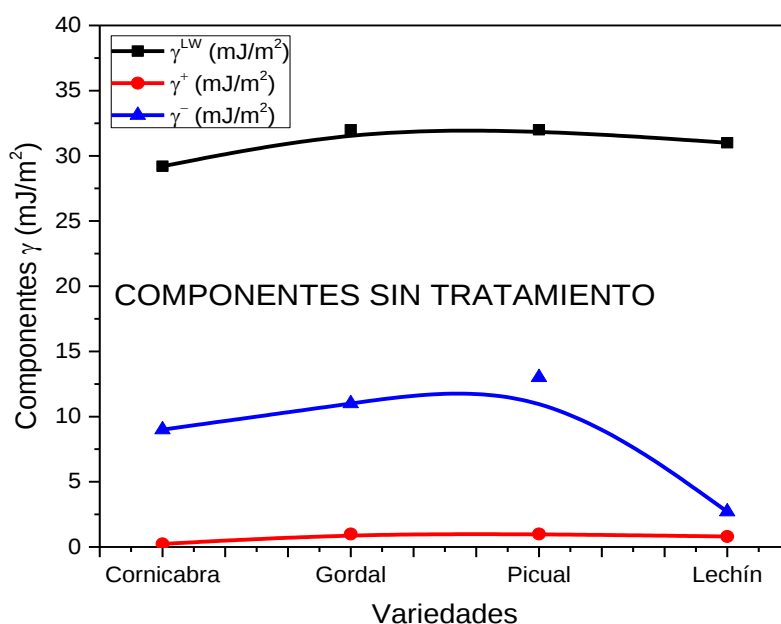


Figura 24: Representación gráfica de las componentes de los diferentes tipos de olivos

La Figura 24 muestra las componentes de la energía libre superficial de las hojas del olivo obtenidas para distintas variedades estudiadas, Cornicabra, Gordal, Picual y Lechín.

Los resultados muestran que la hoja del olivo se comporta como un material monopolar con una componente electrón-aceptor γ^+ prácticamente 0 y una componente electrón donante $\gamma^- \neq 0$, en torno a 10 mJ/m². Estos valores,

en el contexto de la teoría de van Oss, indican una fuerte hidrofobicidad. Destacar el caso de la variedad Lechín donde la componente γ^- toma valores especialmente bajos, debido a que el olivo tuviese alguna enfermedad, ya que los resultados obtenidos de un análisis posterior nos hacen pensar que sea debido a falta de potasio. En cuanto a la componente LW, obtenemos en todos valores de entre 29 y 32 mJ/m², por lo que podemos decir que presenta una moderada capacidad para estructurar moléculas de agua en su superficie.

Ahora se mostrará la representación con el tratamiento, en este caso, oxiclورو de cobre:

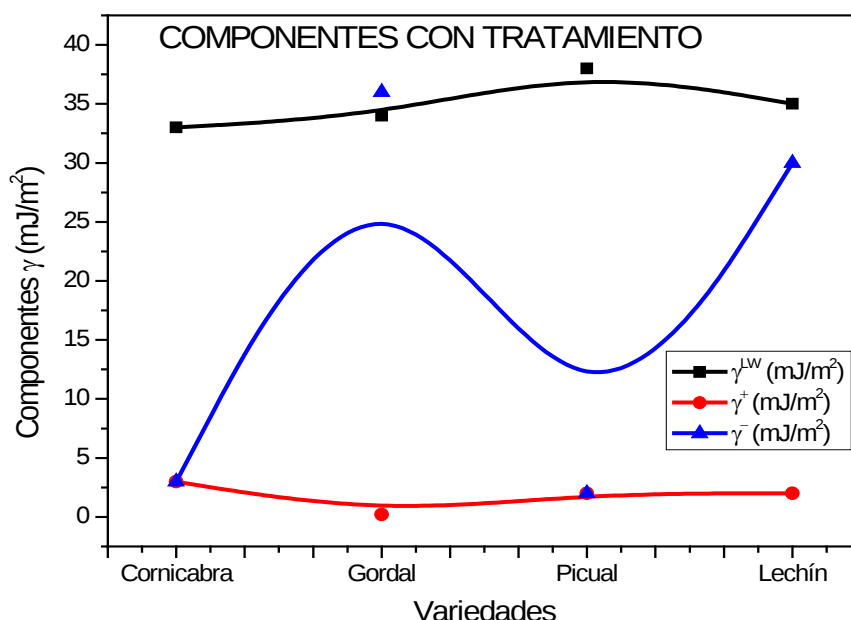


Figura 25: Representación gráfica de las componentes de los diferentes tipos de olivos con oxiclورو de cobre

La Figura 25 muestra cómo hay una pequeña variación en las componentes de energía libre superficial. Si nos fijamos en la representación vemos como en dos de los olivos, Gordal y Lechín respectivamente, se acercan claramente a los valores de los límites de hidrofobicidad, es decir, $\gamma^+ = 0$ mJ/m² y $\gamma^- < 28,2$ mJ/m². Si comparamos estos valores con los de la Figura 24, observamos que su componente electrón-donante aumenta considerablemente en estos dos olivos, por lo que decimos que estas hojas son menos hidrófobas. En cuanto a los demás olivos, vemos que la componente electrón-donante es baja por lo que serán muy hidrófobas. Con respecto a la componente electrón-

aceptor (γ^+), en todos los olivos da valores próximos a cero, lo que nos permite decir que las hojas del olivo son un material monopolar y de carácter electro donante. En cuanto a la componente γ^{LW} , parámetro que indica la capacidad que tiene la superficie de estructurar moléculas de agua en torno a ella, podemos decir que todas tienen un valor similar, por lo que podrán formar moléculas de agua en su superficie.

Ahora veremos el efecto de este pesticida al hacer una dilución 1:100:

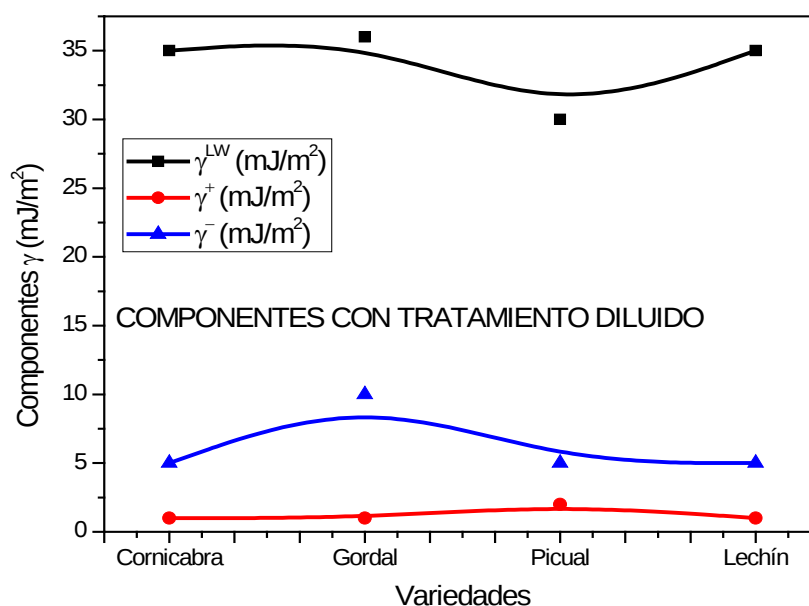


Figura 26: Representación gráfica de las componentes de los diferentes tipos de olivos con oxiclورو de cobre diluido 1:100

La Figura 26, muestra los resultados obtenidos con hojas tratadas con oxiclورو de cobre diluido, vemos como en todas las hojas de los distintos olivos la componente γ^- es similar a la de las hojas sin tratamiento, por lo que no hay variación en la hidrofobicidad de estas. La componente γ^+ no varía con respecto al ensayo sin tratamiento de la Figura 24, debido a que los valores están entre 0 y 2, por lo que son 0 aproximadamente. Tampoco varía la componente γ^{LW} , que tiene valores altos y se podrán formar moléculas de agua en la superficie de estas. Así que, podemos afirmar que cuando el tratamiento se diluye en la proporción estudiada no existen variaciones importantes en las propiedades superficiales de las hojas del olivo en comparación con las hojas sin tratar, lo

cual sería estupendo, si a estas concentraciones el poder antiséptico de los tratamientos se conservara.

Ahora se mostrará la representación de los ensayos con hojas cogidas en la Universidad de Jaén:

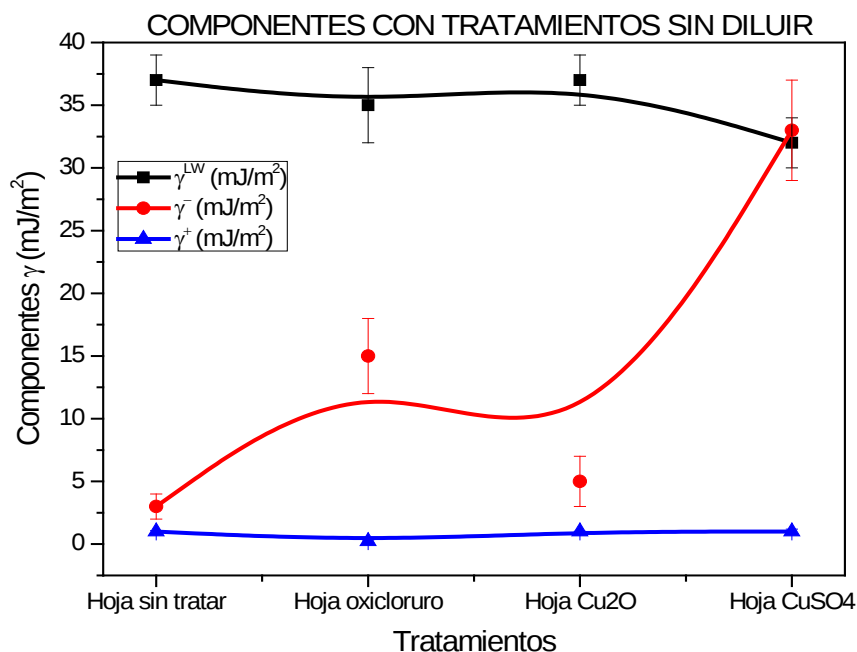


Figura 27: Representación gráfica de las componentes de las hojas con los distintos tratamientos cúpricos

La Figura 27 muestra el valor de las componentes de la energía libre superficial tras el tratamiento con distintos compuestos cúprico comerciales utilizados comúnmente para el tratamiento del olivo. Las concentraciones utilizadas son las que hay expuestas en el apartado “*Procedimiento experimental*”.

Los resultados muestran que una ligera subida de la componente dispersiva γ^{LW} de 30 a 35 mJ/m², lo que le da una capacidad moderada de formar moléculas de agua en su superficie. La componente electrón-aceptor parece no verse modificada por el tratamiento, mientras que la componente electrón-donante sí que experimenta variaciones significativas, viéndose modificada sustancialmente en el caso del tratamiento con oxiclورو de cobre tomando valores en torno a los 15 mJ/m² y siendo extremo este comportamiento en el caso del sulfato de cobre en cuyo caso se alcanzan los 34 mJ/m². Estos cambios

en el valor de γ^- indican que el tratamiento disminuye la hidrofobicidad en el caso del oxiclورو, invirtiendo el carácter de la superficie a hidrófilo, en el caso del sulfato de cobre.

Con el objeto de ver el efecto que la concentración del compuesto de cobre tiene sobre estas propiedades, hemos diluido la concentración propuesta por el fabricante 100 veces, los resultados se muestran en la gráfica siguiente:

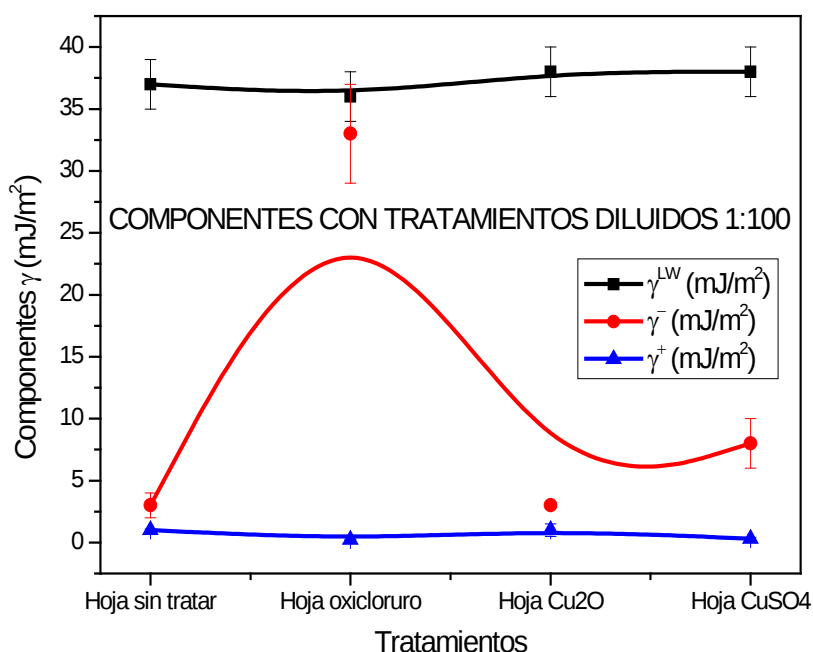


Figura 28: Representación gráfica de las componentes de las hojas con los distintos tratamientos cúpricos diluidos 1:100

En este tratamiento, notamos varias diferencias con respecto al anterior. La primera diferencia es que la componente γ^- de las hojas tratadas con oxiclورو ha subido considerablemente con respecto a la hoja sin tratar, por lo que, en esta parte del experimento, la hidrofobicidad con este tratamiento diluido bajará considerablemente. La segunda diferencia la tenemos en las hojas tratadas con sulfato de cobre, en la que la componente electrón-donante ha pasado de tener valores altos a bajar hasta 8 mJ/m², valores similares a los de la hoja sin tratar. Por lo tanto, decimos que dicha superficie, con el tratamiento diluido, vuelve a tener hidrofobicidad alta, debido a que no se alcanzan valores del límite de hidrofobicidad. En cuanto a la componente γ^+ , en todos los casos son próximos a 0, ya que los valores están comprendidos entre 0 y 1, por lo que

aproximadamente es 0, por lo tanto, son de carácter electrón-donante y también será un material monopolar.

Para finalizar el análisis, hemos estudiado si el análisis de las componentes de la energía libre superficial, nos permitiría caracterizar algunas de las patologías típicas que afecta al cultivo del olivar, la deficiencia de hierro, de magnesio, de potasio, y el repilo. Se mostrará la representación abajo:

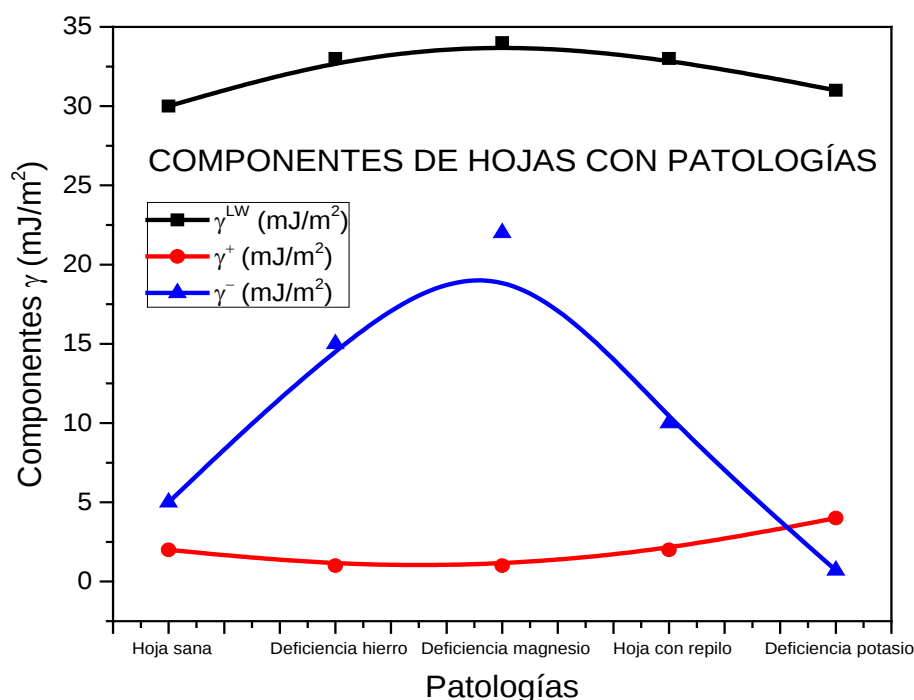


Figura 29: Representación gráfica de las componentes de las hojas con enfermedades

Los resultados obtenidos muestran que, en general, la deficiencia de estos metales se traduce en un aumento de la componente electrón-donor, salvo en el caso del potasio, que confiere un carácter apolar a las hojas del olivo. Esto nos hace pensar que los resultados anómalos obtenidos para la variedad Lechín en el caso de hojas sin tratar, pueda deberse a que el olivo estudiado poseyera esta patología. También llama la atención la similitud entre los datos obtenidos para la deficiencia de hierro y la aparición de repilo, quizás esta patología se pueda asociar a la deficiencia de hierro en la plantación.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se concluye:

- Los valores de las componentes de la energía libre superficial de las hojas del olivo muestran que se trata de un material monopolar, con un claro carácter electrón-donor y con una notable hidrofobicidad.
- El trabajo realizado sobre las distintas variedades analizadas, muestra que no existen grandes diferencias entre los resultados de la energía libre superficial.
- Los resultados obtenidos muestran un claro efecto de las sustancias cúpricas en las componentes de energía libre superficial cuando las concentraciones utilizadas son las comerciales. Si los tratamientos se diluyen 100 veces, tal efecto no es apreciable.
- De los compuestos cúpricos usados (propuestos por el fabricante), todos afectan significativamente a la energía libre superficial de las hojas, salvo el óxido cuproso, que no las modifica sustancialmente.
- Del estudio de las componentes de la energía libre superficial para algunas de las patologías típicas en este cultivo, el análisis realizado se muestra como una herramienta útil para su diagnóstico.
- De la aplicación de este análisis a las propiedades superficiales de las hojas del olivo, concluimos que estas son claramente hidrófobas y que esta propiedad se modifica sustancialmente con los tratamientos periódicos, que se realizan para optimizar la cosecha.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. ABAZA, L., TAAMALLI, A., NSIR, H. and ZARROUK, M. Olive Tree (*Olea Europeae* L.) Leaves: Importance and Advances in the Analysis of Phenolic Compounds. *Antioxidants*, DEC, 2015, vol. 4, no. 4. pp. 682-698 ISSN 2076-3921. DOI 10.3390/antiox4040682.

2. BARRANTES RODRÍGUEZ, L.D. *Descripción De Las Microestructuras Superficiales De Algunas Especies De Orquídeas Con Hidrorepelencia En Busca De Patrones De Estructuras Superhidrofóbicas*. Universidad de Costa Rica, 2016.
3. BERDONCES, J.L. Propiedades Biológicas E Hipotensoras De Las Hojas De Olivo. *Natura Medicatrix: Revista Médica Para El Estudio Y Difusión De Las Medicinas Alternativas*, 1984, no. 6. pp. 31-36. Available from: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/oaiart?codigo=6963640> ISSN 0212-9078.
4. CADENA 100. El 'Mar De Olivos' De Jaén, Candidato a Entrar Como Patrimonio Mundial De La Unesco, Abril 22, 2021. Available from: https://www.cadena100.es/trending-topic/noticias/mar-olivos-jaen-candidato-entrar-como-patrimonio-mundial-unesco-20210422_1251726
5. CALERO, J., et al. Effect of Organic Agriculture and Soil Forming Factors on Soil Quality and Physiology of Olive Trees. *Agroecology and Sustainable Food Systems*, Feb 1, 2013, vol. 37, no. 2. pp. 193-214. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10440046.2012.718998> CrossRef. ISSN 2168-3565. DOI 10.1080/10440046.2012.718998.
6. CHIBOWSKI, E. Apparent Surface Free Energy of Superhydrophobic Surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Jan 1, 2011, vol. 25, no. 12. pp. 1323-1336. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1163/016942411X555890> CrossRef. ISSN 0169-4243. DOI 10.1163/016942411X555890.
7. Claudina Navarro Walter. *El Extracto De Hoja De Olivo Ayuda a Las Personas Con Diabetes*. Oct 18, 2019 Available from: https://www.cuerpomente.com/salud-natural/tratamientos/extracto-hoja-olivo-diabetes_5351#:~:text=Los%20estudios%20indican%20que%20el,a%20las%20c%C3%A9lulas%20y%20tejidos.
8. Cocina y Aficiones. El Olivo “cornicabra” Y Su Aceite, Jul , 18, 2014. Available from: <https://www.cocinayaficiones.com/el-olivo-y-su-aceite-el-olivo-cornicabra-y-su-aceite-casas-de-hualdo/>.

9. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, et al. *El Repilo Del Olivo Y Del Acebuche*. August, 2010.
10. Consejo Económico y Social de la Provincia de Jaén. *Análisis De La Rentabilidad Económica De Las Explotaciones De Olivar De La Provincia De Jaén*. Jaén: 2010.
11. CProject. *Hidrofilicidad*. Jan 2, 2022 Available from: <https://us.costsproject.org/32541-hydrophilicity.html>.
12. DRELICH, J.W., et al. Contact Angles: History of Over 200 Years of Open Questions. *Surface Innovations*, Feb 1, 2020, vol. 8, no. 1-2. pp. 3-27 CrossRef. ISSN 2050-6252. DOI 10.1680/jsuin.19.00007.
13. EL PORTAL DEL ACEITE DE OLIVA. *El Olivo, El Árbol Del Oro Líquido*. Available from: <https://www.aceitedeoliva.com/olivo/>.
14. FERNÁNDEZ-ESCOBAR, R. and RALLO, L. *El Cultivo Del Olivo*. Madrid: Mundi-Prensa, 2008 Available from: <https://elibro.net/ereader/elibrodemo/35826> ISBN 9788484742340.
15. Fyton. *Olivo Lechín De Granada O Cuquillo*. Available from: <https://fyton.es/lechin-granada-cuquillo/>.
16. Hielscher Ultrasonics. *Extracción Ultrasónica De Extracto De Hoja De Olivo*. Available from: <https://www.hielscher.com/es/ultrasonic-extraction-of-olive-leaf-extract.htm>.
17. Huile d'olive de Kabylie. *Maladies Et Ravageurs Des Oliviers*. May , 27, 2020 Available from: <https://huiledolivedekabylie.com/projet/maladie-des-oliviers/>.
18. INFINITIA Industrial Consulting. *Sustancias Hidrofóbicas ¿Qué Son Y Para Qué Se Utilizan?* May 24, 2021 Available from: <https://www.infinitiaresearch.com/noticias/sustancias-hidrofobicas-que-son-y-uso/>.

19. KRIPKIT. *Hidrofilia*. Mar 3, 2021 Available from: <https://kriple.com/hidrofilia/>.
20. Lifeder. *Adherencia Física: En Qué Consiste Y Ejemplos*. May 19, 16 Available from: <https://www.lifeder.com/adherencia-fisica-en-que-consiste-y-ejemplos/>.
21. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Miguel Gómez-Escalonilla Sánchez-Heredero and Javier Vidal Hernández. *Variedades Del Olivar*. Madrid: 2006.
22. Olipremium. *Gordal*. Sep , 24, 2015 Available from: <https://olipremium.com/tag/gordal-de-granada/>.
23. OLIVARUM. *Interpretación De Análisis Foliar*. August 9, 2016 Available from: <http://www.olivarum.es/interpretacion-de-analisis-foliar/>.
24. ONTIVEROS ORTEGA, A. *Adhesión De Partículas Coloidales Sobre Superficies Sólidas De Interés Tecnológico : Aspectos Cinéticos Y Predicciones Termodinámicas*. [S.I.]: [s.n.], 1996, Mar 25, 2019.
25. Premium Shield. *PPF - Film Protector De Pintura Con Alta Repelencia Al Agua*. Mar , 4, 2020 Available from: <https://premiumshield.es/ppf-film-protector-pintura-alta-repelencia-agua/>.
26. Provedo. *Picual*. Available from: <https://www.provedo.com/es/producto/arboles-frutales/olivo/picual/>.
27. RIVERA LÓPEZ, L. *Determinación De Las Propiedades Superficiales De Las Mascarillas Quirúrgicas Y Su Variación Con El pH*. Universidad de Jaén, Jul 9, 2021.
28. Sanosil. *Peróxido De Hidrógeno En La Agricultura*. SEP , 16, 2021 Available from: <https://sanosil.es/blog/peroxido-hidrogeno-agricultura/>.
29. SERCOPAG. *Tratamiento En Olivar Después De Cosecha*. Nov 22, 2020 Available from: <https://sercopag.com/tratamiento-olivar-despues-cosecha/>.

30. SONG, J. and FAN, L. Temperature Dependence of the Contact Angle of Water: A Review of Research Progress, Theoretical Understanding, and Implications for Boiling Heat Transfer. *Advances in Colloid and Interface Science*, Feb, 2021, vol. 288. pp. 102339. Available from: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2020.102339> PubMed. ISSN 0001-8686. DOI 10.1016/j.cis.2020.102339.
31. SUN, J. *Olive Leaf Series Products - Comprise Tea, Soluble Granules, Bean-Milk Powder, Vermicelli and Beer Extracted from the Olive Leaf*. CN102640 20 Mar 1999: .
32. Tecnimacor. *¿Qué Es El Antiadherente Cerámico?* May , 21, 2018 Available from: <https://www.tecnimacor.es/que-es-el-antiadherente-ceramico/>.
33. VALDERRAMA, L. and MIRANDA, H. *DETERMINACION DE LA ENERGIA LIBRE SUPERFICIAL MEDIANTE LA MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO A MINERALES DE LA REGIÓN DE A T ACAMA.* , Nov, 2005.
34. VAN OSS, C.J., GOOD, R.J. and CHAUDHURY, M.K. The Role of Van Der Waals Forces and Hydrogen Bonds in “hydrophobic Interactions” between Biopolymers and Low Energy Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, vol. 111, no. 2. pp. 378-390. Available from: [https://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90041-X](https://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(86)90041-X) CrossRef. ISSN 0021-9797. DOI 10.1016/0021-9797(86)90041-X.
35. Victoria Fernández and Jaime Colchero. *Desvelado Uno De Los Mayores Enigmas De Las Superficies Biológicas*. Jan 3, 2022 Available from: <https://www.eulixe.com/articulo/ciencia/desvelado-mayores-enigmas-superficies-biologicas/20220103095942024933.html>.
36. VIDOY RUIZ, D. *Revisión De Las Técnicas De Determinación De Energía Superficial De Un Sólido: Aplicaciones En Materiales En Forma De Polvo Y Fibrosos*. Jaén: Universidad de Jaén, Oct 15, 2020.