



# Propiedades mecánicas de monocapas de Langmuir con reómetro interfacial de aguja

Javier Tajuelo Rodríguez

Trabajo Fin de Máster  
Física de Sistemas Complejos

Curso 2012/2013

Tutor:

Dr. D. Miguel Ángel Rubio Álvarez

Directores:

Dr. D. Juan Manuel Pastor Ruiz

Dr. D. Fernando Martínez Pedrero



# Índice

---

<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1 Reología interfacial.....	1
<b>2. Teoría</b> .....	4
2.1 Definiciones previas.....	4
2.2 Elasticidad.....	4
2.3 Viscosidad.....	6
2.4 Viscoelasticidad.....	8
2.5 Respuesta debida a la subfase.....	9
2.6 Ácido araquídico.....	12
<b>3. Materiales y métodos</b> .....	14
3.1 Componentes del reómetro interfacial de aguja.....	14
3.2 Fuerza ejercida sobre la aguja magnética.....	15
3.3 Procedimiento experimental.....	16
3.4 Interfase agua-aire limpia.....	16
<b>4. Resultados</b> .....	22
4.1 Relación de amplitudes y desfase para el ácido araquídico.....	22
4.2 Cálculo de los módulos viscoelásticos.....	24
<b>5. Conclusiones</b> .....	28
<b>6. Referencias</b> .....	30



# 1. Introducción

---

Reología (*Rheos* → "que fluye" en griego) es la ciencia del flujo y deformación de la materia. La relación entre esfuerzo y deformación es propio de cada material. Podemos definir reología como la caracterización de los materiales a partir de las relaciones entre esfuerzos y deformaciones. El ámbito de aplicación de esta rama científica es extenso, tanto en la investigación y desarrollo de nuevos materiales como en su uso industrial. Desde el sector alimenticio, hasta el farmacéutico, pasando por cosméticos, asfaltos o derivados del petróleo entre otros muchos, necesitan conocer las propiedades mecánicas de sus productos. Por ejemplo, un fabricante de pinturas necesita [1], en primer lugar, un producto estable que garantice que el almacenaje durante un período de tiempo determinado no modifique su homogeneidad; además, debe ser de fácil aplicación y no deslizar una vez extendida (es decir, debe comportarse como un líquido cuando la aplicamos y como un sólido tras extenderla). Todas estas propiedades se pueden estudiar previamente analizando su reología.

En este trabajo nos centraremos en sistemas bidimensionales, que presentan diagramas de fase en algunos aspectos diferentes a los sistemas correspondientes en tres dimensiones. Las isothermas  $\Pi$ -A presentan saltos agudos que se interpretaron en un principio como transiciones de fase de orden superior [2]. Se sabe que el comportamiento de las monocapas de surfactantes viene en gran parte determinado por las interacciones entre su cadena hidrófoba y su cabeza hidrófila. Sin embargo, aún no se tiene una ecuación de estado que reproduzca los resultados experimentales obtenidos. El modelo comúnmente empleado para sistemas bidimensionales es una ecuación de estado tipo van der Waals, pero sólo predice transiciones de primer orden. Una posible explicación de estas discrepancias fue propuesta por Langmuir en 1933 [3], quien sugirió que la transición LC→LE se produce mediante la ruptura de la monocapa en fase LC en agrupaciones moleculares (micelas bidimensionales). Posteriormente, la existencia de estas agrupaciones moleculares superficiales fue observada experimentalmente [4], así como la coexistencia de distintas fases [5]. A partir de entonces la obtención de una ecuación de estado que ayude a predecir las condiciones a las que se observan las diferentes fases y transiciones de fase ha sido ampliamente tratada [6, 7], y el orden de las transiciones aún está bajo discusión [8].

## 1.1 Reología interfacial

En este trabajo nos centraremos en una rama específica de la reología, aquella que estudia las propiedades de las interfases que se forman entre dos fluidos, la reología interfacial. Los fenómenos interfaciales dominan el comportamiento de numerosos materiales, como puede ser el caso de los sistemas coloidales (espumas, suspensiones o microemulsiones entre otros). La relación área/volumen crece con el inverso del tamaño de la partícula (toma la forma  $3/R$  para partículas esféricas, donde  $R$  es el radio). Si consideramos, por ejemplo, una emulsión, tenemos una parte continua y otra dispersa formada por pequeñas microgotas. La relación anterior nos da una idea de la importancia que cobran los fenómenos superficiales en el comportamiento de este tipo de sistemas. Además, las monocapas de Langmuir (películas monomoleculares en la interfase agua-aire formadas por moléculas anfifílicas) son un excelente modelo para membranas biológicas y para surfactantes estabilizadores que se añaden a suspensiones coloidales. Así mismo, son el punto de partida para la deposición Langmuir-Blodgett, donde un sustrato sólido se hace pasar a través de la monocapa, transfiriendo una o más películas de las moléculas [9].

En las superficies existen dos modos principales de movimientos, longitudinales y transversales, correspondientes a movimientos en el plano de la superficie y fuera del plano, respectivamente. En la reología dilacional se estudia el comportamiento viscoelástico de los sistemas bidimensionales considerando sólo los movimientos en el plano  $xy$ . Podemos considerar dos componentes del movimiento dilacional, compresión y cizalla. En el primero distinguimos regiones de la monocapa que sufren esfuerzos compresivos y otras que sufren esfuerzos expansivos. En el modo de cizalla, que es el correspondiente al dispositivo empleado en este trabajo, se generan movimientos laterales que no deforman las líneas de fluido contiguas de la monocapa.

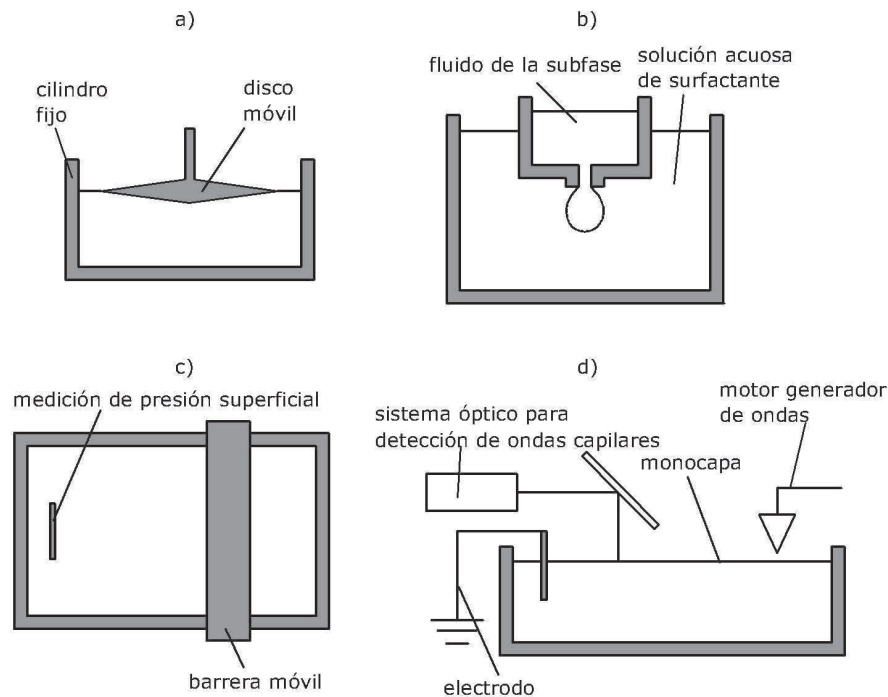


Figura 1 Algunos dispositivos empleados en reología superficial. a) Rotacional ; b) Oscilación de gotas ; c) Barrera oscilatoria ; d) Ondas capilares

Son numerosos los dispositivos experimentales diseñados para estudiar propiedades reológicas de monocapas [10]. Podemos mencionar (ver figura 1):

a) Reómetros superficiales rotacionales → Constituidos por un recipiente cilíndrico fijo y un disco concéntrico móvil. El disco genera una fuerza sobre la monocapa a lo largo de su borde. Conocido el torque aplicado, la posición angular en cada instante y la distancia entre el disco y el recipiente, es posible extraer la información necesaria para calcular los módulos viscoelásticos de la monocapa.

b) Métodos basados en la oscilación de gotas [11] → A partir de la forma de la gota y su dependencia con la presencia de surfactantes se pueden medir propiedades reológicas. A medida que el volumen de la gota oscilatoria cambia, también lo hace la presión superficial en la interfase. Se han diseñado diversos dispositivos que permiten explorar distintos rangos de frecuencias [12-15]

c) Barrera oscilatoria → La monocapa se forma en un canal con tres lados fijos y un cuarto que es una barrera móvil. Un movimiento oscilatorio de la barrera induce cambios en la concentración de surfactante y la presión superficial. Este dispositivo permite determinar el módulo elástico y viscosidad dilacional [16].

d) Ondas capilares → Estas ondas pueden generarse bajo la acción de pequeñas perturbaciones y sus

características están relacionadas con fuerzas superficiales. Los cambios de presión superficial en los valles y crestas de las ondas están relacionados con la viscosidad superficial [10].

En nuestro caso emplearemos un reómetro interfacial de aguja [17,18]. Está formado por una bandeja en cuyo interior se introduce agua de alta pureza. Sobre la interfase agua-aire formada se deposita la monocapa de surfactante. A continuación se ejerce sobre la monocapa una tensión (fuerza/longitud) a través de una aguja magnética, que usamos a la vez como excitación y testigo, y que movemos mediante la generación controlada de un gradiente de campo magnético. La posición de equilibrio de la aguja se fija colocando un imán de neodimio en la cubierta de la bandeja, de modo que se genera un pozo de potencial que centra la aguja en la posición deseada en ausencia de fuerzas. La deformación provocada, que se medirá en cada instante mediante el seguimiento de la posición de la aguja con una cámara CCD, cizallará la monocapa que la circunda.

Estudiaremos las propiedades de la monocapa formada por el ácido araquídico (o ácido eicosanoico) en la interfase agua-aire. Su fórmula química es  $C_{20}H_{40}O_2$  y se trata de una molécula anfifílica.

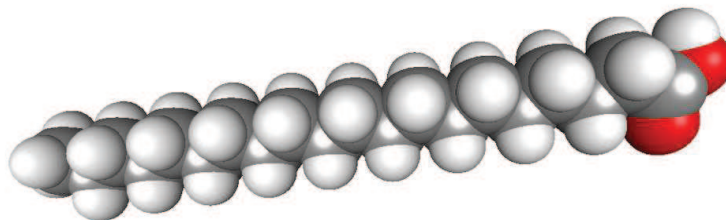


Figura 2. Estructura química del ácido araquídico (extraído de Wikimedia Commons)

Las moléculas anfifílicas se caracterizan por tener una larga cadena hidrófoba y un extremo hidrófilo, por lo que, a bajas concentraciones y en condiciones de equilibrio, permanecen en la interfase sin disolverse en la subfase. También podemos emplear la denominación tensioactivo o surfactante, términos que subrayan la capacidad de estos compuestos para modificar la tensión superficial en la interfase entre dos fluidos. Las monocapas formadas por ácidos grasos son unas de las más estudiadas en la bibliografía [19], debido al complejo diagrama de fases que presentan. El diagrama de fases de estos sistemas cuasi-bidimensionales suele determinarse estudiando las variaciones de la presión superficial, definida como la diferencia entre la tensión superficial de la interfase agua-aire y la tensión superficial de la interfase aire-agua-surfactante, con la temperatura o la concentración. Diversos autores [20-24] han caracterizado las isotermas  $\Pi$ -A (donde A representa el área por molécula) encontrando fase gaseosa, líquido expandido (LE) y líquido condensado (LC). En este trabajo veremos la respuesta de la monocapa en las fases líquidas.

## 2. Teoría

### 2.1 Definiciones previas

Hagamos un breve análisis sobre las magnitudes que mide un reómetro y sus dimensiones. Esto nos servirá para introducir las diferencias fundamentales entre reología 3D y 2D. Consideremos un sólido de dimensiones  $a \times b \times c$ . Supongamos que, manteniendo fija su base inferior, ejercemos sobre su base superior una fuerza de cizalla  $F$  como se indica en la figura 3a. Como respuesta a este esfuerzo, el sólido se deformará y su base superior se desplazará una distancia  $x$ . Si tenemos en cuenta que la fuerza aplicada puede depender del tiempo,  $F(t)$ , la deformación también cambiará con el tiempo y podemos introducir una velocidad  $v(t) = \frac{dx(t)}{dt}$ . Las magnitudes que mide un reómetro son:

- Deformación: Es una magnitud adimensional, que en el caso de la figura 3a toma la forma  $\gamma(t) = \frac{x(t)}{b}$
- Tensión: Es la fuerza dividida por la superficie sobre la que se aplica,  $\sigma(t) = \frac{F(t)}{ac}$ . En reología 3D tiene unidades de  $N/m^2$ .
- Velocidad de deformación:  $\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma(t)}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dx(t)}{dt}$ . Vemos que tiene unidades de  $s^{-1}$ .

Ahora consideremos que sometemos a cizalla un sistema bidimensional de dimensiones  $a \times b$  (ver figura 3b). Las expresiones para la deformación y la velocidad de deformación son exactamente las mismas que en el caso 3D, pero ahora la tensión se aplica a lo largo de un borde del sólido, es decir,  $\sigma(t) = \frac{F(t)}{a}$ . La unidades de la tensión en reología 2D son entonces  $N/m$ .

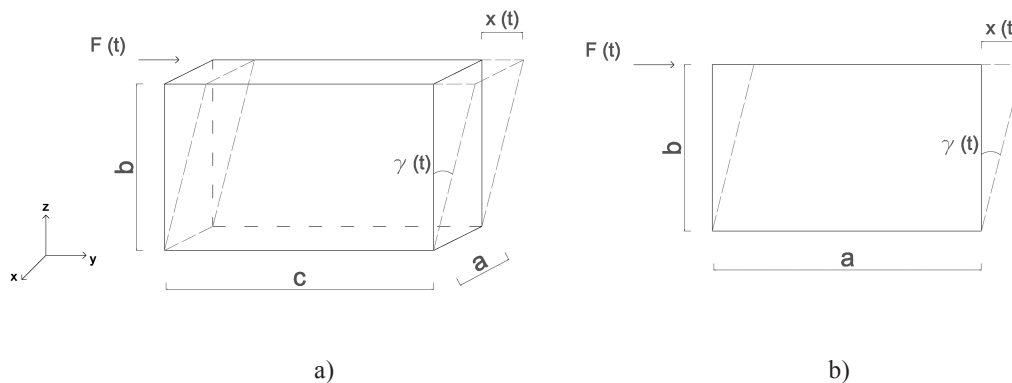


Figura 3. a) Sólido tridimensional sometido a un esfuerzo de cizalla. La base superior sufre un desplazamiento  $x(t)$  y el cuerpo tiene una deformación  $\gamma(t)$ . b) Sólido bidimensional sometido a un esfuerzo de cizalla. Ahora la tensión tiene unidades de  $N/m$ .

### 2.2 Elasticidad

Robert Hooke desarrolló en 1678 su "True Theory of Elasticity", donde describe el sólido elástico lineal proponiendo una relación lineal entre la tensión ejercida sobre el sólido y su deformación:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (1)$$



El primer miembro de la ecuación (1) es el tensor de tensiones, definido como:

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Donde  $\sigma_{ij}$  es la tensión dirigida en la dirección del eje  $i$  aplicada en el plano perpendicular al eje  $j$ . Por tanto, identificamos los elementos de la diagonal del tensor de tensiones con esfuerzos de compresión o tracción, mientras que el resto de elementos con esfuerzos de cizalla. De modo análogo, el tensor de deformación es:

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3)$$

Los elementos de la diagonal son dilataciones provocados por esfuerzos de tracción o compresión, y el resto son deformaciones provocadas por esfuerzos de cizalla. Tomando el caso unidimensional e identificando  $\sigma_{xx} = \sigma$ ,  $\epsilon_{xx} = \epsilon$ , y  $C_{xx} = E$ , la ecuación constitutiva (1) toma la forma:

$$\sigma = E \epsilon \quad (4)$$

El módulo elástico  $E$ , además de ser la constante de proporcionalidad entre tensión y deformación, proporciona una medida de "almacenamiento" de energía que permite al sólido recuperar su forma original cuando deja de aplicarse la tensión. Es decir, si queremos mantener constante la deformación de un sólido elástico durante un intervalo de tiempo, debemos mantener durante ese tiempo la tensión que originó dicha deformación (ver figura 4).

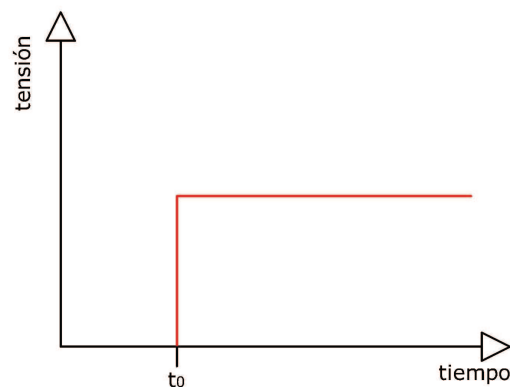


Figura 4. Respuesta de un sólido elástico a un experimento de relajación de esfuerzo. Aplicamos una tensión en  $t = t_0$ . Después ejercemos la tensión necesaria para que la deformación se mantenga en el tiempo.

También podemos determinar los desplazamientos y las tensiones en el seno de un sólido elástico, sometido a la acción de fuerzas exteriores y desplazamientos impuestos, mediante la ecuación de Navier. Esta ecuación tiene en cuenta:

- Condiciones de equilibrio:  $\nabla \cdot \sigma_{ij} + \mathbf{f} = 0$ , donde  $\mathbf{f}$  son las fuerzas por unidad de volumen que actúan en el interior del cuerpo.
- Ecuaciones constitutivas:  $\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) + \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ , donde  $\lambda, \mu$  son los

coeficientes de Lamé y  $u_i$  son los desplazamientos, relacionados con las deformaciones mediante

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$

Las condiciones de equilibrio y las ecuaciones constitutivas pueden escribirse de forma compacta en una sola ecuación vectorial denominada ecuación de Navier:

$$\mathbf{f} + (\lambda + \mu) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu \Delta \mathbf{u} = 0 \quad (5)$$

### 2.3 Viscosidad

La viscosidad representa el caso ideal opuesto a la elasticidad cuando estudiamos las propiedades mecánicas de un material. En este caso, la respuesta ante una tensión ejercida no es sufrir una deformación elástica recuperable, sino fluir. La descripción analítica de este comportamiento viene dada por la ecuación de Navier-Stokes para un fluido incompresible:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{grad}) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \mathbf{grad} p + \frac{\eta}{\rho} \Delta \mathbf{v} \quad (6)$$

Donde  $v$  es la velocidad del fluido,  $\rho$  es la densidad del fluido y  $\eta$  el coeficiente de viscosidad dinámica.

Por otro lado, el tensor de tensiones toma la forma:

$$\sigma_{ik} = -p \delta_{ik} + \eta \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) \quad (7)$$

Donde  $\sigma_{ik}$  es la tensión en la dirección  $i$  ejercida sobre el plano perpendicular a  $k$ , y  $p$  es la presión del fluido. Apliquemos este modelo a un sistema como el descrito en la figura 5.

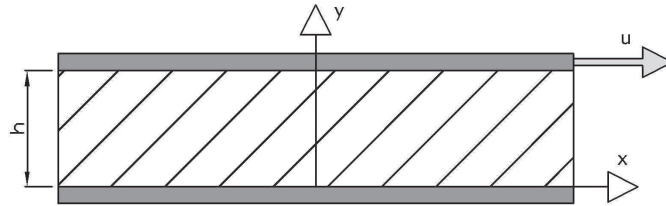


Figura 5. Flujo de un fluido viscoso entre dos planos infinitos paralelos separados una distancia  $h$ . La zona rayada es el fluido. El plano inferior se mantiene en reposo y el superior con una velocidad constante  $\vec{u}$

Supongamos que el plano inferior se mantiene en reposo, mientras que el plano superior tiene una velocidad constante  $\vec{u}$ . Utilizando el sistema de referencia de la figura 5, por simetría asumimos que la velocidad del fluido sólo tiene componente  $x$ , y que además tanto velocidad como presión deben ser independientes de las coordenadas espaciales  $x$ ,  $z$ . A partir de la ecuación de Navier-Stokes (6), llegamos fácilmente a:

$$\frac{d p}{d y} = 0 ; \quad \frac{d^2 v}{d y^2} = 0 \quad (8)$$

Por tanto la presión es constante y la velocidad depende linealmente de la coordenada  $y$ . Aplicando las condiciones de contorno,  $v(y = 0) = 0$ ,  $v(y = h) = u$ , obtenemos que el perfil de velocidades es  $v = y \frac{u}{h}$ . En cuanto al tensor de tensiones de la ecuación (7), tenemos que la tensión normal sobre los planos es  $\sigma_{yy} = p$ , como era de esperar, mientras que la tensión de rozamiento tangencial sobre el plano  $y = 0$  es:

$$\sigma_{xy} = \eta \frac{d v}{d y} = \eta \frac{u}{h} \quad (9)$$

En contraposición con la ecuación (1) que definía el comportamiento de un sólido elástico ideal, ahora la tensión no es proporcional a la deformación, sino al gradiente de la velocidad, esto es, a la velocidad de deformación  $\dot{\gamma}$ . La constante que las relaciona es el coeficiente de viscosidad  $\eta$ .

Siguiendo la comparación con el sólido elástico,  $\eta$  representa ahora una medida de la "disipación" de energía. Un fluido viscoso no sufre una deformación recuperable cuando cesa la tensión que lo provoca, sino que fluye y mantiene la deformación generada cuando desaparece la tensión. Un experimento de relajación de esfuerzo para un material puramente viscoso se representa en la figura 6:

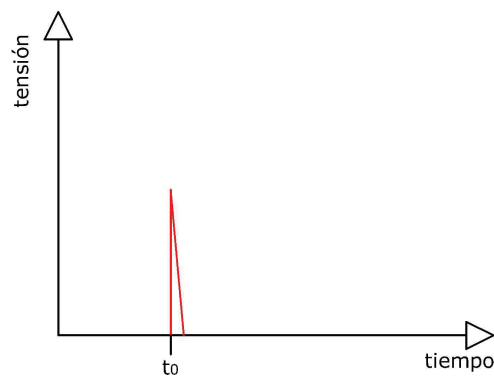


Figura 6. Respuesta de un fluido viscoso a un experimento de relajación de esfuerzo. Se aplica una tensión determinada en  $t = t_0$ . Al contrario que para el sólido elástico, la tensión necesaria para mantener constante la deformación provocada en  $t_0$  se hace nula.

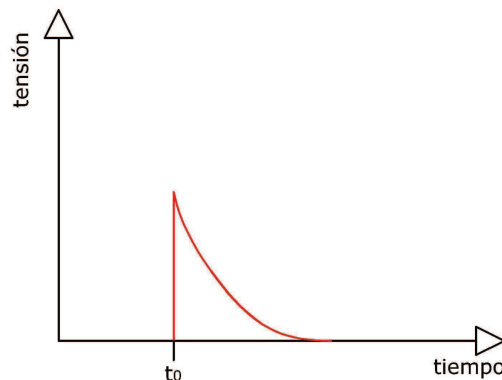


Figura 7. Respuesta de un material viscoelástico a un experimento de relajación de esfuerzo

## 2.4 Viscoelasticidad

Los dos casos estudiados anteriormente son los extremos clásicos del comportamiento reológico. La elasticidad es el comportamiento ideal de los sólidos, mientras que la viscosidad es el comportamiento ideal de lo que comúnmente denominamos líquidos newtonianos. Sin embargo, los materiales reales presentan, en mayor o menor medida, ambas propiedades, lo que podemos observar en la figura 7.

Nuestro siguiente objetivo será describir un método para determinar experimentalmente la relación entre la componente elástica y la viscosa de un determinado material. Además, se trata de hacer este análisis para sistemas superficiales, por lo que en lo que sigue hablaremos de coeficientes de viscosidad y elasticidad superficiales. Veamos el fundamento de los experimentos realizados.

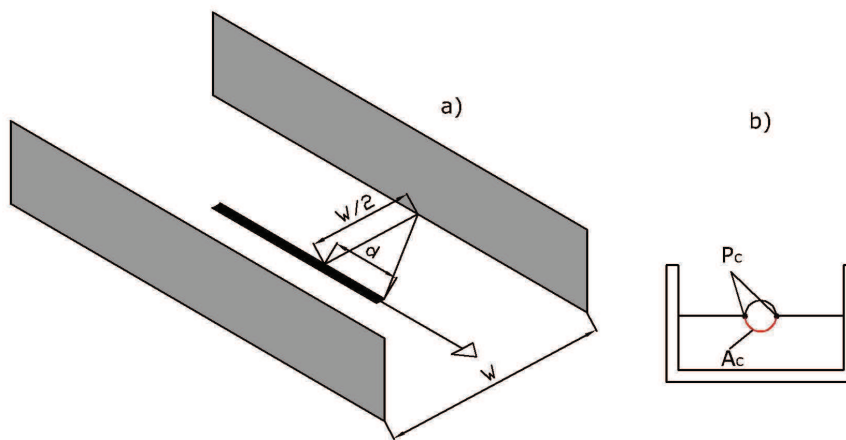


Figura 8. a) Monocapa deformada por la aguja. b) Sección vertical

En la figura 8 vemos un sistema constituido por una monocapa confinada entre dos paredes planas que se mantienen en reposo y forman un canal. En el eje del canal hay una aguja descansando en la interfase. Si sobre la aguja ejercemos una fuerza en la dirección del eje del canal, la aguja se desplazará longitudinalmente. En su desplazamiento, transmitirá una tensión a la región de monocapa que la circunda provocando su deformación. Si el desplazamiento de la aguja es  $d$ , la deformación de la superficie será entonces  $\gamma = \frac{d}{w/2}$ .

Ahora consideremos que la tensión que ejercemos sobre la aguja es periódica,  $\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t)$ . La respuesta de nuestro sistema (deformación), que conocemos midiendo la posición de la aguja en función del tiempo, también será periódica,  $\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta)$ . Definimos el módulo dinámico  $G$  como la relación entre tensión y deformación, que empleando el exponente complejo toma la forma:

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0 \cos(\omega t)}{\gamma_0 \cos(\omega t - \delta(\omega))} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\gamma_0 e^{i(\omega t - \delta(\omega))}} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta(\omega)} \quad (10)$$

Puesto que se trata de un número complejo, se le denomina también módulo complejo  $G^*$ . Podemos por tanto separar su parte real e imaginaria:

$$G^* = G' + i G'' \quad (11)$$

Recordamos ahora una de las ideas expuestas sobre elasticidad y viscosidad:

Elasticidad: Tensión y deformación son proporcionales

Viscosidad: Tensión y velocidad de deformación son proporcionales

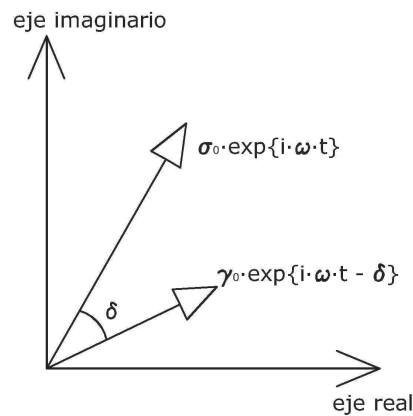


Figura 9. Tensión y deformación en el plano complejo

Teniendo en cuenta que, en un movimiento oscilatorio, posición y velocidad están desfasados  $90^\circ$ , podemos concluir que la parte real del módulo complejo se debe a la elasticidad de la monocapa, mientras que la parte imaginaria se debe a la componente viscosa.

$G'$ : Módulo elástico o de almacenamiento (en coherencia con la idea de elasticidad como almacenamiento de energía).

$G''$ : Módulo viscoso o de pérdidas (en coherencia con la idea de viscosidad como disipación de energía).

Podemos concluir que la relación entre el módulo elástico y el módulo viscoso viene determinada por el desfase entre tensión y deformación:

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta(\omega) \quad (12)$$

$\delta(\omega) = 0^\circ \rightarrow \tan \delta(\omega) = 0 \rightarrow G'' = 0 \rightarrow$  Superficie puramente elástica.

$\delta(\omega) = 90^\circ \rightarrow \tan \delta(\omega) = \infty \rightarrow G' = 0 \rightarrow$  Superficie puramente viscosa.

Midiendo la relación entre tensión y deformación determinamos  $|G^*|$ ; y midiendo el desfase entre tensión y deformación determinamos la relación entre la parte elástica y viscosa de  $G^*$ .

## 2.5 Respuesta debida a la subfase

En la figura 8b podemos ver una sección vertical del sistema. Las propiedades geométricas definen de un modo crítico su comportamiento, especialmente la relación entre el arrastre que sufre la aguja debido a la interfase y el que sufre debido a la subfase. Una de las mayores dificultades en reología interfacial reside, precisamente, en tener la seguridad de estar midiendo las propiedades interfaciales y no, en nuestro caso, las de la subfase de agua.

Consideramos que el arrastre que sufre la aguja se debe a dos términos:

- Por un lado, el que provoca la monocapa, y que se produce a lo largo del perímetro (línea de flotación) de la aguja, denominado en la figura 8b  $P_c$ .

- Por otro lado, el arrastre debido a la subfase de agua, y que se produce a lo largo de toda la superficie  $A_c$  de contacto entre esta y la aguja.

Se define el número de Boussinesq como la relación entre estos dos términos:

$$B_0 = \frac{\text{arrastre debido a la monocapa}}{\text{arrastre debido a la subfase}} = \frac{\mu_s P_c \frac{V}{L_c'}}{\mu A_c \frac{V}{L_c''}} \quad (13)$$

Donde  $\mu_s$  es la viscosidad superficial de la monocapa,  $\mu$  es la viscosidad de la subfase,  $V$  es una velocidad característica y  $L_c'$  y  $L_c''$  son las longitudes características en las que la velocidad decae en la superficie y en la subfase respectivamente.

Un número de Boussinesq elevado,  $B_0 \gg 1$ , garantiza que el arrastre que sufre la aguja se debe principalmente a la monocapa, y que por tanto, la respuesta que estamos midiendo tiene su origen en las propiedades superficiales de la monocapa. Un número de Boussinesq bajo,  $B_0 \leq 1$ , nos indica lo contrario, que estamos midiendo las propiedades de la subfase. El cálculo de  $\mu_s$  es uno de los objetivos del trabajo, por lo que no podemos conocer previamente el valor de  $B_0$ . Sin embargo, el empleo de una aguja de longitud mucho mayor que su diámetro, aumenta el cociente  $\frac{P_c}{A_c}$ , lo que a su vez aumenta el valor de  $B_0$ .

Sin embargo podemos estimar la contribución de la subfase durante el experimento. Para ello basta medir antes de depositar la monocapa, es decir, con la aguja sobre la superficie de agua limpia. Posteriormente, medimos con la monocapa formada. Si la relación entre tensión y deformación es mucho mayor en este segundo caso, tendremos la seguridad de estar midiendo la respuesta de la monocapa.

Como modelo teórico para ajustar la caracterización del sistema de medida (esto es, de la interfase agua-aire limpia) se propone un oscilador forzado amortiguado. Consideremos un sistema unidimensional formado por una masa  $m$  sometida a las siguientes interacciones:

- Fuerza exterior periódica,  $F_{\text{ext}} = F_0 \cdot \cos(\omega t)$
- Rozamiento viscoso proporcional a la velocidad de la masa,  $F_{\text{visc}} = -b \frac{dx}{dt}$
- Fuerza recuperadora elástica,  $F_{\text{elas}} = -k \cdot x$

En la analogía que estamos proponiendo, el rozamiento viscoso sería consecuencia de la interacción de la aguja con la subfase de agua, mientras que la fuerza elástica recuperadora proviene del pozo de potencial creado por el imán que fija la posición de equilibrio de la aguja.

Aplicando la segunda ley de Newton, obtenemos la ecuación diferencial que gobierna el movimiento de la masa:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_0 \cdot \cos(\omega t) - b \frac{dx}{dt} - k \cdot x \quad (14)$$

Haciendo  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ ,  $\gamma = \frac{b}{m}$ , y empleando la exponencial compleja, la ecuación (14) se convierte en:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \gamma \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 \cdot z = \frac{F_0}{m} \cdot e^{j\omega t} \quad (15)$$

Ensayando una solución del tipo  $z = A \cdot e^{j(\omega t - \delta)}$  con  $x = \text{Re}(z)$ , encontramos que la solución

estacionaria de (15) queda descrita por el siguiente sistema:

$$(\omega_0^2 - \omega^2) A = \frac{F_0}{m} \cdot \cos(\delta) \tag{16}$$

$$\gamma \omega A = \frac{F_0}{m} \cdot \text{sen}(\delta) \tag{17}$$

Despejando del sistema la amplitud de la oscilación y el desfase entre esta y la fuerza exterior, tenemos finalmente:

$$A(\omega) = \frac{\frac{F_0}{m}}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma \omega)^2}} \tag{18}$$

$$\delta(\omega) = \text{arctg}\left(\frac{\gamma \omega}{\omega_0^2 - \omega^2}\right) \tag{19}$$

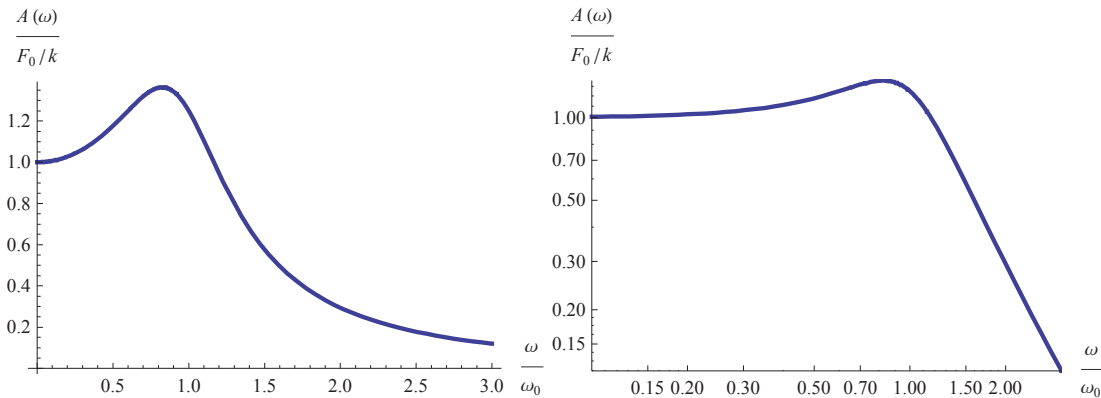


Figura 10. a) Relación de amplitudes del oscilador en función de la frecuencia . b) Relación de amplitudes del oscilador en función de la frecuencia en escala log-log

En la figura 10 vemos la representación de la ecuación (18). El valor de  $AR(\omega)$  en la meseta a frecuencias bajas nos da una idea de la constante elástica, en nuestro caso de la profundidad del pozo de potencial creado por el imán.

Haciendo un análisis cuantitativo podemos extraer varias conclusiones:

- Amplitud máxima → Derivando e igualando a cero la ecuación (18) encontramos que la máxima amplitud de la oscilación se produce para la frecuencia:

$$\omega_{\max} = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{2}} \tag{20}$$

- Frecuencias bajas → Por debajo de  $\omega_{\max}$  la curva converge a una recta de pendiente nula y cuya amplitud es  $\frac{F_0}{m \omega_0^2} = \frac{F_0}{k}$ , como puede comprobarse fácilmente partir de la ecuación (18) en el límite  $\omega \ll \omega_0, \gamma$ .

- Frecuencias altas → En este rango de frecuencias la relación de amplitudes se ajusta a una recta de pendiente  $-2$ . A partir de la ecuación (18), en el límite tal que  $\omega \gg \omega_0, \gamma$ , podemos escribir:

$$A(\omega \gg \omega_0, \gamma) \simeq \frac{F_0}{m} \frac{1}{\omega^2} \rightarrow \text{Log}(A(\omega)) \simeq \text{Log}\left(\frac{F_0}{m}\right) - 2 \text{Log}(\omega) \quad (21)$$

Aún hay un par de precauciones que debemos considerar antes de medir e interpretar los resultados:

En primer lugar, recordamos que estamos midiendo la respuesta de la monocapa ante deformaciones provocadas por la aguja. Para que esto sea así, la fuerza provocada sobre la aguja debe emplearse principalmente en deformar la monocapa, y no en cambiar la inercia de la propia aguja. Puede ocurrir que, a altas frecuencias, puesto que la aguja tiene una masa no nula, la aceleración que sufre sea tan elevada que el término inercial gobierne la dinámica del sistema. Esto puede modificar los resultados; de modo análogo a la discusión en torno al número de Boussinesq, podría ocurrir que, en lugar de medir la respuesta de la monocapa, estuviéramos midiendo la inercia de la aguja.

Por otro lado, sabemos que las propiedades viscoelásticas de la monocapa son función de la frecuencia,  $\delta(\omega)$ ,  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$ . Además de ello se ha demostrado que las propiedades viscoelásticas de las monocapas de ácidos grasos son altamente no lineales [25], esto es, sus propiedades también dependen de la deformación provocada. Por tanto, a la hora de reproducir o comparar resultados, es imprescindible medir siempre en el mismo rango de deformaciones.

## 2.6 Ácido Araquídico (o ácido eicosanoico)

Como comentamos en la introducción, las propiedades de monocapas de ácidos grasos han sido ampliamente estudiadas. Se han observado cambios de fase asociadas a las estructuras que se forman mediante difracción de rayos-X [26, 27] o microscopía de ángulo de Brewster [17]. De modo cualitativo, podemos representar la disposición de las moléculas de surfactante a distintas concentraciones como sigue:

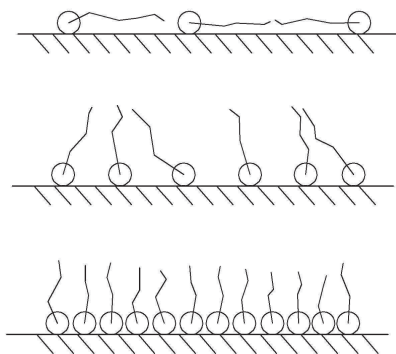


Figura 11. Diferentes conformaciones estructurales que el surfactante adopta en función de la densidad superficial

Los cambios de fase también pueden observarse en las isothermas  $\Pi$ -A. En la figura 12 podemos apreciar cómo aumenta la presión superficial a medida que disminuimos el área por molécula. Para subfase de agua pura, por encima de  $25 \text{ \AA}^2$  nos encontramos en fase gaseosa. En este rango las moléculas están suficientemente alejadas entre sí para que la interacción entre ellas sea despreciable. Cualitativamente podemos describir la monocapa con el primer esquema de la figura 11. Al bajar de los  $25 \text{ \AA}^2$  vemos un primer cambio de fase a líquido expandido LE, hasta aproximadamente  $21 \text{ \AA}^2$ . En esta fase las moléculas de surfactante empiezan a estar a distancias suficientemente cortas para interactuar entre ellas (segundo esquema de la figura 11). Observamos en  $21 \text{ \AA}^2$  un segundo cambio de fase a



líquido condensado LC, que se mantiene en un rango de presiones superficiales entre 21 mN/m y 43 mN/m. Ahora la mayoría de las cadenas se sitúan de forma perpendicular a la interfase (tercer esquema de la figura 11). Se produce a mayor concentración una última transición a fase sólida.

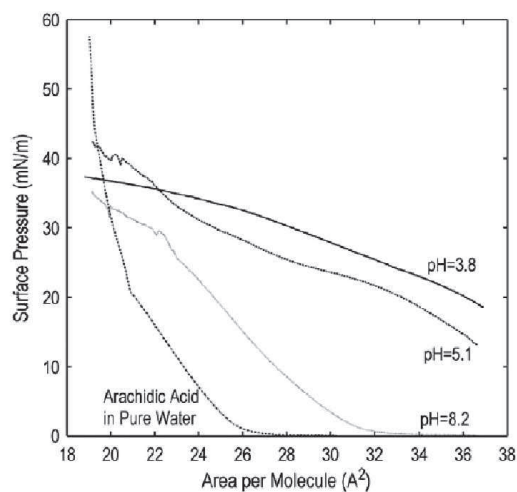


Figura 12. Isoterma II-A para el ácido araquídico sobre subfases con distinto pH (extraído de [20]). Nos será de utilidad la curva correspondiente al ácido araquídico en agua pura.

Cuando alcanzamos áreas por moléculas en el entorno de  $20 \text{ \AA}^2$  la monocapa es muy sensible ante pequeñas variaciones en la concentración de surfactante. Además, en fase sólida pueden formarse estructuras que provoquen la pérdida de homogeneidad e isotropía de la muestra. Por tanto, nos limitaremos a áreas por molécula no inferiores a esos  $20 \text{ \AA}^2$ .

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1 Componentes del reómetro interfacial de aguja

La figura 13 muestra las partes principales del reómetro. Consta de una bandeja modelo 702 BAM del fabricante NIMA. El fondo y bordes de la bandeja están recubiertos de Teflón, así como las dos barreras móviles que permiten variar la concentración superficial de la monocala.

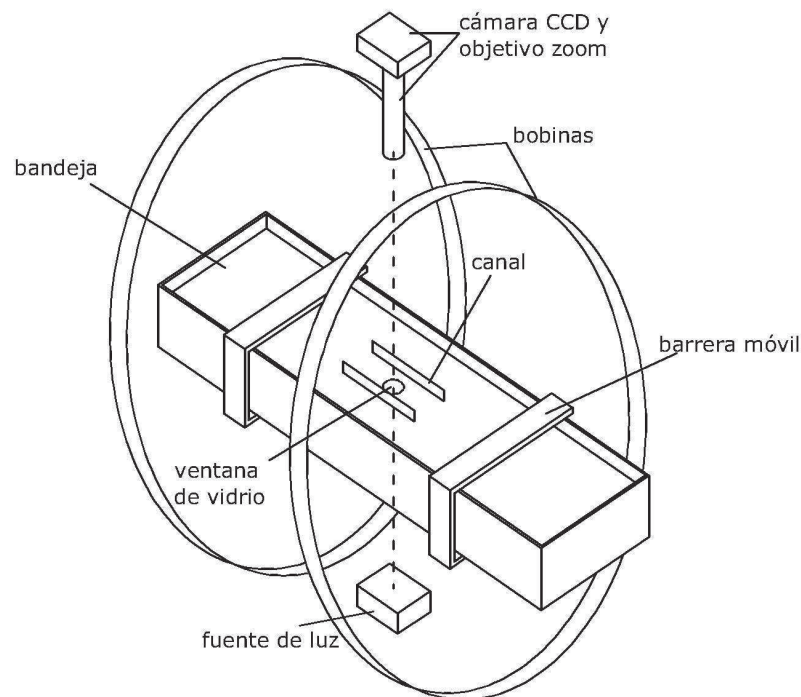


Figura 13. Esquema del reómetro interfacial de aguja

En el centro de la bandeja se dispone un canal formado por dos placas de vidrio paralelas, separadas una distancia  $W = 2$  cm, y de longitud mucho mayor que la longitud de la aguja. La aguja empleada (ISR 27) está compuesta por un núcleo de ferrita en el interior de un capilar de vidrio, de longitud total  $L = 2.7$  cm y masa  $m = 7.8$  mg. En el centro del canal formado, la base de la bandeja tiene una ventana circular de vidrio de 2 cm de diámetro; en el eje vertical de esta ventana hay, en la parte inferior una fuente de luz, y en la parte superior una cámara CCD conectada a un objetivo zoom. Ello permite detectar la posición de la punta de la aguja en cada instante.

El eje del canal coincide con el eje de dos bobinas colocadas simétricamente respecto al centro del reómetro. Estas dos bobinas están dispuestas en configuración anti-Helmholtz, es decir, separadas una distancia igual a su radio, y atravesadas por la misma corriente en sentido inverso. Las bobinas están conectadas a la salida de un amplificador de corriente, modelo BOP 50-4M del fabricante KEPCO. La entrada que gobierna el amplificador está conectada al generador de funciones de un ordenador modelo PXI-1000B del fabricante National Instruments.

Por último, el ordenador recoge también la señal de la cámara CCD, de modo que se conoce tanto la tensión ejercida como la posición de la aguja en cada instante.

Durante la realización de los experimentos hemos comprobado la sensibilidad del sistema frente a impurezas que se depositan en la interfase agua-aire. Para evitar esta circunstancia en la medida de lo posible, se ha diseñado una caja formada por placas de metacrilato que rodea la bandeja y la aísla del exterior. De este modo también protegemos la interfase de corrientes de aire que podrían generar flujos que distorsionen la medida.

### 3.2 Fuerza ejercida sobre la aguja magnética

Recordamos que el objetivo del reómetro es medir la relación existente entre tensiones y deformaciones. Hagamos entonces un breve análisis de la fuerza que ejercen las bobinas sobre la aguja, que nos será de utilidad posteriormente.

El campo magnético entre dos bobinas de radio  $R$  separadas una distancia  $D$  es, de acuerdo con la ley de Biot-Savart:

$$B = \frac{\mu_0 I_A N R^2}{2(R^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\mu_0 I_B N R^2}{2(R^2 + (D-x)^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (22)$$

Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío,  $N$  el número de vueltas de cada bobina, e  $I$  la intensidad que atraviesa a cada bobina

La fuerza sobre un dipolo magnético es proporcional al gradiente de campo:

$$F = m \left( \frac{dB}{dx} \right) = m \left( \frac{-3\mu_0 N R^2}{2} \right) \left[ \frac{x I_A}{(R^2 + x^2)^{\frac{5}{2}}} - \frac{(D-x) I_B}{(R^2 + (D-x)^2)^{\frac{5}{2}}} \right] \quad (23)$$

Donde  $m$  es el momento dipolar magnético.

Arreglando esta ecuación y suponiendo configuración anti-Helmholtz,  $I_A = -I_B$ , queda:

$$\frac{F}{m \frac{3\mu_0 N I}{2R^2}} = \frac{\frac{x}{R}}{\left(1 + \left(\frac{x}{R}\right)^2\right)^{5/2}} + \frac{\frac{D}{R} - \frac{x}{R}}{\left(1 + \left(\frac{D}{R} - \frac{x}{R}\right)^2\right)^{5/2}} \quad (24)$$

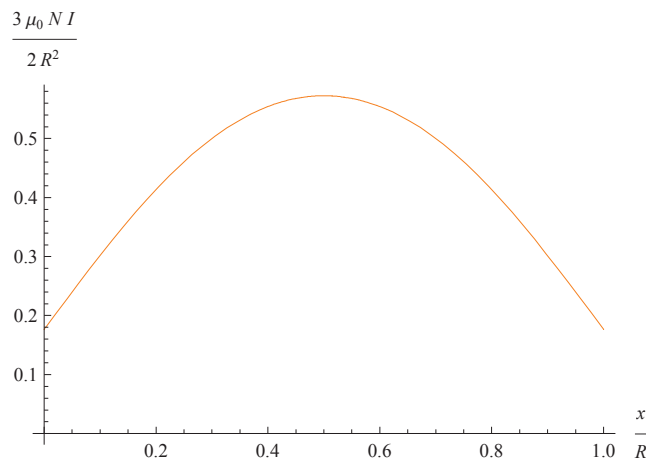


Figura 14. Fuerza magnética sobre un dipolo en función de la distancia

Si en la ecuación (24) hacemos  $D = R$ , la fuerza sobre un dipolo colocado entre ambas bobinas sobre su eje se representa en la figura 14.

Las dimensiones de la aguja, así como la amplitud de sus oscilaciones, son muy inferiores al radio de las bobinas, por lo que la aguja no abandona en ningún caso la región central de la figura 14, en la que la pendiente de la fuerza magnética es cercana a cero. También vemos que la fuerza, y por tanto la tensión ejercida sobre la aguja, es proporcional a la intensidad que circula a través de las bobinas.

### 3.3 Procedimiento experimental

Preparamos el aparato limpiando el fondo de la bandeja y las barreras con cloroformo, así como sumergiendo la aguja también en cloroformo. Llenamos la bandeja con agua ultrapura MilliQ con resistividad  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ . Una vez que el agua recubre la bandeja por completo, aspiramos su superficie para eliminar las impurezas que se hayan podido depositar sobre ella. Para ello adaptamos un tubo de goma, conectado por un extremo a una bomba, colocando una pipeta Pasteur en su otro extremo. De este modo se consigue reducir la sección del tubo y aspirar la superficie de agua con precisión. A continuación depositamos la aguja sobre la superficie de agua, que se mantiene en la superficie por tensión superficial. Debido al campo terrestre, se orientará en la dirección sur-norte. Para que la aguja mantenga esa orientación natural, colocamos previamente la bandeja de modo que su eje longitudinal esté en esa misma dirección. Con ayuda del imán, situamos la aguja en el centro del canal, haciendo que uno de sus extremos esté dentro del campo de captura de la cámara. Una vez que se alcanza la posición deseada, fijamos el imán y esperamos a que la aguja esté completamente en reposo. Cuando se alcance esta situación podemos comenzar a medir para la interfase agua-aire limpia y caracterizar nuestro sistema de medida.

Después de caracterizar la interfase agua-aire limpia ya puede depositarse la monocapa. En nuestro caso, se emplea una disolución de ácido araquídico en cloroformo, que se deposita en la lámina de agua gota a gota con una microjeringa Hamilton de  $100 \mu\text{l}$ . Puesto que agua y cloroformo son inmiscibles, la disolución permanece sobre la superficie de agua hasta que el cloroformo se evapora y, tras un período de relajación, se forma la monocapa.

Para explorar las propiedades de la monocapa a distintas presiones superficiales, pueden moverse las barreras de la bandeja o depositar más surfactante. En cualquier caso, debe dejarse un tiempo suficiente para que el sistema relaje y el cloroformo se evapore por completo, tanto al depositar por primera vez el surfactante como después de cada cambio en el área por molécula. Las medidas que presentaremos a continuación se han tomado tras dejar relajar el sistema 45 minutos [28].

### 3.4 Interfase agua-aire limpia

Antes de medir las propiedades de una monocapa, debemos caracterizar el sistema; es decir, debemos medir la relación de amplitudes  $\frac{\text{deformación}}{\text{fuerza}}$  ( $AR(\omega)$  a partir de ahora) de la superficie de agua limpia. De este modo, cuando midamos la  $AR(\omega)$  para una monocapa, podremos estimar si la componente de la respuesta de la aguja debida a la subfase de agua es despreciable frente a la debida a la monocapa.

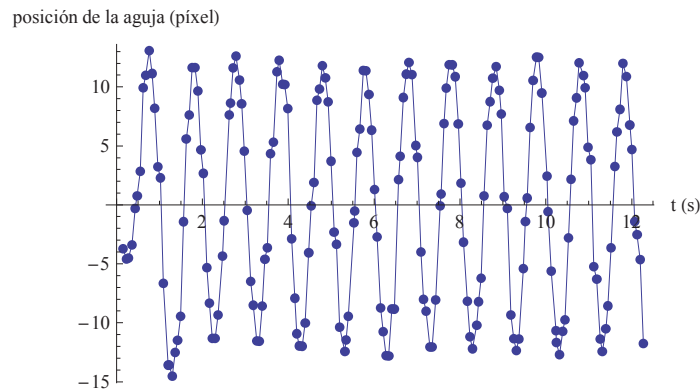


Figura 15. Datos recogidos sobre la posición de la aguja en función del tiempo para  $f = 1 \text{ Hz}$  e  $I = 0.01 \text{ A}$

El programa realizado en el software Labview va almacenando la posición de la aguja en diversos instantes de tiempo (ver figura 15). Cuando tenemos un número suficiente de ciclos completados, podemos ajustar los datos a una función seno, como vemos en la figura 16.

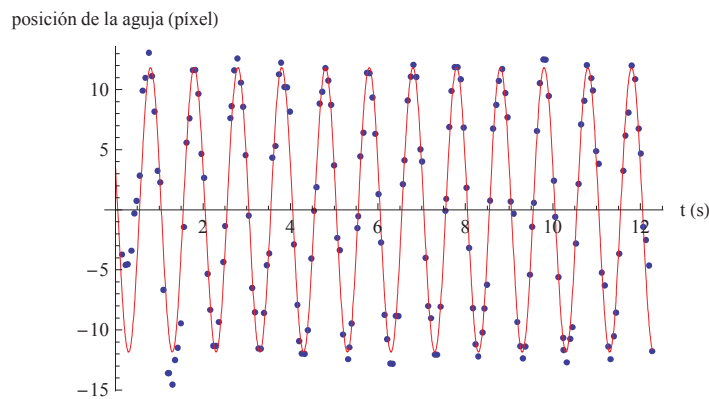


Figura 16. Datos recogidos y ajuste de la posición de la aguja en función del tiempo para  $f = 1 \text{ Hz}$  e  $I = 0.01 \text{ A}$

Una vez que tenemos el ajuste, conocemos la amplitud de la oscilación y su fase. Puesto que la amplitud y la fase del forzamiento son conocidos (los leemos directamente del generador de señales del ordenador), ya conocemos los datos necesarios para determinar la relación de amplitudes  $AR(\omega)$  y el desfase  $\delta(\omega)$ .

De modo análogo barremos distintas frecuencias, pero antes debemos asegurarnos de que las medidas se realizan dentro del régimen lineal, es decir, en la región en la que deformación y fuerza son proporcionales.

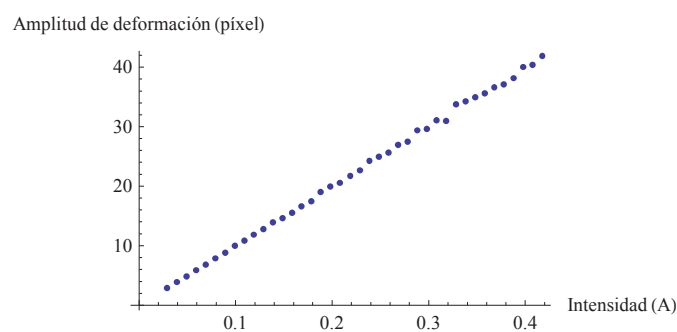


Figura 17. Deformación frente a fuerza para  $f = 3 \text{ Hz}$

Antes de continuar debemos hacer una aclaración sobre las unidades que aparecen en las figuras 15-17. Como mencionamos anteriormente, la fuerza aplicada sobre la aguja magnética es directamente proporcional a la intensidad que atraviesa las bobinas, que es el parámetro que conocemos con precisión. Por otro lado, la posición de la aguja tampoco se mide en unidades SI, sino que la cámara capta la posición de la punta de la aguja, y el ordenador binariza la imagen, de modo que conocemos las coordenadas del extremo de la aguja en un sistema de referencia que mide en píxeles. Más adelante discutiremos sobre la conversión a unidades SI, necesarias para poder determinar  $G^*$ .

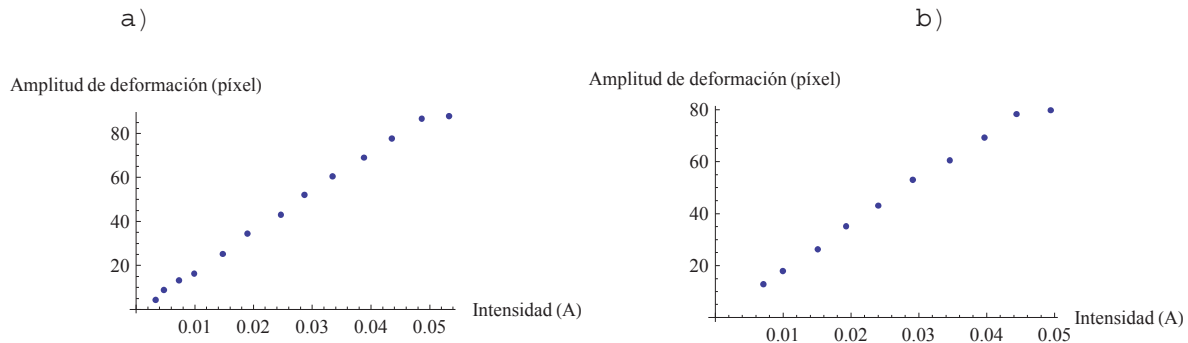


Figura 18. Deformación frente a fuerza. a)  $f = 0.1$  Hz b)  $f = 0.01$  Hz

En el caso de 3 Hz, vemos en la figura 17 que hasta 40 píxeles se mantiene el régimen lineal. Hacer medidas con deformaciones superiores no es posible a frecuencias tan altas. El tiempo de captura y análisis de la imagen impide seguir la posición de la aguja con precisión cuando su velocidad es elevada. Por tanto, sabiendo que nunca superaremos esos 40 píxeles de amplitud, a frecuencias altas tenemos la seguridad de estar midiendo en el régimen lineal.

Por otro lado, para frecuencias bajas, encontramos que la relación deja de ser lineal en torno a los 80 píxeles. Para mantenernos dentro del régimen lineal al mismo tiempo que medimos deformaciones mucho mayores que la definición de la propia cámara, realizaremos las medidas teniendo la precaución de provocar deformaciones de amplitud entre 20 y 30 píxeles.

Tal y como vimos en la figura 8a, la deformación provocada en la monocapa será  $\gamma_0 = \frac{d}{W/2}$ , donde  $d$  es el desplazamiento sufrido por la aguja. Para comparar y hacer reproducibles los resultados, necesitamos saber a qué deformaciones corresponden las amplitudes que medimos, es decir, conocido  $W$  necesitamos  $d$  en unidades SI. La relación píxel/metro depende de la magnificación del objetivo zoom, así como de la distancia entre el objetivo y la propia aguja. Para saber dicha relación, basta emplear un testigo de longitud conocida que entre dentro del campo de la cámara y medir la longitud del mismo en píxeles a través del ordenador. Utilizando un testigo de longitud  $l = 0.66$  cm, su longitud en píxeles es 2834 píxeles, por lo que la relación resulta ser 4293.94 píxel/cm. Por tanto estamos midiendo en el rango de deformaciones  $\gamma_0 \in (0.0046, 0.007)$ .

Haciendo un barrido en frecuencias encontramos la relación de amplitudes de la figura 19. Podemos distinguir dos regiones:

- Frecuencias superiores a 3 rad/s, de pendiente constante.
- Frecuencias inferiores a 3 rad/s, con una meseta en la que  $AR(\omega)$  permanece aproximadamente constante.

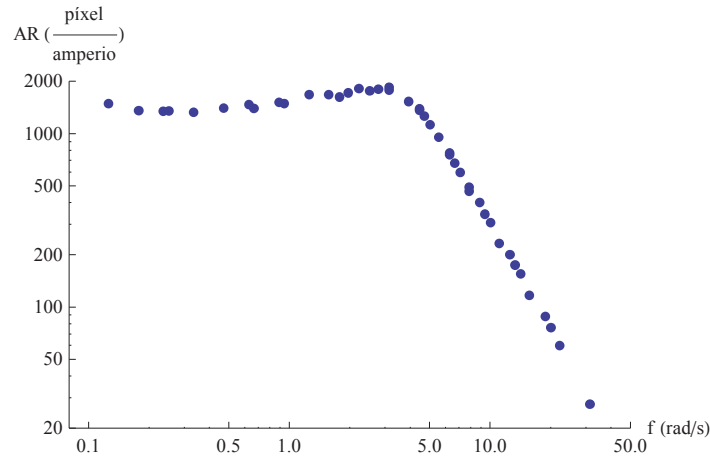


Figura 19. Relación de amplitudes para la interfase agua-aire limpia en función de la frecuencia en escala log-log

Vemos que, al menos cualitativamente, los resultados de la figura 19 se ajustan al comportamiento del oscilador forzado amortiguado de la figura 10b. Sin embargo, debemos encontrar el modo de pasar a unidades SI para ajustar a las ecuaciones (18) y (19). A partir de (18), para altas frecuencias, tal que  $\omega \gg \omega_0, \gamma$ , tenemos:

$$\text{Log}\left(\frac{A(\omega)}{F_0}\right) \approx \text{Log}\left(\frac{1}{m}\right) - 2 \text{Log}(\omega) \tag{25}$$

La recta que representa la ecuación (25), además de tener pendiente  $-2$ , tiene una ordenada en el origen igual a  $\text{Log}\left(\frac{1}{m}\right)$ . Puesto que, en ausencia de monocapa, sólo la aguja se está desplazando, podemos identificar la masa que aparece en la ecuación (25) con la masa de la aguja. Entonces, en unidades SI, la recta debe cortar al eje vertical en el punto de ordenada  $\text{Log}\left(\frac{1}{m}\right)$  con  $[m] = \text{kg}$ .

Haciendo un barrido a frecuencias altas, obtenemos:

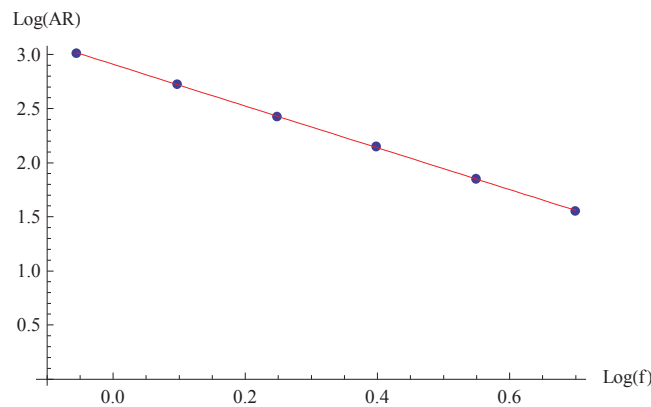


Figura 20. AR frente a la frecuencia en escala log-log.  $[AR] = \frac{\text{pixel}}{\text{amperio}}$ ;  $[f] = \text{rad} / \text{s}$

Ajustando por mínimos cuadrados, tenemos la recta  $y(x) = 2.9099 - 1.986 x$ , con un coeficiente de correlación  $|r| = 0.999937$

Comprobamos que, efectivamente, la pendiente obtenida experimentalmente en este rango de frecuencias se aproxima a  $-2$ . Por otro lado, tenemos que  $\text{Log}\left[\frac{1}{m}\right] = 2.9099$ , donde las unidades de  $m$  no son SI, sino coherentes con las unidades que hemos empleado hasta ahora para  $AR(\omega)$ .

Conocemos la masa de la aguja,  $m = 7.8 \text{ mg}$ . Entonces, la ordenada en el origen en unidades SI debe ser:

$$\text{Log}\left[\frac{1}{m}\right] \approx 5.1079 \tag{26}$$

La diferencia entre estas dos cifras es  $5.1079 - 2.9099 = 2.198$ . Para que la recta obtenida se ajuste a las unidades SI bastaría con sumarle esta cantidad, es decir,  $y(x) = 2.9099 - 1.986x + 2.198$ . Deshaciendo los logaritmos, podemos concluir que el factor de proporcionalidad entre las unidades  $\frac{\text{pixel}}{\text{amperio}}$  y  $\frac{m}{N}$  es simplemente  $10^{2.198} = 157.76$ .

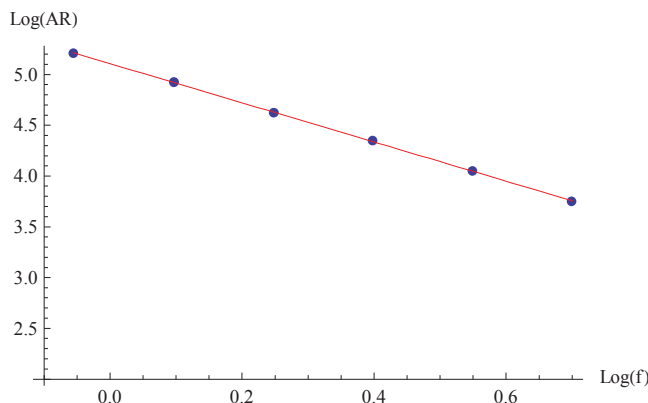


Figura 21. AR frente a frecuencia en escala log-log.  $[AR] = \frac{m}{N} [f] = \text{rad} / \text{s}$

Por tanto, para transformar la relación de amplitudes que recogemos en  $\frac{\text{pixel}}{\text{amperio}}$  a unidades SI  $\frac{m}{N}$  basta con multiplicar por el factor calculado (ver figura 21).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, ya podemos representar la figura 19 en unidades SI:

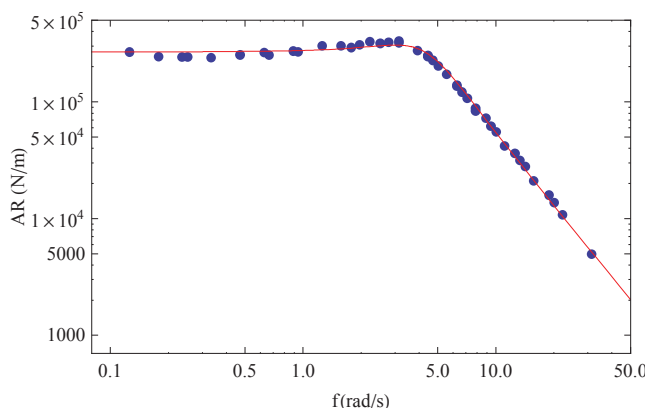


Figura 22. Relación de amplitudes para la interfase agua-aire limpia en escala log-log y unidades SI. La curva roja es el ajuste de la ecuación (18) para un oscilador forzado amortiguado

Empleando la función FindFit del software *Mathematica* buscamos los parámetros de la ecuación (18) que se ajusten a los datos experimentales. En este caso obtenemos:

$$\omega_0 = 0.690742 \text{ Hz} ; \gamma = 0.703572 \text{ Hz} \tag{27}$$

La representación de la ecuación (18) con estos valores da la curva roja de la figura 22. Ahora, introduciendo los mismos parámetros en la ecuación (19) tenemos la predicción teórica para el desfase,



que comparamos en la figura 23 con el desfase medido experimentalmente:

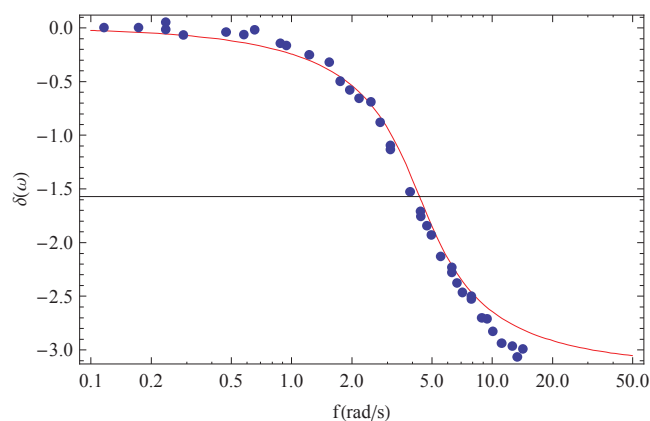


Figura 23.  $\delta(\omega)$  teórica y experimental para la interfase agua-aire limpia

La coherencia entre los datos experimentales y la solución teórica del oscilador forzado amortiguado es notable, tanto para  $AR(\omega)$  como para  $\delta(\omega)$ . Caracterizar el sistema es un paso fundamental previo a las medidas de monocapas, puesto que la comparación entre los resultados para la interfase agua-aire limpia y para la monocapa nos dará una idea de la importancia relativa de las propiedades interfaciales en la respuesta de la aguja y, por tanto, de la validez de nuestros datos. Además, debe realizarse siempre que preparemos el reómetro para trabajar, puesto que un ligero cambio en la posición relativa imán-aguja o incluso del mojado de la aguja, puede cambiar sensiblemente los parámetros  $\omega_0$ ,  $\gamma$  y, en consecuencia, las curvas para  $AR(\omega)$  y  $\delta(\omega)$ .

## 4. Resultados

### 4.1 Relación de amplitudes y desfase para el ácido araquídico

Tras haber caracterizado la interfase agua-aire limpia, sin mover la aguja de su posición de equilibrio depositamos gota a gota la cantidad de surfactante necesaria para alcanzar el área por molécula deseada. Una vez que ha transcurrido el tiempo de relajación mencionado antes, comenzamos a medir; el procedimiento es completamente análogo a la medición de la interfase agua-aire limpia. Recordamos del apartado anterior que ya conocemos el factor de equivalencia entre  $\frac{\text{pixel}}{\text{amperio}}$  y  $\frac{N}{m}$ .

La figura 24 permite hacer un análisis cualitativo del comportamiento del sistema. En primer lugar, como cabía esperar, la relación de amplitudes disminuye en presencia de surfactante. La aguja, en su movimiento, arrastra la monocapa de modo que es necesario un mayor forzamiento para obtener la misma deformación. Además la diferencia respecto al ajuste para la interfase agua-aire crece a medida que disminuimos el área por molécula. La respuesta de la fase LC es más de un orden de magnitud superior a la respuesta en fase gaseosa, que prácticamente coincide con el ajuste para el agua.

En este punto conviene retomar la discusión acerca de la interacción aguja-monocapa y aguja-subfase. Decíamos que uno de los mayores retos en reología interfacial es tener la seguridad de estar midiendo las propiedades del surfactante y no de la subfase. Para ello introdujimos el número de Boussinesq; en el caso de la fase gaseosa, el hecho de que las medidas sean del mismo orden que en ausencia de monocapa, nos indica que el número de Boussinesq es prácticamente 1. Por tanto no somos capaces de caracterizar la monocapa de un modo directo a partir de las medidas tomadas.

Para tratar este inconveniente algunos autores [17] proponen que la contribución a la respuesta de la aguja que proviene del sistema (subfase de agua, curvatura de la superficie, inercia de la aguja, imán, etc...) y la contribución que proviene de la monocapa son aditivas. De este modo, la relación de amplitudes y desfase de la monocapa se reduce a:

$$\frac{1}{AR_{\text{monocapa}}} e^{-i\delta_{\text{monocapa}}} = \frac{1}{AR_{\text{medida}}} e^{-i\delta_{\text{medida}}} - \frac{1}{AR_{\text{sistema}}} e^{-i\delta_{\text{sistema}}} \quad (28)$$

Donde el subíndice "medida" se refiere a los datos obtenidos que hemos representado en la figura 24 y el subíndice sistema a los correspondientes al ajuste para la interfase agua-aire limpia calculado en el apartado anterior. Esta ecuación conduce a las relaciones:

$$\tan(\delta_{\text{monocapa}}) = \frac{\frac{1}{AR_{\text{medida}}} \text{sen}(\delta_{\text{medida}}) - \frac{1}{AR_{\text{sistema}}} \text{sen}(\delta_{\text{sistema}})}{\frac{1}{AR_{\text{medida}}} \text{cos}(\delta_{\text{medida}}) - \frac{1}{AR_{\text{sistema}}} \text{cos}(\delta_{\text{sistema}})} \quad (29)$$

$$AR_{\text{monocapa}} = \frac{\text{cos}(\delta_{\text{monocapa}})}{\frac{1}{AR_{\text{medida}}} \text{cos}(\delta_{\text{medida}}) - \frac{1}{AR_{\text{sistema}}} \text{cos}(\delta_{\text{sistema}})} = \frac{\text{sen}(\delta_{\text{monocapa}})}{\frac{1}{AR_{\text{medida}}} \text{sen}(\delta_{\text{medida}}) - \frac{1}{AR_{\text{sistema}}} \text{sen}(\delta_{\text{sistema}})} \quad (30)$$

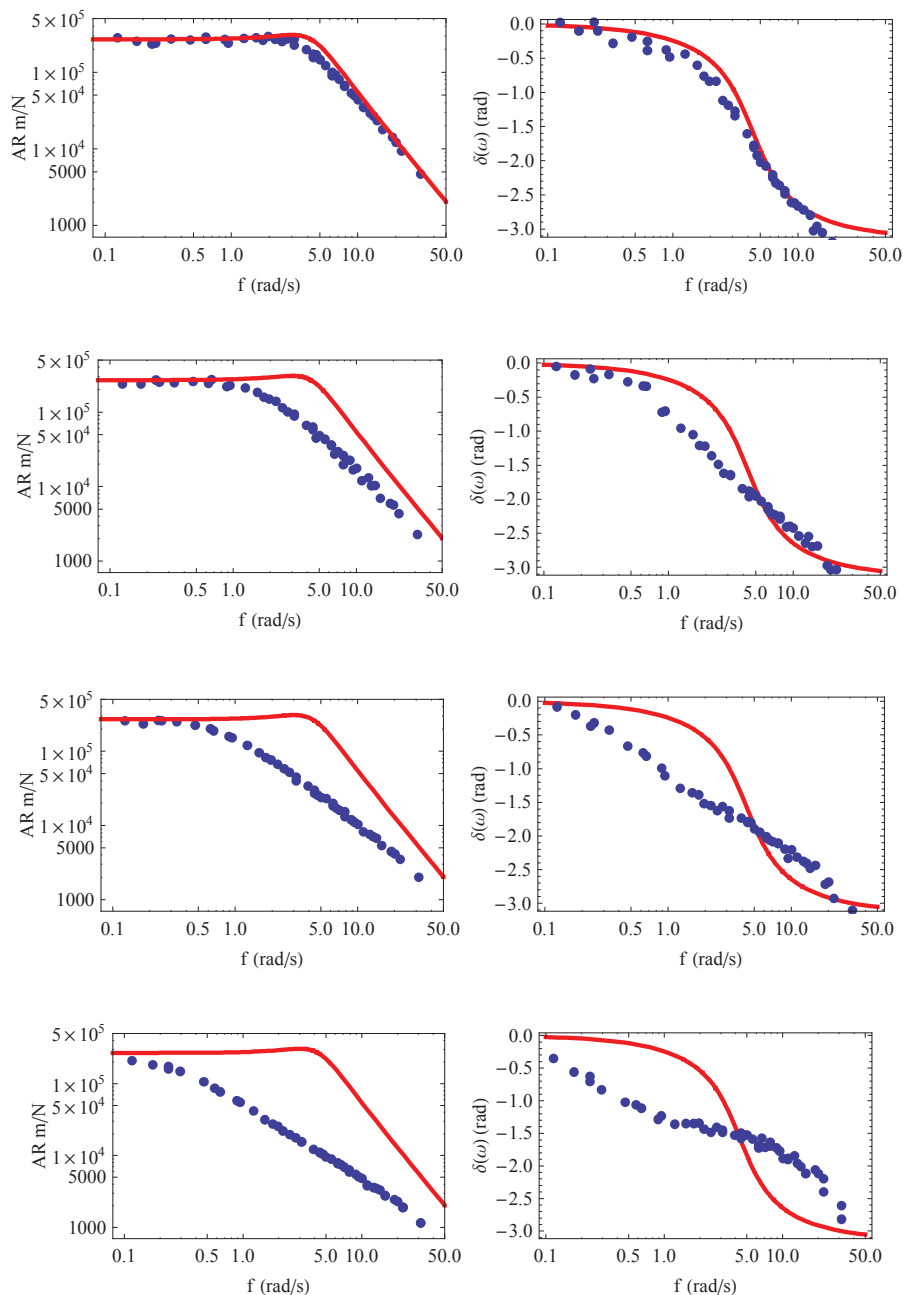


Figura 24. Relación de amplitudes y desfase para ácido araquídico junto con el ajuste a la interfase agua-aire limpia. Cada gráfica se corresponde, de arriba a abajo, con las siguientes áreas por molécula:  $30 \text{ \AA}^2$ ;  $26 \text{ \AA}^2$ ;  $22 \text{ \AA}^2$ ;  $20 \text{ \AA}^2$

Sin embargo, el acoplamiento entre ambas contribuciones es más complicado que una superposición lineal; no sólo la aguja interactúa con la subfase de agua, sino que la propia monocapa también puede disipar el esfuerzo aplicado sobre ella a través de la subfase [29].

Por otro lado, también debemos interpretar un detalle que observamos en los desfases obtenidos. Tomemos los resultados para la fase LC ( $20 \text{ \AA}^2$ ). A esta concentración la respuesta medida es un orden de magnitud superior a la interfase agua-aire limpia, lo que nos garantiza estar midiendo principalmente las propiedades de la monocapa. En la discusión acerca de los fundamentos teóricos del experimento concluimos que a un material puramente elástico le corresponde un desfase de  $0^\circ$ , a uno puramente viscoso un desfase de  $90^\circ$ , mientras que un material viscoelástico debe presentar un desfase

entre ambos extremos ideales. Sin embargo, podemos comprobar en la figura 24 que a frecuencias altas el desfase medido supera los  $90^\circ$  hasta alcanzar  $180^\circ$ . Este fenómeno se debe a que a frecuencias altas estamos empezando a dejar de medir las propiedades del surfactante y comenzamos a medir la inercia de la propia aguja. Retomando la ecuación (14), lo que sucede a frecuencias altas es que la aceleración que sufre la aguja es lo suficientemente elevada para que el término inercial,  $m \frac{d^2x}{dt^2}$ , domine la dinámica del sistema. Al estar aplicando un forzamiento senoidal, resulta que este término inercial, que involucra la segunda derivada de la posición, provoca un desfase de  $180^\circ$  entre posición y forzamiento. El hecho de que cuanto mayor sea la frecuencia más influencia tiene el término inercial de la aguja, también es coherente con el resultado obtenido para AR, que converge con el ajuste para la interfase agua-aire limpia a medida que aumentamos la frecuencia.

El problema de la inercia del testigo empleado es común a los reómetros comerciales [1], más acusado en estos incluso, debido a la necesidad de geometrías con mayor masa e inercia para medir viscosidades volumétricas. En nuestro caso, la utilización de testigos más ligeros podría ayudar a reducir el término inercial, lo que discutiremos en las conclusiones del trabajo.

A frecuencias bajas, es el término elástico introducido por el imán el que gobierna la dinámica del sistema, como podemos ver en el desfase, que va acercándose a cero, y en AR, que converge con la medida para la interfase agua-aire limpia.

## 4.2 Cálculo de los módulos viscoelásticos

Nuestro objetivo es ahora determinar el módulo elástico  $G'$  y el módulo viscoso  $G''$  a partir de los datos almacenados. Nos centraremos en la fase LC ( $20 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ ) donde la diferencia con la interfase agua-aire limpia es mayor. Definimos un número de Boussinesq experimental como [17]:

$$B_{0,\text{exp}} = \frac{AR_{\text{sistema}}}{AR_{\text{medida}}} \quad (31)$$

A partir de la relación de amplitudes para la fase LC podemos representar el  $B_{0,\text{exp}}$  correspondiente a cada uno de los datos recogidos.

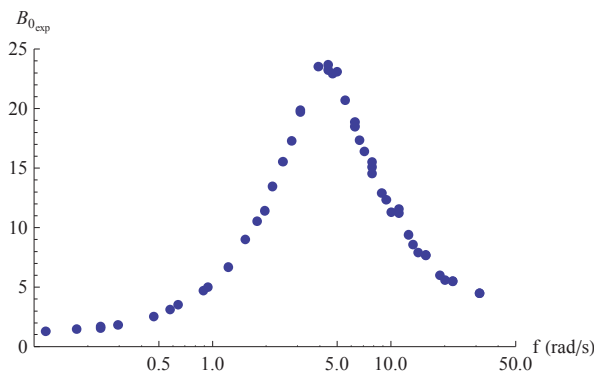


Figura 25. Número de Boussinesq experimental para la fase LC ( $20 \text{ \AA}^2$ )

La figura 25 resume el análisis del apartado anterior cuando decíamos que a altas y bajas frecuencias las medidas convergían con la interfase agua-aire limpia (en el primer caso debido a la inercia de la aguja y en el segundo a la componente elástica que introduce el imán). Podemos considerar que

estamos midiendo predominantemente las propiedades de la monocapa cuando  $B_{0,exp} > 10$  [29, 30]. Tomaremos entonces aquellas medidas que están comprendidas entre 1.77 rad/s y 11.107 rad/s.

Recordamos que el módulo dinámico  $G^*$  es la relación entre tensión aplicada y deformación provocada.

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta(\omega)} \quad (32)$$

Conocemos el desfase  $\delta(\omega)$ , pero el cociente  $\frac{\sigma_0}{\gamma_0}$  no es simplemente el inverso de AR. Aunque dimensionalmente coincidan, hay que tener en cuenta que el inverso de AR es fuerza aplicada entre amplitud de la oscilación provocada en la aguja, mientras que  $G^*$  es tensión aplicada entre deformación de la monocapa. A partir del esquema de la figura 8a vemos fácilmente que  $\gamma_0$  es simplemente:

$$\gamma_0 = \frac{\text{desplazamiento de la aguja}}{W/2} \quad (33)$$

En cuanto a la tensión por unidad de longitud aplicada a la monocapa, debe ser:

$$\sigma_0 = \frac{\text{fuerza aplicada sobre la aguja}}{2L} \quad (34)$$

El 2 del denominador proviene de que la aguja arrastra a la monocapa a lo largo de toda su línea de flotación, igual a dos veces su longitud. Nos queda entonces:

$$\frac{\sigma_0}{\gamma_0} = \frac{\text{fuerza aplicada sobre la aguja}}{\text{desplazamiento de la aguja}} \frac{W}{4L} = \frac{1}{AR} \frac{W}{4L} \quad (35)$$

$$G^* = \frac{1}{AR} \frac{W}{4L} \quad (36)$$

A partir de aquí, ya es inmediato que:

$$G' = \frac{1}{AR} \frac{W}{4L} \cos(\delta(\omega)) \quad (37)$$

$$G'' = \frac{1}{AR} \frac{W}{4L} \sin(\delta(\omega)) \quad (38)$$

Otra magnitud de interés es la viscosidad dinámica (o compleja) definida como [15, 29]:

$$\mu^*(\omega) = \frac{1}{\omega} (G''(\omega) - i G'(\omega)) \rightarrow |\mu^*(\omega)| = \frac{1}{\omega} \left| G^*(\omega) \right| \quad (39)$$

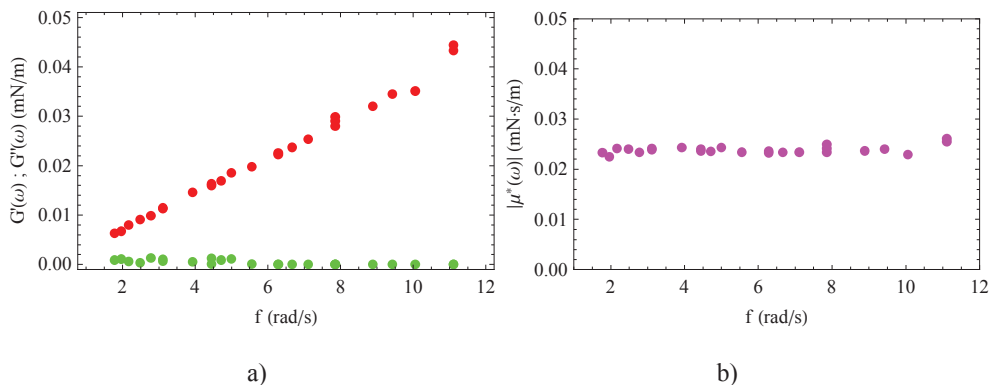


Figura 26. Resultados para la fase LC ( $20 \text{ \AA}^2$ ) a) Rojo  $\rightarrow$  Módulo viscoso  $G''(\omega)$  ; Verde  $\rightarrow$  Módulo elástico  $G'(\omega)$  b) Viscosidad dinámica

Los valores obtenidos para la viscosidad y los módulos  $G'$  y  $G''$  que vemos en la figura 26 son similares a los que se encuentran publicados para otros ácidos grasos (ácido heneicosanoico [31, 32]) y para eicosanol.  $G'$  se hace despreciable al aumentar la frecuencia al tener un desfase  $\approx 90^\circ$ . Por otro lado,  $G''$  es proporcional a la frecuencia, mientras que la viscosidad dinámica constante indica que la superficie es de tipo Newtoniano.

Estos resultados han sido calculados directamente a partir del  $AR(\omega)$  y  $\delta(\omega)$  medidos y resumidos en la figura 24, teniendo la precaución de seleccionar el rango de frecuencias para el que la respuesta se debe principalmente a la monocapa. Hagamos a continuación el análisis alternativo empleando las ecuaciones (28)-(30). Es decir, supongamos que las contribuciones de subfase y monocapa son aditivas. Aplicando la sustracción propuesta por [17],  $G_{\text{monocapa}}^* = G_{\text{medida}}^* - G_{\text{sistema}}^*$ , la relación de amplitudes corregida toma la forma:

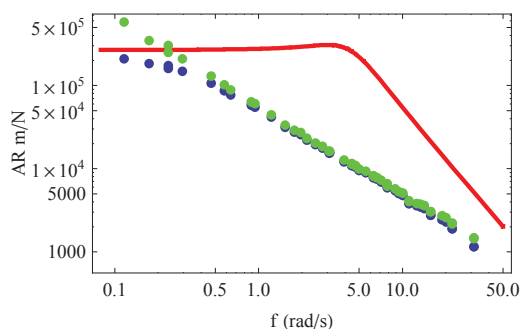


Figura 27. Relación de amplitudes ; Rojo  $\rightarrow$  Ajuste para interfase agua-aire limpia ; Azul  $\rightarrow$  Medida para ácido araquídico en fase LC ( $20 \text{ \AA}^2$ ) ; Verde  $\rightarrow$  Medida corregida según ecuaciones (28)-(30)

Comprobamos que la corrección diverge a frecuencias bajas y altas como era previsible. Sin embargo, en el rango de frecuencias estudiado anteriormente, entre 1.77 rad/s y 11.107 rad/s, la corrección es prácticamente inapreciable, como debería ocurrir para  $B_0 \gg 1$ . Veamos cómo es la corrección del desfase para estas frecuencias:

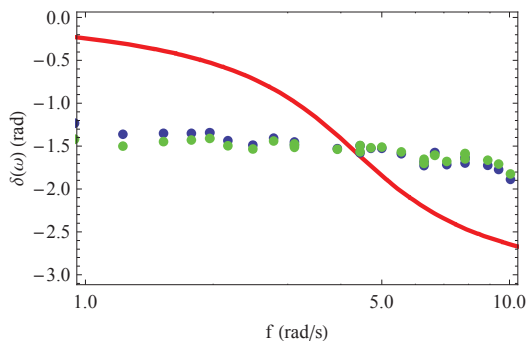


Figura 28. Desfases ; Rojo  $\rightarrow$  Ajuste para interfase agua-aire limpia ; Azul  $\rightarrow$  Medida para ácido araquídico en fase LC ( $20 \text{ \AA}^2$ ) ; Verde  $\rightarrow$  Medida corregida según ecuaciones (28)-(30)

Finalmente, los módulos viscoelásticos y viscosidad dinámica calculados a partir de los datos corregidos son:

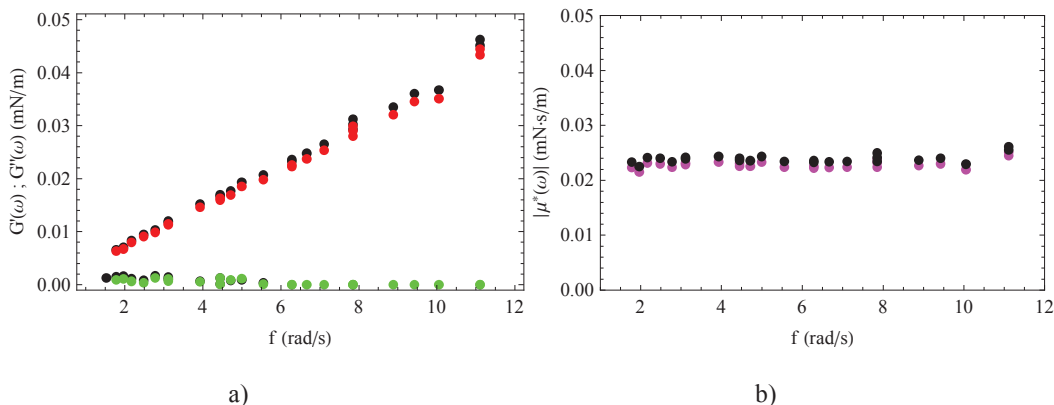


Figura 29. Comparación entre los resultados para las medidas corregidas y sin corregir para la fase LC ( $20 \text{ \AA}^2$ ). En negro los resultados de la figura 25 (sin corregir) a) Rojo  $\rightarrow$  Módulo viscoso  $G''(\omega)$  corregido ; Verde  $\rightarrow$  Módulo elástico  $G'(\omega)$  corregido b) Viscosidad dinámica corregida

Comprobamos que  $G'$ ,  $G''$  y  $|\mu^*|$  son ligeramente inferiores a los calculados anteriormente, debido a la sustracción de la respuesta proveniente de la subfase. Además, la diferencia no supera en ningún caso el 10%, lo que es coherente con la elección que hemos hecho al analizar exclusivamente datos con  $B_{0\text{exp}} > 10$ .

## 5. Conclusiones

---

En este trabajo se han expuesto los fundamentos básicos de la reología interfacial, así como los aspectos fundamentales en la utilización de un reómetro interfacial de aguja para medir propiedades mecánicas de monocapas de Langmuir. Hemos visto cómo a partir de la relación entre un forzamiento senoidal y la respuesta generada, podemos extraer información acerca de la componente elástica y viscosa del módulo dinámico.

Hemos comprobado el notable ajuste que se produce entre  $AR(\omega)$  y  $\delta(\omega)$  obtenidos para la interfase agua-aire limpia y el modelo teórico de un oscilador forzado amortiguado. Este ajuste permite conocer la respuesta del sistema de medida, paso previo fundamental a la hora de determinar  $B_{0,exp}$  cuando caracterizamos una monocapa. El orden de magnitud de este número de Boussinesq experimental nos da una idea de si estamos realmente observando la respuesta debida al surfactante.

Siguiendo el mismo procedimiento, se ha medido la relación de amplitudes y el desfase cuando tenemos formada una monocapa de ácido araquídico, observando diferencias entre fase gaseosa, líquido expandido y líquido condensado.

Conociendo la geometría del sistema, el análisis de los datos recogidos nos ha permitido dar valores de los módulos viscoelásticos y la viscosidad dinámica para la fase LC en un rango de frecuencias entre 0.28 Hz y 1.75 Hz.

Las posibilidades que existen para posteriores trabajos son amplias. En primer lugar, una vez comprobada la validez del reómetro, existe la posibilidad de mejorar la interpretación de los datos que ofrece. A números de Boussinesq bajos, el acoplamiento entre el flujo en la subfase y en la interfase es importante. Debido a este acoplamiento, el perfil de velocidades en la interfase no decae linealmente desde la aguja hasta las paredes del canal. Asumir que la adición de la respuesta debida a la subfase y a la interfase toma la forma sencilla de la ecuación (28) no tiene entonces validez. Algunos trabajos [18, 29] proponen una relación entre el número de Boussinesq y la corrección necesaria de  $AR(\omega)$  y  $\delta(\omega)$ . El perfil de velocidades puede obtenerse mediante partículas testigo depositadas en la monocapa; se han propuesto modelos numéricos [18] para predecir dicho perfil y la corrección necesaria en función de  $B_0$ . De este modo, puede ampliarse el rango de utilización del reómetro a menores  $B_0$ .

Por otro lado, numerosos estudios han demostrado la influencia del pH de la subfase en la estructura de la monocapa, especialmente para ácidos grasos [9, 33]. Tanto las isothermas  $\Pi$ -A como los módulos viscoelásticos resultan ser extremadamente sensibles al pH de la subfase.

Además, medidas micro-reológicas [34] dan resultados para las propiedades superficiales que difieren varios órdenes de magnitud respecto de las obtenidas mediante dispositivos macroscópicos, como el empleado en este trabajo. En ese sentido, sería posible emplear testigos de menor diámetro que la aguja, como hilos magnéticos, cuyo diámetro se reduce hasta el orden de decenas de micras. Cambiando a este tipo de geometría reduciríamos además el número de Boussinesq, al tener una superficie de contacto con la subfase mucho menor. Ya se ha realizado un trabajo preliminar en este sentido con el reómetro descrito utilizando hilos con un diámetro de  $24.6 \mu\text{m}$ . A pesar de las dificultades que añade manejar un hilo con menor momento dipolar (es necesaria una mayor intensidad, pudiendo llegar a sobrecalentar las bobinas) y, además, no tan rígido como la aguja, hemos



podido comprobar que se pueden medir relación de amplitudes y desfases de un modo completamente análogo al aquí descrito.

Por último, recientes trabajos proponen dispositivos para medir viscosidades sin contacto con la monocapa; de este modo se evita cualquier modificación local en la estructura de la monocapa debido a la presencia de la aguja o cualquier otra partícula que sí sucede en dispositivos activos (aquellos en los que se generan deformaciones en la monocapa por contacto directo). Se basan en el seguimiento de partículas testigo sumergidas en la subfase que se mueven debido a fluctuaciones térmicas. La dependencia de este movimiento con respecto a la profundidad a la que se encuentra la partícula, es decir, con su distancia a la monocapa, permite deducir la viscosidad superficial de la misma [34].

## 6. Referencias

---

- [1] C. Gracia; Curso teórico-práctico de reología 2013. TA Instruments.
- [2] E. Ruckenstein, B. Li; *Langmuir* 1995, 11, 3510-3515
- [3] Langmuir, I. J. *Phys. Chem.* 1933, 1, 756
- [4] S. Li, S. Hanley, I. Khan, S. K. Varshney, A. Eisenberg, R. B. Lennox; *Langmuir*, 1993, 9, 2243
- [5] M. Losche, E. Sackmann, H. Mohwald; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87, p. 848
- [6] J. Gracia-Fadrique; *Langmuir*, 1999, 15, 3279
- [7] K. Lunkenheimer, R. Hirte; *J. Phys. Chem.*, 1992, 96 (22) 8683
- [8] V. M. Kaganer, H. Mohwald, P. Dutta; *Rev. Mod. Phys.*, 71, 1999, p. 779
- [9] R. S. Ghaskadvi, Sharon Carr, Michael Dennin; *J. Chem. Phys.* 111, 8 (1999)
- [10] S. R. Derlach, J. Krägel, R. Miller; *Colloid Journal*, 2009, 71, 1-77
- [11] Ravera F., Ferrari M., Santini E., Liggieri L.; *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 117, p. 75
- [12] Noskov B. A., Akentiev A. V., Miller R.; *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, vol. 255, p. 417
- [13] Loglio G., Pandolfini P., Miller R., et al.; *Novel Methods to Study Interfacial Layers*, Möbius D. and Miller R., Eds., Amsterdam: Elsevier, 2001, p. 440
- [14] Miller R., Fainerman, V. B., Kovalchuk, V. I.; *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Hubbard, A., Ed., New York: Marcel Dekker, 2002, p. 814
- [15] Noskov B. A., Akentiev A. V., Bilibin A. V, Yu A. et al.; *Langmuir*, 2004, 20, 9669
- [16] Boussinesq, M. J.; *Ann. Chim. Phys.*, 1913, vol. 29, p. 349
- [17] C. F. Brooks, G. Fuller, C. W. Frank, C. R. Robertson; *Langmuir* 1999, 15, 2450-2459
- [18] T. Verwijlen, P. Moldenaers, H. A. Stone, J. Vermant; *Langmuir*, 2011, 27, 9345-9358
- [19] V. B. Fainerman, D. Vollhardt, R. Johann; *Langmuir* 2000, 16, 7731-7736
- [20] P. Pedraz, F. J. Montes, R. L. Cerro, M. E. Díaz; *Thin Solid Films* 525 (2012) 121-131
- [21] J. Torrent-Burgués; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Aspects* 396 (2012) 137-143
- [22] O. Mori, T. Imae; *Langmuir* 1995, 11, 4779-4784
- [23] D. Ducharme, A. Tessier, S. Russev; *Langmuir* 2001, 17, 7529-7534
- [24] S. Seok, T. Jung Kim, S. Yong Hwang, Y. Dong Kim, D. Vaknin, D. Kim; *Langmuir* 2009, 25, 9262-9269
- [25] R. S. Ghaskadvi, J. B. Ketterson, P. Dutta; *Langmuir* 1997, 13, 5137-5140
- [26] V. M. Kaganer, I. R. Peterson, R. M. Kenn, M. C. Shih, M. Durbin et al; *J. Chem. Phys.* 102, 9412 (1995)
- [27] S. W. Barton, B. N. Thomas, E. B. Flom, Stuart A. Rice, B. Lin et al; *J. Chem. Phys.* 89, 2257 (1988)
- [28] M. Twardos, M. Dennin; *Langmuir* 2003, 19, 3542-3544
- [29] S. Reynaert, C. F. Brooks, P. Moldenaers, J. Vermant, G. G. Fuller; *J. Rheol.* 52, 261 (2008)

- [30] L. Mondy, C. Brooks, A. Grillet, H. Moffat, T. Koehler, M. Yaklin, M. Reichert, L. Walker, R. Cote, J. Castañeda; Surface Rheology and Interface Stability; Sandia National Laboratories
- [31] M. Twardos, M. Dennin; Langmuir 2003, 19, 3542-3544
- [32] R. S. Ghaskadvi, T. M. Bohanon, P. Dutta, T. B. Ketterson; Physical Review E, 54, 2 (1996)
- [33] C. M. Knobler, C. Desai, Annu. Rev. Phys. Chem. 43, 207 (1992)
- [34] R. Shlomovitz, A. A. Evans, T. Boatwright, M. Dennin, A. J. Levine; Physical Review Letters, 110, 137802 (2013)