

## TESIS DOCTORALES

## REOLOGÍA INTERFACIAL. TÉCNICAS MACRO Y MICROSCÓPICAS Y SU APLICACIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE MONOCAPAS DE LANGMUIR

La investigación desarrollada en esta Tesis se centra en el diseño, construcción y aplicación de técnicas experimentales que permitan medir con precisión las propiedades mecánicas de las interfases que separan dos fluidos distintos. Existen numerosos sistemas, tanto naturales como artificiales, en los que dos fluidos inmiscibles están presentes. Consideremos por ejemplo una emulsión, en la que un fluido se encuentra disperso en forma de microgotas en el seno de otro fluido distinto (como una mayonesa, emulsión agua-aceite, o la emulsión que se obtiene en los pozos petrolíferos, agua-crudo). ¿Podemos controlar la estabilidad de estos sistemas? Imaginemos que dos microgotas de la fase dispersa chocan en un instante determinado. Pueden ocurrir dos cosas: las microgotas vuelven a alejarse después del choque, o las microgotas *coalescen* formando una gota de mayor tamaño. Si la segunda opción es la más probable, este proceso se repetirá sucesivamente hasta que la fase dispersa desaparezca y se complete la separación de fases. En el caso contrario, la emulsión será más estable en el tiempo. Es evidente el interés en poder controlar la estabilidad de estos sistemas, como en el caso de la emulsión agua-crudo, en la que nos interesa facilitar la separación de fases y poder extraer el crudo. Así que cabe preguntarse, ¿qué propiedades físicas de los fluidos regulan la estabilidad de una emulsión? O con otras palabras, ¿qué propiedades físicas de los fluidos controlan la probabilidad de que se produzca la coalescencia de dos microgotas que chocan? Uno de los parámetros que juegan un rol principal son las propiedades mecánicas -viscoelasticidad- de la propia interfase que rodea las microgotas y las separa del otro fluido. De modo análogo, las propiedades viscoelásticas de interfases fluido-fluido determinan el comportamiento de numerosos sistemas biológicos [1], como el mecanismo de división celular, o de sistemas no necesariamente coloidales,

como la película lagrimal que protege nuestros ojos. Además de la influencia de las interfases fluido-fluido en procesos biológicos o artificiales, las monocapas de moléculas surfactantes sobre una interfase agua-aire son un excelente modelo para investigar la física de sistemas bidimensionales [2,3].

Con estas motivaciones se inició la primera parte de la Tesis, abordando el diseño y construcción de un reómetro interfacial en el Laboratorio de Sistemas Complejos del Departamento de Física Fundamental. El objetivo era desarrollar un dispositivo que nos permitiera ejercer de manera controlada una tensión de cizalla pura sobre una interfase agua-aire, medir la deformación provocada y obtener el módulo elástico y el módulo viscoso de la interfase,  $G'$  y  $G''$  respectivamente, a partir de la relación tensión-deformación. Para ello partimos de un diseño bien conocido en este campo de la ciencia [4], en el que introducimos dos variaciones: el empleo de un nuevo tipo de sonda mucho más ligera y pequeña en diámetro (microhilos magnéticos) [5] y el empleo de una pinza magnética para controlar la acción ejercida sobre la sonda [6].

La Figura 1 representa un esquema del reómetro. La base del dispositivo es una bandeja construida en teflón (3) con un canal situado en su centro y orientado en la dirección longitudinal de la bandeja. Hay un par de barreras móviles (9) que permiten controlar la extensión de la interfase que deseamos medir. A lo largo del eje del canal se sitúa una aguja magnética que se mantiene en la interfase por fuerzas de capilaridad. A una altura  $h$  sobre la interfase se sitúa la pinza magnética formada por dos pequeños imanes de neodimio. La acción de esta pinza magnética sobre la aguja está bien representada por una fuerza elástica que tiende a situar el centro de la aguja en la misma vertical que el punto medio entre los imanes. El experimento típico consiste en desplazar oscilatoriamente la pinza magnética en la dirección longitudinal del reómetro (dirección  $z$  en la Figura 1) mientras medimos el desplazamiento provocado en la aguja mediante una cámara y un objetivo zoom (1). El desplazamiento provocado depende fuertemente de las propiedades viscoelásticas de la interfase, por lo que esta técnica constituye una medida directa de los módulos

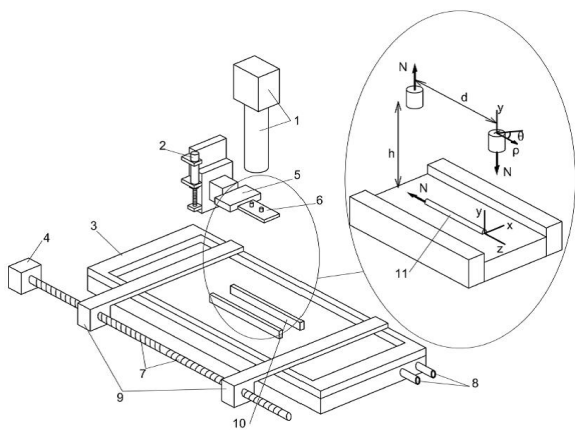


Figura 1. Esquema del reómetro interfacial de pinza magnética construido en el LSC de la UNED.

dinámicos de la interfase ( $G'$  y  $G''$ ) a partir de la relación entre dos desplazamientos oscilatorios: el de la pinza magnética y el de la aguja.

El uso combinado de la pinza magnética y el nuevo tipo de sonda nos permitió extender el rango de aplicación del reómetro y medir con precisión valores de  $G'$  y  $G''$  en el rango  $10^{-9}$ - $0.01$  N/m. Este incremento significativo en la resolución del reómetro ha sido empleado en la segunda parte de la Tesis, dedicada al estudio de las propiedades viscoelásticas de películas de espesor monomolecular formadas por moléculas anfifílicas (con una parte hidrófila y otra hidrófoba) sobre la interfase agua-aire (monocapas de Langmuir).

El complejo comportamiento de fases de las monocapas de Langmuir es bien conocido [2,3]. Las isothermas presión superficial – área por molécula, y técnicas ópticas, como la difracción de rayos X, permitieron en décadas pasadas construir diagramas de fases de ácidos y

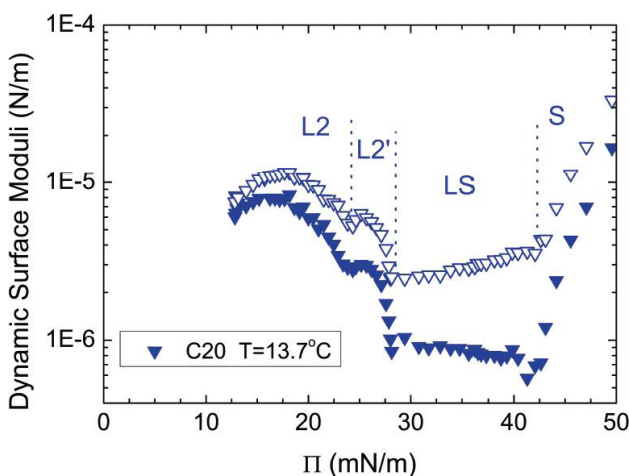


Figura 2. Módulos dinámicos frente a presión superficial obtenidos para una monocapa de ácido eicosanoico sobre una interfase agua-aire a  $13.7^{\circ}\text{C}$ . Los símbolos huecos representan  $G''$ , y los símbolos rellenos  $G'$ .

alcoholes grasos, en los que cada fase se caracteriza por unas propiedades microestructurales particulares. El objetivo de esta segunda parte de la Tesis es estudiar el comportamiento de fases de las monocapas de ácidos y alcoholes grasos desde un punto de vista reológico [7]. Para ello ejecutamos experimentos para determinar la dependencia de  $G'$  y  $G''$  con dos de las variables termodinámicas, la presión superficial y la temperatura.

En la Figura 2 representamos el resultado obtenido para una monocapa de ácido eicosanoico a  $13.7^{\circ}\text{C}$  frente a la presión superficial. Podemos observar tres transiciones de fase que se manifiestan como discontinuidades en la pendiente de las curvas correspondientes a  $G'$  y  $G''$ . Además podemos observar que la variación de los módulos dinámicos con la presión superficial depende de la fase en la que se encuentre la monocapa, observando máximos locales (fases L2 y L2'), módulos aproximadamente independientes de la presión superficial (fase LS) y un incremento exponencial (fase S).

Mediante la ejecución de experimentos similares a distintas temperaturas y sobre distintos ácidos grasos, podemos en última instancia construir el diagrama de fases universal representado en la Figura 3. El diagrama de fases así construido muestra un excelente acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X (ver parte inferior derecha en la Figura 3). De este modo se hace patente la concordancia entre las propiedades microestructurales de la monocapa (difracción de rayos X) y sus propiedades mecánicas (experimentos reológicos).

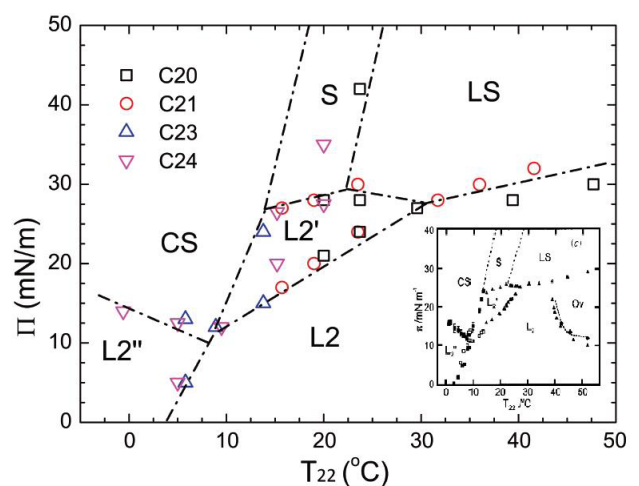


Figura 3. Diagrama de fases presión superficial – temperatura obtenido a partir de experimentos reológicos en ácidos grasos con longitud de cadena hidrófoba entre 20 y 24 carbonos. En la parte inferior derecha se incluye un diagrama de fases para los mismos sistemas obtenido por difracción de rayos X. Fuente: referencia [2].

## REFERENCIAS

- [1] Fuller GG, Vermant J (2012). Complex fluid-fluid interfaces: rheology and structure. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 3, 519–543.
- [2] Kaganer VM, Möhwald H, Dutta P (1999). Structure and phase transitions in Langmuir monolayers. *Reviews of Modern Physics* 71, 779–819.
- [3] Alonso C, Zasadzinski JA (2006). A brief review of the relationships between monolayer viscosity, phase behavior, surface pressure, and temperature using a simple monolayer viscometer. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 22185–22191.
- [4] Brooks CF, Fuller GG, Frank CW, Robertson CR (1999). An Interfacial Stress Rheometer To Study Rheological Transitions in Monolayers at the Air-Water Interface. *Langmuir* 5, 2450–2459.
- [5] Tajuelo J, Pastor JM, Martínez-Pedrero F, Vázquez M, Ortega F, Rubio RG, Rubio MA (2015). Magnetic Microwire Probes for the Magnetic Rod Interfacial Stress Rheometer. *Langmuir* 31, 1410–1420.
- [6] Tajuelo J, Pastor JM, Rubio MA (2016). A magnetic rod interfacial shear rheometer driven by a mobile magnetic trap. *Journal of Rheology* 60, 1095–1113.
- [7] Tajuelo J, Guzmán E, Ortega F, Rubio RG, Rubio MA (2017). Phase Diagram of Fatty Acid Langmuir Monolayers from Rheological Measurements. *Langmuir* 33, 4280–4290.

Javier Tajuelo Rodríguez  
Dpto. de Física Fundamental