



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORA EN FÍSICA

FÍSICA Y FISICOQUÍMICA DE ESPUMAS  
LÍQUIDAS. ESPUMAS INTELIGENTES.

Lic. Claudia Marcela Dominguez

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2021



## Prefacio:

“Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Grupo de Materia Condensada Blanda, dependiente del Departamento de Física y del Instituto de Física del Sur (IFISUR-CONICET) durante el periodo contenido entre los años 2016 a 2021, bajo la dirección del Dr. Hernán Ritacco, Profesor Asociado con dedicación exclusiva.

**Claudia Marcela Dominguez**



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente Tesis ha sido aprobada el \_\_\_\_\_, mereciendo  
la calificación de ( \_\_\_\_\_ ).



A mi abuelo,  
El inventor de la vida



## AGRADECIMIENTOS:

A mi director de tesis, Dr. Hernán A. Ritacco, por haberme dado la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación. Por el tiempo y la paciencia dedicados a enseñarme, y por alentarme a indagar sobre todo aquello que me cause curiosidad e interés, lo que me permitió crecer como profesional y desarrollar este trabajo de tesis.

A Ezequiel Cuenca y a Marcos Fernandez por brindarme ayuda y tiempo ante cada duda que me surgía, y por todo lo que aprendí de ellos.

A Soledad Lencina por permitirme trabajar con ella, por su dedicación y consejos. También quiero agradecer a todo el grupo de trabajo por la buena onda.

A CONICET, por la beca otorgada que me permitió realizar el Doctorado.

A la Universidad Nacional del Sur, al Departamento de Física y al Instituto de Física del Sur por brindarme el espacio para continuar mi formación académica.

A mis padres, por haberme dado la posibilidad de estudiar. Por enseñarme a ser perseverante, dedicada y a nunca bajar los brazos. Por creer siempre en mí y apoyarme en cada una de mis decisiones. Por todo el amor que me dan.

A Mari, por estar siempre que la necesité, por ayudarme, escucharme, comprenderme, por sus palabras de aliento y el amor que solo una hermana sabe brindar.

A mis sobrinos por el cariño y amor diario que hacen de mis días una aventura.

A mis abuelos por estar siempre presentes, por sus llamadas y sus palabras de aliento.

A Yanet por ser esa amiga / hermana incondicional. Gracias por escucharme, aconsejarme y por hacerme reír todos los días. Te amo.

A Tiago, Agus, Mela y Nico por todos los momentos compartidos a lo largo de este camino y por brindarme su amistad.

A Juan y Michelina por el aguante en este último período, por los consejos, por el acompañamiento.

A Sebastián Otranto por mover cielo y tierra para que podamos volver al laboratorio a pesar de la pandemia, lo que me permitió terminar con mis investigaciones y estar hoy acá.

A Javier, Rodrigo y Leandro por ayudarme a realizar todos los dispositivos para el estudio de espumas.

A todos MUCHAS GRACIAS!!



## RESUMEN

Las espumas líquidas son sistemas extremadamente complejos que están presentes en muchos sistemas físicos, industrias y procesos, así como en la vida cotidiana. Las espumas líquidas son sistemas bifásicos en estado metaestable formados por una dispersión de burbujas de gas en una matriz líquida continua. La metaestabilidad se consigue por adición de agentes químicos estabilizantes, generalmente surfactantes o tensioactivos. Estos agentes estabilizan las espumas ralentizando los procesos por los cuales la espuma desaparece: el *drenaje*, el *coarsening* y la *coalescencia*. Ninguna de las tres dinámicas mencionadas se entiende completamente, sin embargo, la última, la coalescencia, es por mucho la menos entendida de todas. Gran parte de la complejidad de estos sistemas viene de la necesidad de estudiar el sistema a escalas espaciales y temporales muy amplias. Por ejemplo, las moléculas de tensioactivos tienen tamaños nanométricos, las interfaces a las que se adsorben también, los films líquidos en una espuma alcanzan los micrones, pero las burbujas pueden tener tamaños que varían entre micrones a centímetros. Las espumas en sí, pueden tener alturas de decenas de metros. Igual sucede con las escalas temporales, la dinámica de adsorción de un tensioactivo simple está en el orden de los milisegundos, los tiempos de ruptura de un film líquido en microsegundos, pero la dinámica de drenaje dura desde minutos a horas, mientras que la de coarsening de horas a días o incluso meses, así como las espumas, algunas de las cuales pueden permanecer en estado metaestable por meses.

Este trabajo de tesis doctoral se aboca al estudio de la dinámica de espumas líquidas con dos objetivos. Por un lado, pretende aportar al entendimiento de los procesos colectivos en la dinámica de colapso y coalescencia, la menos entendida, y por otro a la formulación de espumas responsivas o inteligentes. Se estudian los sistemas a todas las escalas espaciales y temporales, desde la dinámica de adsorción de los tensioactivos hasta la estabilidad de espumas macroscópicas. Para tal fin se han usado una gran cantidad de técnicas experimentales, muchas de las cuales han sido desarrolladas específicamente en el curso de esta tesis doctoral. Entre estas destaca el análisis del sonido emitido por las espumas durante el proceso de colapso.

En base a estos experimentos, demostramos que ciertas espumas se organizan en estados críticos, compatibles con la dinámica en sistemas que exhiben criticalidad auto-organizada (Self-organized Criticality, SOC).

Por otro lado, hemos logrado formular espumas inteligentes cuya estabilidad puede ser modulada, de forma reversible, por cambios de temperatura y pH. Estos sistemas están basados en complejas mezcla de polielectrolitos y tensioactivos de cargas opuestas. En el

caso del sistema responsivo a temperatura, se formuló en base a un complejo formado por un tensioactivo catiónico, el DTAB, con un co-políelectrolito termosensible de alginato de sodio y PNIPAAm, que responde a cambios de temperatura modificando las propiedades de elasticidad superficial de la interface agua-aire, con un correlato directo en la estabilidad de la espuma. El otro sistema está formulado en base a un polielectrolito, el PAA, cuya carga depende del pH, y un tensioactivo Gemini catiónico (G12). Demostramos que el mecanismo de respuesta en este caso es consecuencia de que los cambios de pH modifican la dinámica de adsorción interfacial de los complejos PAA/G12 alterando significativamente, y de forma reversible, la estabilidad de las espumas formuladas con ellos. Nunca antes se habían formulado espumas inteligentes en base a complejos polímero/surfactante, siendo los dos sistemas presentados en esta tesis los primeros en ser formulados.

## ABSTRACT

Liquid foams are extremely complex systems that are present in many physical systems, industries, and processes, as well as in everyday life. Foams are biphasic systems in a metastable state formed by a dispersion of gas bubbles in a continuous liquid matrix. Metastability is obtained by adding stabilizing chemical agents, generally surfactants. These agents stabilize the foams by slowing down the processes by which the foam disappears: drainage, coarsening and coalescence. None of the three dynamics mentioned is fully understood. However, the last one, coalescence, is by far the least understood of all. Much of the complexity of these systems comes from the need to study the system at very wide spatial and temporal scales. For example, surfactant molecules have nanometric sizes, as well as the interfaces to which they adsorb, liquid films in a foam reach thicknesses of microns, but bubbles can have sizes that vary from microns to centimeters. The foams themselves can have heights measured in meters. The same happens with time scales, the adsorption dynamics of a simple surfactant is in the order of milliseconds, the breakdown times of a liquid film in microseconds, but the drainage dynamics lasts from minutes to hours, while that of coarsening take hours to days or even months, as well as foams, some of which can remain in a metastable state for months.

This doctoral thesis work focuses on the study of the dynamics of liquid foams with two objectives. On the one hand, it expects to contribute to the understanding of collective processes in the dynamics of collapse and coalescence, and, on the other hand, to the formulation of responsive or intelligent foams. Systems at all spatial and temporal scales are studied, from the adsorption dynamics of surfactants to the stability of macroscopic foams. To this end, a large number of experimental techniques have been used, many of which have been specifically developed in the course of this thesis. Among these, the analysis of the sound emitted by the foams during the collapse process stands out.

Based on these experiments, we demonstrate that certain foams organize themselves into critical states, compatible with dynamics in systems exhibiting Self-Organized Criticality (SOC).

Moreover, we have managed to formulate smart foams whose stability can be reversibly modulated by changes in temperature and pH. These systems are based on a complex mixture of polyelectrolytes and oppositely charged surfactants. In the case of the temperature-responsive system, it was formulated based on a complex formed by a thermosensitive copolyelectrolyte of sodium alginate and PNIPAAm, which responds to changes in temperature by modifying the properties of surface elasticity of the water-air interfaces, with a direct correlate in foam stability. The other system is formulated based on a polyelectrolyte, PAA, whose

charge depends on pH, and a cationic Gemini surfactant. We show that the response mechanism in this case is a consequence of the fact that the changes in pH modify the interfacial adsorption dynamics of the PAA / G12 complexes, altering the stability of the foams formulated with them significantly and reversibly. Smart foams based on polymer / surfactant complexes had never been formulated before, the two systems presented in this thesis being the first to be formulated.

**Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.**

**Firma del Director**

# Contenido

INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DEL MANUSCRITO .....	1
Espumas: Un vistazo a vuelo de pájaro.....	3
Espumas Inteligentes.....	6
Organización del manuscrito.....	8
SECCIÓN I: FUNDAMENTOS .....	9
1. INTERFACES FLUIDAS, FÍSICA DE ESPUMAS y SISTEMAS POLIMERO/TENSIOACTIVO... 11	
1.1. Un recorrido a través de la historia de la física de espumas. ....	13
1.2. Físicoquímica de Interfaces fluidas .....	18
1.2.1 Tensión superficial de Equilibrio. ....	18
1.2.2 Isotermas de tensión superficial de equilibrio. Ecuaciones de Estado .....	23
1.2.3 Tensión Interfacial Dinámica.....	24
1.2.4 Reología Interfacial .....	29
1.3. Física de Espumas Líquidas .....	33
1.3.1 Geometría y Leyes de Plateau.....	34
1.3.2 Dinámica en Espumas. ....	37
1.3.3 Espumas y Criticalidad Auto-organizada (Self Organized Criticality, SOC). ....	52
1.4. Complejos Polímeros/Tensioactivos .....	54
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	59
2.1. Materiales.....	61
2.1.1 Surfactantes simples .....	61
2.1.2 Polielectrolitos .....	63
2.1.3 Agua .....	66
2.1.4 Protocolos y procedimientos de preparación de complejos Polímero/tensioactivo... 66	
2.2. Técnicas experimentales .....	68
2.2.1 Caracterización Físicoquímica .....	68
2.2.2 Dispositivos experimentales para el estudio de espumas. ....	85
SECCIÓN II RESULTADOS .....	97
3. DINÁMICA DE COALESCENCIA EN ESPUMAS LÍQUIDAS: LEYES DE ESCALA Y CRITICALIDAD AUTO-ORGANIZADA .....	99
3.1 Tensión superficial de equilibrio y reología superficial .....	101
3.2 Dinámica de ruptura en burbujas individuales. ....	105
3.2.1 Energía en la ruptura. ....	106
3.2.2 Frecuencia de la onda de sonido y geometría de la cavidad resonante .....	109
3.2.3 Tiempo característico de ruptura. ....	112
3.2.4 Dinámica de la presión interna de una burbuja .....	114
3.3. Dinámica de Colapso en Espumas 2D. Self-Organized Criticality (SOC). ....	119
3.4. Conclusión .....	124
4. ESPUMAS INTELIGENTES: SISTEMA RESPONSIVO A TEMPERATURA.....	125
4.1 Introducción.....	127

4.2	Caracterización fisicoquímica de los complejos PECop/DTAB en volumen e Interfaces. ....	128
4.2.1	Comportamiento de fases de las mezclas .....	128
4.2.2	Tensión superficial en función de la concentración y la temperatura .....	128
4.2.3	Dispersión de Luz Dinámica y tamaño de agregados. ....	130
4.2.4	Elasticidad y viscosidad compresional superficial. ....	133
4.3	Espumas estabilizadas con PECop/DTAB. Estabilidad y dinámica. ....	134
4.4	Discusión de los resultados .....	138
4.4.1	Comportamiento de fases, tensión superficial y Dispersión de luz dinámica.....	138
4.4.2	Viscoelasticidad superficial, viscosidad de volumen y dinámica en espumas .....	141
4.5	Conclusiones.....	145
5	ESPUMAS INTELIGENTES: SISTEMA RESPONSIVO A pH.....	147
5.1	Introducción.....	149
5.2	Caracterización fisicoquímica de los complejos PAA/G12 en volumen e Interfaces.....	150
5.2.1	Comportamiento de fases. ....	150
5.2.2	Tensión superficial de equilibrio.....	150
5.2.3	Tensión superficial dinámica.....	151
5.2.4	Viscoelasticidad superficial .....	153
5.2.5	Reflectometría de rayos X (XRR).....	154
5.3	Estabilidad y dinámica de espumas estabilizadas con los complejos PAA/G12.....	159
5.4	Discusión. Estabilidad de las espumas y Mecanismo de Respuesta a pH .....	161
5.5	Conclusiones.....	165
	CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS. ....	167
	APÉNDICES .....	173
	Apéndice A: Software de control del sistema de Jeringas para la producción de espumas. ....	175
	Apéndice B: Circuito amplificador de sonido .....	192
	Apéndice C: Código fuente para del programa raft de burbujas .....	193
	Apéndice D: Resultados adicionales para el sistema PECop/DTAB.....	196
	Apéndice E: Resultados adicionales sistema PAA/G12 .....	198
	Bibliografía .....	201
	Publicaciones .....	213

# INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DEL MANUSCRITO



## Espumas: Un vistazo a vuelo de pájaro.

Las espumas son sistemas dispersos formados por burbujas de gas en una matriz líquida o sólida, que aparecen con frecuencia en la naturaleza y en nuestra vida diaria [1]. Dormimos sobre espumas sólidas, comemos y bebemos espumas como el pan, los helados, el café cappuccino, la cerveza, etc.; por otro lado, la limpieza de la casa, nuestro aseo personal, están casi siempre mediados por espumas; nuestros coches y aviones tienen espumas metálicas como elementos estructurales ligeros y resistentes. Una amplia gama de fenómenos físicos pueden estudiarse usando las espumas como sistema modelo, estos incluyen por ejemplo sistemas biológicos [1] con sus membranas similares a las películas líquidas en las espumas, o la dinámica en procesos aparentemente sin relación como terremotos, sistemas granulares, incendios forestales o la propagación de una enfermedad infecciosa entre otros [2,3].

Las espumas líquidas son un campo de investigación que está en las fronteras entre la química y la física. Muchos de los fenómenos involucrados están controlados por las leyes de la física, pero a su vez estos son altamente dependientes de las características de los químicos usados en la estabilización del sistema. Para formar una espuma es necesario entregar trabajo, por ejemplo, agitando, esto es así porque, como ya se dijo las espumas son sistemas metaestables, fuera del equilibrio termodinámico, estabilizados cinéticamente. Los agentes químicos usados para estabilizar espumas son agentes superficialmente activos (tensoactivos o surfactantes<sup>1</sup>), se adsorben espontáneamente en las interfaces líquido-gas de las espumas. El papel de estos tensoactivos es doble, por un lado, disminuyen la tensión interfacial, es decir la energía necesaria para crear el área entre las burbujas de gas y el líquido, y por otro aportan a la interfaz ciertas propiedades relacionadas con su reología: elasticidad y viscosidad interfaciales. La tensión interfacial está relacionada con la facilidad con la cual se forma espuma (espumabilidad), mientras que la viscosidad y la elasticidad interfacial están directamente relacionadas con su estabilidad. Debido a la metaestabilidad las espumas líquidas tienen la tendencia natural a minimizar el área de la interfaz, recuérdese que para un sistema disperso la contribución más importante a la energía total del sistema está dado por el término correspondiente a la energía interfacial: el producto de la tensión interfacial,  $\gamma$  por el área total de las interfaces  $A$ . Esta tendencia a la minimización del área interfacial determina la geometría de las celdas (burbujas) en las espumas, incluso en el estado metaestable. Así, si tuviéramos una burbuja aislada en el seno de un líquido, la forma geométrica que minimiza el área para un volumen de gas dado, es una esfera. Sin embargo,

---

<sup>1</sup> Anglicismo para la palabra castellana Tensoactivo: sustancia superficialmente activa que reduce la tensión interfacial.

si lo que tenemos es un conjunto de burbujas empaquetadas (una espuma), la forma geométrica de las burbujas que minimizan el área interfacial total, para un volumen de gas dado, depende de la fracción de líquido  $\phi_l$  (o gas,  $\phi_g$ ):

$$\phi_l = \frac{v_{liq}}{v_{espuma}} = 1 - \phi_g \quad (1.1)$$

Donde  $v_{liq}$  y  $v_{espuma}$  son los volúmenes de líquido en la espuma y de espuma respectivamente. A medida que la fracción de gas aumenta, las burbujas se empaquetan y deforman perdiendo la forma esférica y adoptando forma poliédrica. En el límite de muy bajas fracciones de líquido, lord Kelvin propuso como celda ideal, que minimiza el área [4], el tetracaidecaedro, hoy conocido como "celda de Kelvin" (ver Figura I 1), que es un octaedro truncado con 14 caras, sin embargo hasta hoy no hay una demostración formal matemática sobre la validez de la propuesta de Kelvin<sup>2</sup>. De hecho, en 1994, Denis Weaire y Robert Phelan publican el trabajo *A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces* [5]. En él, como indica su propio título, Weaire y Phelan presentan un contraejemplo a la conjetura de Kelvin dando un poliedro que es más eficiente que el octaedro truncado a la hora de rellenar el espacio con él. La estructura de Weaire-Phelan está formada por dos dodecaedros irregulares con caras pentagonales y seis tetradecaedros con dos caras hexagonales y doce caras pentagonales y es un 0,3% más eficiente que el octaedro truncado. Aun así, la celda de Kelvin se observa frecuentemente como estructura de celda en espumas reales [6], no así la de Weaire-Phelan.

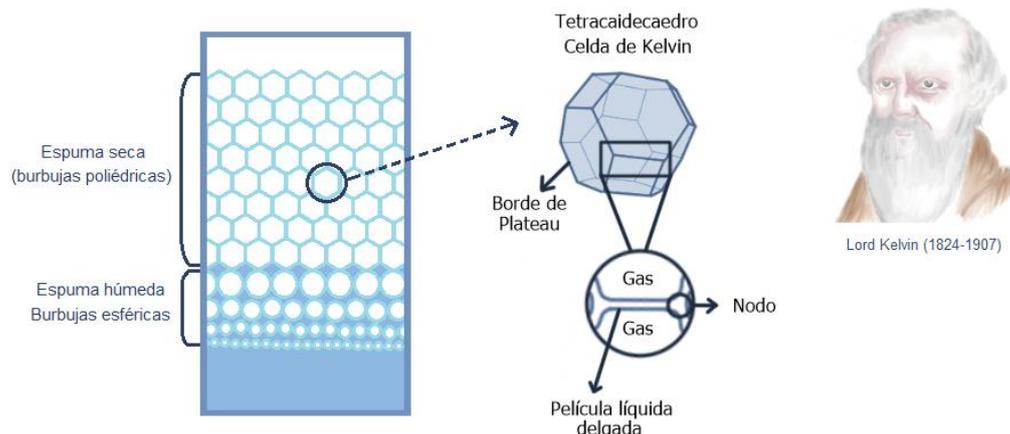


Figura I 1: Esquema de la geometría de burbujas y espumas. Nótese el cambio en la forma de las burbujas en la dirección vertical, debajo, donde la fracción de líquido es alta, las burbujas adquieren forma esférica, mientras en la parte superior, donde la fracción de líquido es baja debido al drenaje, las burbujas se facetan y adquieren la geometría de la celda de Kelvin. ( Ver Ref. [7])

<sup>2</sup> Esto está relacionado con un problema matemático conocido: Cómo dividir un volumen dado con celdas todas iguales ocupando el volumen completo, sin dejar huecos, de forma tal de que el área total de las celdas sea mínima. El problema fue resuelto en dos dimensiones, siendo la respuesta la estructura de panel de abejas, pero no en 3D.

Por lo mencionado, uno tiene la tentación de simplificar el análisis de estos sistemas diciendo que los ingredientes fundamentales en la física de espumas son la fisicoquímica de interfaces y la geometría. Sin embargo, hay mucho más. Entre las burbujas que forman parte de las espumas se forman canales, llamados Bordes de Plateau, cuya geometría y tamaño dependen de la fracción de gas (o líquido). Por estos canales circula el líquido impulsado por gravedad y por capilaridad, fenómeno conocido como **drenaje** en la física de espumas. La resolución del flujo de líquido por esta red de canales es un problema extremadamente difícil. Los canales no son tubos rígidos sino películas de líquido, la geometría de los canales no es cilíndrica (ver Figura I 2), además tanto el tamaño, posición, orientación y número de canales cambian continuamente en el tiempo debido a la ruptura de burbujas y al flujo mismo de líquido (las paredes líquidas son elásticas y se deforman con el flujo), adicionalmente, las condiciones de flujo sobre las paredes de esta red de canales dependen de la química del tensioactivo usado, es decir, dependiendo del estabilizante usado, la condición de no deslizamiento sobre la “pared” líquida se puede cumplir o no [8]. Para colmo de males, los fluidos usados para estabilizar espumas son casi todos no-Newtonianos, con lo cual tampoco se puede usar las ecuaciones de Navier-Stokes. Adicionalmente, el contenido de líquido en la espuma no es uniforme, la fracción de líquido ( $\phi_l = 1 - \phi_g$ ) desarrolla un perfil vertical de pseudo-equilibrio, en el campo gravitatorio, metaestable debido a la tendencia contrapuesta del flujo por gravedad y el flujo por capilaridad, desarrollándose así un gradiente vertical de líquido donde  $\phi_l$  disminuye al ascender en la espuma, de esta forma las burbujas en contacto con el líquido son esféricas mientras que aquellas cerca de la interfaz espuma-aire, son poliédricas (ver esquema Figura I 1). Por otro lado, y en simultáneo al flujo del líquido, el tamaño medio de burbuja evoluciona continuamente debido al flujo de gas entre burbujas adyacentes de distinto tamaño, debido a las diferencias de presión capilar entre ellas. Por la Ley de Laplace,

$$\Delta P = \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \gamma \quad (1.2)$$

Siendo  $r_1$  y  $r_2$  los radios principales de curvatura de la interfaz, y  $\Delta P$  la diferencia de presión a cada lado de la interfaz, las burbujas con distinto radio tienen distintas presiones interiores, con lo cual, si dos de estas burbujas están en contacto, habrá una tendencia natural a la transferencia de gas desde la burbuja con mayor presión interior (las más pequeña de las dos) hacia la de menor, este proceso llamado **desproporción o "coarsening"** continúa hasta que la burbuja pequeña desaparece a expensas de la mayor. El resultado es que el tamaño medio de burbujas en una espuma crece continuamente.

El aumento de tamaño de las burbujas vuelve a los films de líquido que las separan más y más inestables frente a las fluctuaciones térmicas, aumentando la probabilidad de que estos films se rompan, a este fenómeno se lo denomina **colapso o coalescencia**. Este último proceso es el menos comprendido de los hasta ahora mencionados y en general se acepta que el disparador para la ruptura de una película líquida aislada, sean fluctuaciones térmicas del espesor de la película y/o fluctuaciones de la concentración interfacial del tensoactivo [9]. Sin embargo, la dinámica global de ruptura y colapso en una espuma no parece estar controlada por las propiedades microscópicas de los films aislados sino por dinámicas globales, en ocasiones cooperativas, como se evidencia en la aparición de rupturas de burbujas en cascada [3]. Estas cascadas de rupturas son, dentro de ciertos límites, independientes de las propiedades fisicoquímicas de las interfaces.

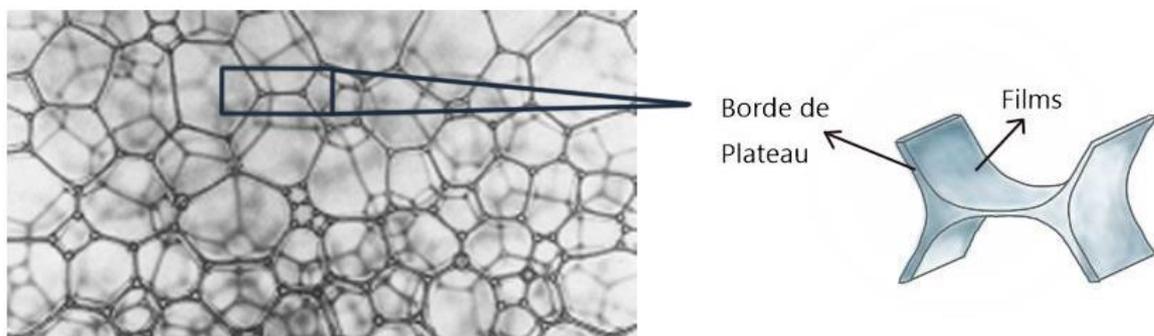


Figura 1 2: : Imagen real de una espuma y esquema de la sección transversal de un borde de Plateau

## Espumas Inteligentes.

Las espumas se pueden formular usando distintos agentes estabilizantes, además de simples surfactantes, como ser polielectrolitos, proteínas, mezclas de tensoactivos y polímeros, así como nano y micropartículas, etc. [10–12]. Un aspecto interesante, y que **motiva en parte el presente trabajo de tesis, es la posibilidad de formular espumas con agentes tensoactivos capaces de responder a estímulos externos** [13–17]. En ese sentido, un trabajo paradigmático es el de Fameau et al. publicado en 2011 [18] donde los autores usaron agregados auto-ensamblados de Acido 12-hidroxiestearico como tensoactivo y logran "encender o apagar" de forma reversible la estabilidad de la espuma cambiando la temperatura. El efecto es debido al polimorfismo de los agregados del ácido que pasan de cilindros a esferas (y viceversa) con el cambio de temperatura, lo cual tiene un correlato en las propiedades interfaciales. La posibilidad de controlar la estabilidad de una espuma con un estímulo externo puede ser de gran utilidad práctica. Por ejemplo, en remediación de suelos las espumas son capaces de remover con mayor eficiencia que los líquidos los

contaminantes, pero una vez removidos es necesario eliminar la espuma cuyo manejo es complicado (flujo bifásico), por lo cual es conveniente su desestabilización. Si esto se puede lograr simplemente variando una condición externa, como la temperatura, el pH o aplicando un campo externo [13–29], el problema se simplifica notablemente.

En este trabajo de tesis estamos interesados particularmente en la formulación de espumas inteligentes, responsivas, formuladas a partir de complejos polímero-tensioactivo. Las mezclas de polielectrolitos y tensioactivos de carga opuesta [12] presentan algunas ventajas como estabilizadores respecto a los surfactantes simples, como ser las bajas concentraciones de tensioactivo y polímero necesarias para producir y estabilizar las espumas, lo cual es un bonus ambiental para este tipo de sistemas. Además, la presencia de polímeros en las interfaces incrementa la estabilidad de los sistemas dispersos, mejora que se debe a que confieren una mayor viscoelasticidad interfacial en comparación con los tensioactivos simples [30].

Los polielectrolitos y tensioactivos se utilizan en un amplio número de industrias y tecnologías, tanto por sí solos como mezclados. Entre ellas, en las industrias del cuidado personal, limpieza, en la industria del petróleo, en el tratamiento de aguas residuales, en pinturas, como nanovectores en terapias génicas y en la encapsulación para administración controlada de medicamentos, por nombrar solo algunos [31–34]. El proceso de agregación entre polímeros y tensioactivos es impulsado por interacciones físicas entre especies, incluyendo además de las electrostáticas para especies con carga opuesta, interacciones hidrofóbicas y estéricas. La estructura y las características de los complejos polielectrolito / tensioactivo, tanto en volumen como en las interfaces, son el resultado de un intrincado equilibrio entre las interacciones atractivas y repulsivas entre especies, que dependen tanto de las condiciones físicas, como el pH, la temperatura o la fuerza iónica, como de la naturaleza química de tensioactivos y polielectrolitos [32,35–37]. La dependencia de las condiciones físicas convierte a estos complejos en candidatos para la formulación de sistemas responsivos a estímulos externos. La idea es desencadenar una respuesta mediante un determinado estímulo físico o químico externo, como pH, temperatura, luz o campos eléctricos o magnéticos. Por ejemplo, se podría formular un complejo polielectrolito / tensioactivo cuya estabilidad dependa del pH o de la temperatura, de modo que si el pH (o T) cambia en cierta medida, el agregado se desintegre o cambie su estructura, si esta respuesta ocurre en las interfaces líquido aire de una espuma, podríamos lograr modular la estabilidad de dicha espuma a voluntad [38]. La formulación de espumas inteligentes, cuya estabilidad puede ser modulada por un estímulo externo, es como ya se dijera un área de investigación activa y muy interesante [16,24,39], con aplicaciones que van desde la industria cosmética y

farmacéutica, recuperación de petróleo y catalizadores de reacción multifase [40], a la remediación ambiental, entre muchos otros [39].

***Este trabajo de tesis se aboca al estudio de la dinámica menos comprendida en Física de espumas líquidas, a saber, la coalescencia. En particular respecto a las dinámicas complejas y fenómenos cooperativos en espumas macroscópicas. El entendimiento de estos fenómenos será aplicado luego a la formulación de espumas inteligentes, capaces de responder a estímulos externos para modular su estabilidad a voluntad. Estas últimas serán formuladas en base a complejos polielectrolito-tensiactivos.***

## Organización del manuscrito

Este manuscrito de tesis está organizado en dos secciones, una de fundamentos y otra de resultados. La primera sección consta de dos capítulos, el Capítulo 1 aborda los aspectos teóricos tanto de la fisicoquímica de interfaces fluidas como de la física de espumas. En el Capítulo 2 se describen los sistemas químicos usados y las técnicas experimentales usados en esta tesis, así como sus fundamentos.

En la Sección de Resultados se incluyen 3 capítulos. El Capítulo 3 presenta un estudio sobre la dinámica de colapso en espumas 2D en el marco de Criticalidad auto-organizada (SOC). En el Capítulo 4 se introduce el primero de los sistemas responsivos, en este caso a temperatura, para la formulación de espumas inteligentes, y en el Capítulo 5, se presenta un estudio sobre espumas inteligentes que responden a cambios de pH. Finalmente se dan las conclusiones generales y las perspectivas a futuro de este trabajo de tesis.

Por último, quisiera advertir al lector que a lo largo del texto se usarán en varias oportunidades, las mismas letras para significar conceptos y parámetros distintos. Por ejemplo,  $R$  puede significar la constante de los gases o la reflectividad en experimentos de rayos X;  $T$  puede ser la temperatura, la transmitancia en experimentos de dispersión múltiple de luz o el período de una onda de sonido. Sin embargo, el significado de cada parámetro quedará claro por el contexto en donde suceda. Dado el enorme número de variables necesarias en el estudio de la física de espumas se hace imposible o muy difícil usar distintas letras para cada uno de los parámetros que aparecen, incluso debido a usos y costumbres en la comunidad de física de espumas. Se pide la indulgencia del lector por adelantado.

# SECCIÓN I: FUNDAMENTOS



# 1. INTERFACES FLUIDAS, FÍSICA DE ESPUMAS y SISTEMAS POLIMERO/TENSIOACTIVO



## 1.1. Un recorrido a través de la historia de la física de espumas.

La física de las pompas de jabón tiene una larga historia, los primeros pasos en el estudio de estos sistemas los dieron científicos de renombre como Hooke, Newton, Boyle y Gibbs [41–44]. Muchos estudios sobre la ciencia de las espumas reconocen a Joseph Plateau como el fundador de este campo, siendo el primero en establecer las leyes de equilibrio metaestable en espumas, hoy conocidas como leyes de equilibrio de Plateau, publicadas en 1873 [44]. En el siglo XX el avance en la comprensión de estos sistemas fue esporádico, con contribuciones por parte de muchos científicos como Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek, Scheludko y Exerowa [45–50]. Después de 1980, varios físicos y físico-químicos se sintieron atraídos por ellas. Para 1999, Weaire y Hutzler [51] publicaron el primer libro sobre física de espumas en el sentido moderno. El libro más reciente sobre el tema ha sido publicado a fines de 2020 por Dominique Langevin [52].

A continuación, haremos un breve recorrido histórico por la física de espumas.

### *Las raíces de la investigación. Siglo XVII – XIX.*

En la segunda mitad del siglo XVII, los científicos Boyle y Hooke fueron los primeros en prestar atención al fenómeno de las películas de jabón [41,44,53]. En 1672 aparece una primera obra de Hook titulada “*On holes (Black Films) in Soap bubbles*” [54] que contiene la primera documentación del fenómeno de los “puntos negros” observados en las películas de jabón. Más tarde, Newton explicó dicho fenómeno como la existencia de una película muy delgada que refleja solo una pequeña porción de luz, de ahí el nombre de película “negra” (black films).

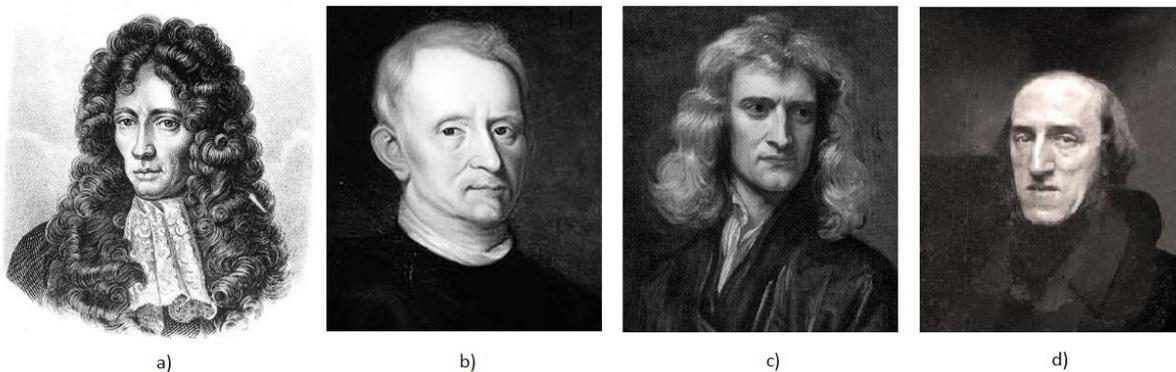


Figura 1. 1: a) Robert Boyle (1627 – 1691), Londres. b) Robert Hooke (1635 – 1703), Universidad de Oxford. c) Sir Isaac Newton (1642 – 1727) Universidad de Cambridge, d) Joseph Plateau (1801-1883), Gante.

Isaac Newton, en "*The Second Book of Optics*" [42], describe la aparición de distintos colores que conforman anillos concéntricos en las películas de jabón. Dichos anillos sufren ciertas transformaciones al pasar el tiempo: se dilatan, fluyen hacia la parte inferior del film, hasta extenderse sobre el área total de la película líquida y volverse más visibles. Newton relacionó este fenómeno con el adelgazamiento de la película debido al drenaje de líquido del film, causado por la gravedad. Además, relacionó los espesores de los films líquidos con el color observado y los índices de refracción.

Después de Newton, varios científicos realizaron numerosos experimentos con espumas y películas de jabón, entre ellos se destaca la labor de John William Draper, quien en 1836-1837 ([55,56] "*Statique*" [44] pp.328) descubrió que las burbujas de un determinado gas, creadas en la atmósfera de otro gas, se encogen o se agrandan gradualmente hasta alcanzar un cierto tamaño que corresponde al equilibrio de la composición de gases dentro y fuera de la burbuja (coarsening). Johann Gottlob Leidenfrost (1715–1794) intentó evaluar el espesor de la película de una burbuja por medios bastante simples [57], y en 1756 publicó un trabajo titulado "*A Tract about Some Qualities of Common Water*" [57] donde informó por primera vez sobre la fuerza contráctil de las películas de jabón, es decir, la tensión interfacial.

### *Mediados del Siglo XIX: Plateau y Gibbs*

Joseph Antoine Ferdinand Plateau, es considerado por muchos el fundador del campo de la física de espumas, aunque la gran mayoría de sus observaciones las hizo en dispersiones líquido-líquido (emulsiones) en experimentos muy ingeniosos. Plateau era un físico belga que quedó ciego por realizar experimentos ópticos y exponer sus ojos al sol, aun así, se las ingenió para realizar "observaciones", con ayuda de sus asistentes de laboratorio, que sentaron las bases de la física de espumas. Sus resultados y conclusiones fueron publicados en formato de libro, en dos tomos, en 1873 con el título de "*Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*" [44]. Plateau realizó múltiples experimentos relacionando tensión interfacial con la forma de las interfaces líquidas. Por ejemplo, en un experimento, formó una gota de aceite de oliva en una mezcla de agua / alcohol de la misma densidad que el aceite, en esta situación, la forma de la gota es independiente de la gravedad y está sujeta solo a la acción de la tensión interfacial, Plateau observó que la gota adopta la forma de una esfera perfecta (área mínima para un volumen dado). Por otro lado, realizó exhaustivas pruebas acerca del tiempo de vida de burbujas y películas producidas a partir de soluciones con agregados de glicerina en varias proporciones. Por otro lado, sus hallazgos revelaron la relación entre la curvatura de una película y los tamaños de las dos burbujas entre las cuales se forma la película. Plateau determinó además que, en equilibrio, la presión ejercida por una burbuja esférica sobre el gas atrapado es

inversamente proporcional al diámetro de la burbuja (ley de Laplace). Además de los efectos gravitacionales, Plateau descubrió que la evolución de las películas de la espuma, está influenciada por la succión (capilaridad) del líquido presente en los canales que se forman entre burbujas, luego conocidos como bordes de Plateau. La contribución más importante de Plateau son sus reglas de equilibrio, de las cuales hablaremos más adelante en este capítulo.

Otro científico que no podemos dejar de mencionar, debido a sus hallazgos sobre la fisicoquímica de interfaces líquidas, es Josiah Willard Gibbs. En su famoso trabajo "*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*" [43,58], además de sentar las bases de la fisicoquímica de interfaces fluidas, introdujo la cantidad conocida como: elasticidad interfacial (hoy, elasticidad de Gibbs),  $E_{Gibbs}$  [59] y derivó la conocida expresión  $E_{Gibbs} = 2d\gamma/d \ln A$ , donde  $\gamma$  es la tensión superficial y  $A$  el área. La elasticidad y la viscosidad de superficie juegan un rol central en la estabilidad de espumas como veremos luego.

### *Finales del Siglo XIX y principios del Siglo XX*

El componente unitario de las espumas son los films líquidos, en el período 1877-1893, dos científicos: Reinold y Rücker publicaron una serie de artículos [60,61][62–66] con resultados sobre el espesor de las películas de espuma medidas por un método eléctrico y otro óptico. Descubrieron que la resistencia eléctrica específica de las películas, con un espesor superior a 374 nm, es independiente del espesor de la película y es igual a la del líquido en volumen. Este resultado indica que para espesores iguales o mayores a aproximadamente 400 nm, no existen interacciones apreciables entre las dos interfaces que conforman el film. En otra serie de experimentos, los autores mostraron que, en el caso de películas negras (Common black films), el espesor aumenta gradualmente cuando se reduce la concentración de sal. Estos resultados son quizás los primeros en establecer la dependencia del espesor de la película con la fuerza iónica de la solución, y es un claro indicio de que el espesor de los films está en parte controlado por las interacciones, en este caso electrostáticas, entre las dos caras de la película líquida. Para soluciones sin sal, los autores también encontraron que cualquier aumento en la concentración del agente tensioactivo conduce a un aumento en el espesor de la película. Todo esto es un antecedente experimental al concepto de *Presión de Disyunción*, del que hablaremos más adelante.

Algunos años más tarde, Edwin Johonnott publicó nuevos resultados acerca del espesor de las películas líquidas obtenidas a partir de soluciones de oleato de sodio [67]. Utilizando una celda sellada, observó que el espesor medio de la película, depende de la humedad de la atmósfera presente alrededor de las películas, por lo tanto, en condiciones ambientales, la evaporación del líquido de la película provoca un adelgazamiento, hasta que

ésta alcanza el espesor más pequeño posible, hoy conocido como Newton Black Film (NBF, película negra de Newton), con un espesor típico de entre 10 y 50 nm, el cual permanece constante. Johonnott además, logró variar la presión de la atmósfera alrededor de la película y observó que era posible inducir una transición del CBF<sup>3</sup> (Common Black film, película negra común) a un NBF con solo un aumento de presión muy pequeño.

### *Mediados del Siglo XX*

James Dewar y su asistente Lawrence hicieron numerosos experimentos con burbujas y películas planas [68–70]. Dewar describió la llamada “caída negra” en las películas de líquido verticales. Esto se refiere al avance en la formación de CBFs a medida que el líquido drena, inmediatamente después de formada la película, y usó esto como una medida para conocer la velocidad de adelgazamiento de los films. Estudió además la transferencia de gases a través de las “películas negras comunes” (CBF). Encontró que la tasa de penetración de gas a través de la burbuja es proporcional a su exceso de presión interna, es decir, la presión capilar  $P \sim 4\gamma/R$ , donde  $R$  es el radio de la burbuja. La transferencia de gas provoca la expansión o contracción de la burbuja, dependiendo del sentido de flujo de gas (coarsening).

Miles, Ross y Schedlovsky [71] estudiaron el drenaje de películas verticales y encontraron que la viscosidad era la responsable de la variación observada en las velocidades.

Otro factor dinámico que afecta a las películas de espumas es la ya mencionada elasticidad de Gibbs,  $E$ . Van den Tempel descubrió que  $E$  aumenta con el adelgazamiento de la película [72,73].

En la década de 1930, Derjaguin introdujo el concepto de la presión de disyunción  $\Pi_D$  en la ciencia de las películas líquidas delgadas [74–76]. La definió termodinámicamente como la derivada de la energía libre de la película respecto al espesor de la película,  $\Pi_D = \left. \frac{1}{A} \frac{\partial G}{\partial x} \right|_{T,V,A}$ , siendo  $A$  el área del film,  $G$  la energía libre de Gibbs y  $x$  es la coordenda del espesor. Este concepto, el de presión de disyunción, juega un papel importante en los modelos de ruptura (estabilización) de films líquidos como veremos luego.

En la década de 1940, Derjaguin y Landau [77] y Verwey y Overbeek [78] desarrollaron, de manera independiente, la llamada teoría DLVO. Esta teoría describe la estabilidad de los sistemas dispersos y, en particular, de las películas líquidas delgadas. La presión de

---

<sup>3</sup> Se encuentra, que el drenaje sin evaporación, da como resultado una película negra con un espesor del orden de 30 nm. Tal película se la conoce como Common Black Film (CBF). La evaporación puede conducir a una disminución adicional del espesor hasta que se establezca una película negra, conocida como Newton Black film con un espesor de aproximadamente 5 nm.

disyunción  $\Pi_D$  surge en las películas de espuma debido a los diferentes tipos de fuerzas superficiales que actúan en la película, lo que da lugar a la descripción de sus diferentes componentes: van der Waals  $\Pi_{VW}$  y electrostática  $\Pi_{EL}$  (DLVO), así como a componentes no DLVO como estérico, estructural y oscilatorio (ver más adelante).

En el período 1954–1962, Derjaguin y Titievskaja [45], Derjaguin et al. [46], Overbeek [79] y Duyvis [47] hicieron los primeros intentos de comprobación experimental de la acción de la presión de disyunción en las películas de espuma, para luego compararlas con la teoría DLVO. En 1959, los estudios de películas de espuma cobraron impulso por Scheludko y Exerowa [48,49], quienes probaron experimentalmente la teoría DLVO para películas de espuma gracias al desarrollo de la balanza de films [80]. Más tarde, Scheludko, Platikanov y Manev [81] utilizaron el mismo enfoque para el caso de las películas de espuma microscópicas en las que operan solo las fuerzas de atracción de van der Waals. Simultáneamente, Lyklema y Mysels [50] obtuvieron resultados para  $\Pi_{VW}$  y  $\Pi_{EL}$  en películas grandes de espuma verticales y los compararon con la teoría DLVO. Todos estos trabajos condujeron a un entendimiento más profundo de los mecanismos de estabilización de films líquidos aislados, los ladrillos en la estructura de una espuma.

Jones, Mysels y Scholten realizaron experimentos detallados con películas de espuma “negra” estabilizadas por SDS (dodecil sulfato de sodio, un tensoactivo anionico) [82]. Los autores examinaron las condiciones en las que los CBF y NBF son estables, y estudiaron la transición entre estos en función de la temperatura y la fuerza iónica de la disolución. Estos estudios aportaron al entendimiento de los fenómenos físicos involucrados en la transición de CBF a NBF.

En las décadas de 1950 y 1960, muchos grupos de investigación bajo la guía de destacados científicos como Mysels y Princen (EE. UU.); Derjaguin y Rusanov (Unión Soviética); Overbeek, Lyklema, Vrij y van den Temple (Países Bajos); Scheludko (Bulgaria); Hayden, Goodman y Kitchener (Inglaterra) trabajaron en el campo de las películas líquidas y obtuvieron los resultados que predeterminaron el desarrollo de la investigación y el estado actual del conocimiento sobre el tema [83].

## 1.2. Fisicoquímica de Interfaces fluidas

Para producir cualquier sistema disperso como una emulsión, un aerosol o una espuma, es necesario crear interfaces, es decir, necesitamos aumentar el área total de nuestro sistema dispersando una de las fases, gas en el caso de una espuma, en la otra fase, la fase continua que, en el caso de las espumas tratadas aquí, es agua. Es así como la física y la fisicoquímica de interfaces fluidas juega un rol central en la física de espumas. En lo que sigue daremos los conceptos centrales necesarios para el desarrollo de esta tesis doctoral.

### 1.2.1 Tensión superficial de Equilibrio.

Todos estamos familiarizados con la necesidad de agitar, es decir entregar energía en forma de trabajo, para producir espumas. Esta energía es necesaria para crear las interfaces líquido/gas en la espuma, siendo el trabajo necesario proporcional al área interfacial total creada, la constante de proporcionalidad es la tensión interfacial<sup>4</sup>.

El origen físico de la tensión superficial es el desbalance de las fuerzas de interacción de las moléculas de la superficie en comparación de aquellas que se encuentran en el interior del líquido. Así, en el seno de un líquido cada molécula está sometida a fuerzas de atracción que en promedio se anulan, esto permite que la molécula tenga una energía baja. Sin embargo, en la superficie hay una fuerza neta hacia el interior del líquido. Energéticamente, las moléculas situadas en la superficie tienen una mayor energía promedio que las situadas en el interior. Crear área cuesta energía, por lo tanto, la tendencia del sistema será disminuir su área al mínimo posible (Figura 1.2). Por este motivo, si queremos crear una espuma en estado metaestable es necesario disminuir de alguna manera el exceso de energía debido a la presencia de las interfaces. Para disminuir la energía libre total del sistema hay solo dos caminos, disminuir el área total, lo que es incompatible con la formación de la espuma, o disminuir la tensión interfacial. Esto último se logra por adición de un agente tensioactivo.

---

<sup>4</sup> En el caso de interfaces líquido-aire, es convención usar la palabra superficial en lugar de interfacial.

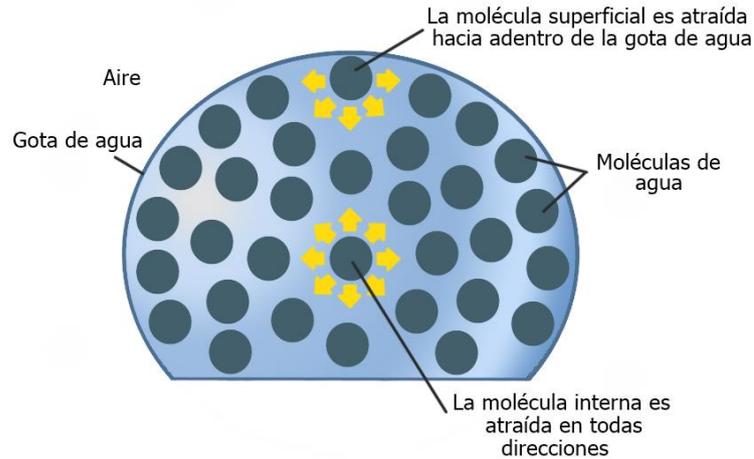


Figura 1. 2: Representación del desbalance de fuerza en la interfaz respecto del volumen, en una gota de agua

Así pues, la primera escala en el estudio de las espumas es la tensión superficial y las propiedades interfaciales asociadas [84].

Termodinámicamente la tensión interfacial se define usualmente como,

$$\gamma = \left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{T,P} \quad (1.1)$$

Siendo  $G$  le energía libre de Gibbs y  $A$  el área del sistema. Cuando se trata con sistemas tensoactivos en agua suele ser conveniente definir la presión superficial,

$$\Pi = \gamma - \gamma_0 \quad (1.2)$$

Donde  $\gamma_0$  es la tensión superficial del agua pura y  $\gamma$  es la tensión superficial del sistema con tensoactivo. La presión superficial es el análogo 2D del concepto normal de presión (en volumen).

El concepto de tensión superficial surge fácilmente del análisis termodinámico de un sistema de dos fases en equilibrio. La superficie de división entre ambas fases, la interfaz, puede ser transformada en un sistema termodinámico autónomo gobernado por la ecuación fundamental, en representación energética, dependiente solo de las propiedades de exceso o superficiales (esta idea se la debemos a Gibbs):

$$dU^{(A)} = TdS^{(A)} - PdV + \sum_i \mu_i dN_i^{(A)} + \gamma dA \quad (1.3)$$

Donde  $T$ ,  $P$ ,  $\mu$  son la temperatura, presión y potencial químico en sus definiciones habituales. Donde hemos considerado, como hemos dicho, la ecuación fundamental en representación energética:

$$U^{(A)} = U^{(A)}(S^{(A)}, V, N_i^{(A)}, A) \quad (1.4)$$

Dependiendo de la representación elegida, energética ( $U$ ), Gibbs ( $G$ ) o Helmholtz ( $F$ ), la tensión superficial o interfacial se define como:

$$\gamma = \left( \frac{\partial U^{(A)}}{\partial A} \right)_{S^{(A)}, V, \{N_i^{(A)}\}} ; \gamma = \left( \frac{\partial G^{(A)}}{\partial A} \right)_{T, P, \{N_i^{(A)}\}} \quad y \quad \gamma = \left( \frac{\partial F^{(A)}}{\partial A} \right)_{T, V, \{N_i^{(A)}\}} \quad (1.5)$$

De estas definiciones surge claramente el significado de la tensión superficial, el cual se entiende como la variación de energía interna, de Gibbs o de Helmholtz, del sistema con el incremento en una unidad de área. Otra manera de interpretar a la tensión superficial es interpretándola como el análogo de la presión, pero en dos dimensiones. Así pensamos en  $\gamma$  como la fuerza tensional de oposición a la deformación de la superficie con las unidades de [Fuerza/longitud] usadas usualmente en lugar de las de energía/unidad de área que surgen de la definición en la ecuación (1.5).

*Relación de la tensión superficial ( $\gamma$ ) y el exceso superficial ( $\Gamma$ ). Ecuación de Gibbs.*

A partir de la ecuación de Euler aplicada a la superficie como sistema termodinámico:

$$U^{(A)} = T \cdot S^{(A)} - \gamma \cdot A + \sum \mu_i \cdot N_i^{(A)} \quad (1.6)$$

Podemos encontrar la diferencial total:

$$dU^{(A)} = T \cdot dS^{(A)} + S^{(A)} \cdot dT + \gamma \cdot dA + A \cdot d\gamma + \sum_i \mu_i \cdot dN_i^{(A)} + \sum_i N_i^{(A)} \cdot d\mu_i \quad (1.7)$$

Igualando esta ecuación con la diferencial de la ecuación fundamental (ecuación (1.3)) obtenemos la relación de Gibbs-Duhem:

$$0 = S^{(A)} \cdot dT + A \cdot d\gamma + \sum_i N_i^{(A)} \cdot d\mu_i \quad (1.8)$$

Despejando de esta ecuación la tensión superficial, y considerando temperatura constante,

$$d\gamma = - \sum_i \frac{N_i^{(A)}}{A} \cdot d\mu_i = - \sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad (1.9)$$

Esta relación es conocida como la ecuación de adsorción de Gibbs. En el último término hemos usado la definición de exceso superficial,  $\Gamma_i = \frac{N_i^{(A)}}{A}$ , que representa la concentración de la especie  $i$  en la interfaz. Estrictamente hablando, las interfaces no son realmente bidimensionales, la región interfacial tiene un espesor, típicamente de  $\sim 1$  a  $2$  nm, de forma tal que  $\Gamma$ , como propiedad de exceso, se define como (ver Figura 1.3),

$$\Gamma = \int_{-\infty}^0 [c(z) - c(0)] dz - \int_0^{+\infty} c(z) dz \quad (1.10)$$

Donde  $c(z)$  es el perfil de concentración perpendicular a la interfaz, con la posición de la interfaz en el plano  $z=0$

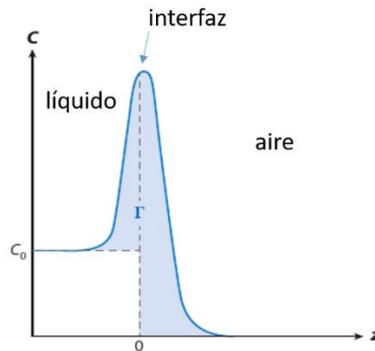


Figura 1. 3: Definición de la concentración superficial como propiedad de exceso. Las interfaces fluidas no son estrictamente bidimensionales, sino que tiene un cierto espesor,  $\sim 1$ nm

La posición de la interfaz es arbitraria y usualmente se elige de forma tal que el exceso superficial del solvente es cero. En este caso, y para una disolución de un tensoactivo en agua, para un surfactante no iónico en solución acuosa, la ecuación de Gibbs se escribe simplemente como:

$$d\gamma = -\Gamma_s \cdot d\mu_s \quad (1.11)$$

Donde el subíndice s es por “surfactante”. El potencial químico puede escribirse,

$$\mu_s = k_B \cdot T \cdot \ln a_s = k_B \cdot T \cdot \ln c_s \quad (1.12)$$

Donde la segunda igualdad solo es válida a concentraciones diluidas, donde la actividad puede reemplazarse por la concentración,  $c_s$ . De estas dos últimas ecuaciones obtenemos,

$$\frac{d\gamma}{d \ln c_s} = -k_B \cdot T \Gamma_s \Rightarrow \Gamma_s = -\frac{1}{k_B \cdot T} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c_s} = \frac{1}{A_s} \quad (1.13)$$

Esta expresión muestra que la pendiente de las isothermas de tensión superficial en función del  $\ln(c_s)$  es proporcional a la concentración de moléculas sobre la interfaz. De la ecuación de Gibbs vemos que podemos obtener la concentración superficial del tensoactivo, o su inversa, el área ocupada por molécula de surfactante  $A_s$ , a partir de las curvas experimentales de tensión interfacial versus concentración de volumen, las llamadas isothermas de tensión superficial.

En la Figura 1.4 se puede ver de forma esquemática una isoterma típica de tensión superficial. El esquema muestra que la tensión superficial disminuye con la concentración hasta alcanzar un punto donde ya no cambia, aunque se siga agregando surfactante. La concentración a la cual la tensión superficial ya no cambia se conoce como concentración micelar crítica, (*cmc*). A esta concentración las moléculas de tensoactivo forman agregados en volumen, las micelas. Las micelas son generalmente agregados esféricos donde las moléculas de tensoactivo, por su carácter anfifílico, tratan de ocultar sus partes hidrofóbicas del medio continuo polar<sup>5</sup>, el agua, agrupando las colas hidrofóbicas del tensoactivo al interior del agregado, exponiendo sus cabezas polares al solvente. Este fenómeno de autoensablado molecular ocurre cuando la interfaz se ve saturada de tensoactivo, y ya no puede recibir más. Debido a que el proceso de micelización es cooperativo, se le dice crítico, aunque en términos estrictos (termodinámica), no lo sea. A concentraciones mayores a la *cmc*, todo el tensoactivo agregado forma nuevas micelas en lugar de adsorberse en la interfaz agua-aire. Así pues, la *cmc* se puede determinar midiendo tensión superficial en función de la concentración.

---

<sup>5</sup> También se pueden formar micelas inversas si la fase continua, el líquido, es no polar, como en aceite. En este caso, las colas hidrofóbicas del tensoactivo se orientan hacia el líquido y las cabezas polares se agrupan al interior de la micela para ocultare del medio no polar.

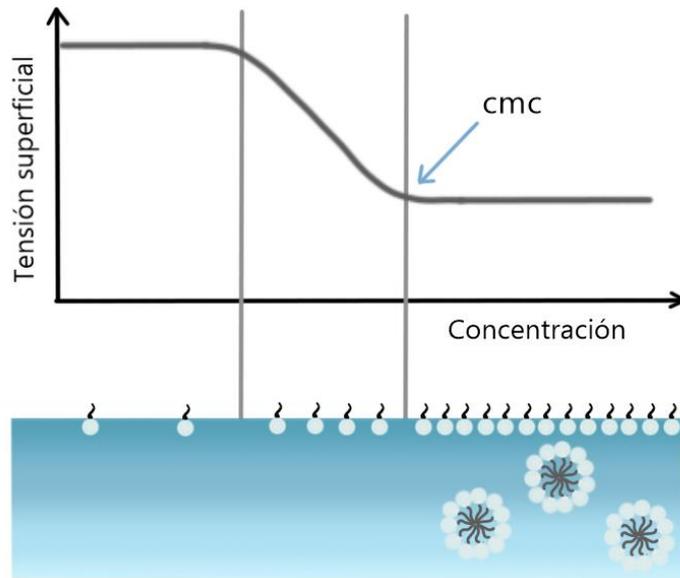


Figura 1. 4: Representación del comportamiento de la tensión superficial vs. concentración para un tensioactivo típico.

### 1.2.2 Isotermas de tensión superficial de equilibrio. Ecuaciones de Estado

Existen muchos modelos más o menos complicados para describir las isotermas de tensión superficial, a continuación, daremos los dos más frecuentemente utilizados, la isoterma de adsorción de Langmuir y la de Frumkin. La isoterma de Langmuir esta descrita por el siguiente conjunto de ecuaciones,

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \left( \frac{K_L c}{1 + K_L c} \right) \quad (1.14)$$

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma = -nRT\Gamma_{\infty} \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right)$$

Donde la primera ecuación relaciona la concentración superficial con la concentración de volumen y la segunda nos da la isoterma (Ecuación de estado) de presión o tensión superficial.  $K_L$  es la constante de Langmuir y  $\Gamma_{\infty}$  es la concentración superficial de equilibrio cuando la interfaz satura,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura.

La isoterma o ecuación de Estado de Frumkin, está dada por,

$$c = \frac{1}{K_F} \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma} \exp \left[ -\beta \left( \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right) \right] \quad (1.15)$$

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma = -nRT\Gamma_{\infty} \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right) - \frac{nRT\beta}{2} \Gamma_{\infty} \left( \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right)^2$$

Aquí  $K_F$  es la constante de adsorción de Frumkin y  $\beta$  el parámetro de interacción superficial de Frumkin, este es positivo si la interacción entre moléculas de tensioactivo en la

interfaz es atractiva, y negativo en caso contrario. Nótese que si  $\beta=0$ , la ecuación de estado de Frumkin se reduce a la de Langmuir.

### 1.2.3 Tensión Interfacial Dinámica.

La discusión previa asume que estamos al equilibrio termodinámico, sin embargo la tensión superficial de equilibrio,  $\gamma_{eq}$  de una solución de surfactante no se alcanza instantáneamente. Cuando se crea una nueva interfaz, como al hacer una burbuja, las moléculas del surfactante deben difundir desde el volumen del líquido hacia la interfaz, deben orientarse en la posición correcta para luego adsorberse sobre la superficie que separa las fases. Cuando una interfaz es creada en una solución de surfactante, inicialmente la tensión superficial tiene un valor muy próximo a aquel del solvente puro,  $\gamma_0$ . Durante un cierto periodo de tiempo  $\gamma$  relajará hasta alcanzar finalmente, luego de un cierto tiempo de adsorción, el valor de equilibrio,  $\gamma_{eq}$ . Este periodo de tiempo puede ser de algunos milisegundos a días dependiendo del tipo de surfactante y de su concentración en la solución. Esta dinámica tiene un gran impacto en la formación de espuma, si el tiempo de adsorción es lento respecto al proceso mecánico por el cual se forma la espuma (burbujeo, agitación, mezclado turbulento, etc.) el surfactante no tendrá tiempo de alcanzar la interfaz y por lo tanto no podrá ejercer su acción estabilizante. Desde este punto de vista, la tensión interfacial dinámica es la que juega un rol central en sistemas dispersos y no su valor de equilibrio [85].

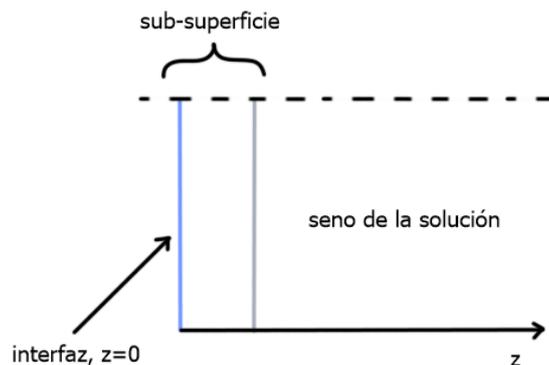


Figura 1. 5: Diagrama para el modelo de Ward y Tordai de dinámica de adsorción de un tensioactivo. La dinámica está controlada por difusión.

Aquí presentaremos brevemente el modelo más sencillo para la dinámica de adsorción que es el modelo difusional de Ward y Tordai [86] conocido como modelo DLA (adsorción limitada por difusión), que fue introducido en 1946. Este modelo asume que la dinámica es enteramente controlada por difusión. El primer paso en el proceso de adsorción es la difusión de las moléculas desde el seno del volumen hacia la sub-superficie. Esta difusión es impulsada por el gradiente de concentración producido por la adsorción de moléculas de

surfactante en el instante inicial del proceso, cuando se crea la interfaz. El modelo de Ward y Tordai está basado en la primera y segunda ley de Fick [86]. La difusión de las moléculas del surfactante en el seno del volumen de la solución procede según la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial c(z, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(z, t)}{\partial z^2} \quad (1.16)$$

Para  $z > 0$  y  $t > 0$  según el esquema de la Figura 1.5 y expresada en una dimensión siendo  $D$  el coeficiente de difusión del surfactante en el solvente,  $t$  el tiempo,  $z$  la coordenada perpendicular a la superficie y  $c$  la concentración volumétrica, todas variables ya definidas.

El cambio en la concentración superficial (el exceso superficial) del surfactante vendrá dado por el flujo en la interfaz, es decir a  $z = 0$ , y que obtenemos de la primera ley de Fick:

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} = D \cdot \left. \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (1.17)$$

Para  $z = 0$  y  $t > 0$ .

Para una fase volumétrica que se extiende infinitamente obtenemos la siguiente relación como condición de contorno:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} c(z, t) = c_0 \quad (1.18)$$

Para  $t > 0$  siendo  $c_0$  la concentración total del tensioactivo en el volumen (ver Figura 1.5).

Usando las condiciones iniciales siguientes:

$$c(z, t) = c_0 \text{ para } t = 0 \text{ y } \Gamma(t) = \Gamma_{t=0} \text{ para } t = 0 \quad (1.19)$$

Podemos resolver el sistema de ecuaciones quedando,

$$\Gamma = 2 \cdot \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \left[ c_0 \cdot t^{1/2} - \int_0^{\sqrt{\tau}} c_{sub}(\tau - \lambda) d\sqrt{\lambda} \right] \quad (1.20)$$

Donde  $c_{sub}$  es la concentración de la sub superficie y  $\lambda$  es una variable ficticia de integración.

La resolución de esta ecuación en el rango completo de tiempos solo puede hacerse numéricamente, sin embargo, Miller, Fainerman y Makievski [86] derivaron soluciones asintóticas de la ecuación que se presentan a continuación.

Para tiempos muy cercanos al comienzo de la adsorción, la concentración de la sub superficie es muy chica y despreciable,  $c_{sub} = 0$ , luego:

$$\Gamma = 2 \cdot c_0 \cdot \left(\frac{D \cdot t}{\pi}\right)^{1/2} \quad (1.21)$$

Para poder usar esta ecuación es necesario conocer la relación entre el exceso superficial y la tensión superficial. Esto depende de encontrar una ecuación de estado que describa correctamente el sistema. Para el estadio inicial de la adsorción, cuando  $\gamma \rightarrow \gamma_0$ , la solución puede tratarse como diluida y usar la isoterma de Henry [87]:

$$\gamma - \gamma_0 = -n \cdot R \cdot T \cdot \Gamma \quad (1.22)$$

Donde  $n = 1$  para surfactantes no-iónicos y  $n = 2$  para iónicos de carga unitaria; y  $\Gamma = K_H c$ , con  $K_H$  siendo la constante de Henry superficial. Es importante aclarar aquí que la ecuación de Ward y Tordai no es aplicable para surfactantes iónicos, con lo cual, se usará siempre  $n=1$ . Substituyendo la ecuación anterior en esta obtenemos:

$$\gamma(t)_{t \rightarrow 0} = \gamma_0 - 2 \cdot n \cdot R \cdot T \cdot c_0 \cdot \left(\frac{D \cdot t}{\pi}\right)^{1/2} \quad (1.23)$$

Válida para tiempos de adsorción cortos, es decir en los instantes iniciales, lejos del equilibrio, del proceso de adsorción.

Por otro lado, al final del proceso de adsorción, cuando se está llegando al equilibrio, la concentración de la sub superficie cambia muy poco con el tiempo, luego:

$$\Gamma = 2 \cdot c_0 \cdot \left(\frac{D \cdot t}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \Delta c \quad (1.24)$$

Con  $\Delta c = c_0 - c_{sub}$ . Si el proceso de adsorción está controlado por difusión, este cambio en la concentración de la sub superficie,  $\Delta c$ , corresponde con un cambio en la tensión superficial dado por:

$$\gamma - \gamma_{eq} = \frac{d\gamma}{dc} \cdot \Delta c \quad (1.25)$$

Donde  $\gamma$  es la tensión superficial instantánea y  $\gamma_{eq}$  la de equilibrio ( $t \rightarrow \infty$ ). Usando la ecuación de Gibbs resulta:

$$\gamma_{t \rightarrow \infty} = \gamma_{eq} + \frac{n \cdot R \cdot T \cdot \Gamma_{eq}^2}{c_0} \cdot \left( \frac{\pi}{4 \cdot D \cdot t} \right)^{1/2} \gamma \quad (1.26)$$

Para el caso general, en todo el rango de tiempos, para la resolución de la ecuación de Ward y Tordai, ecuación 1.20, es necesario usar alguna ecuación de estado como las de Langmuir (ec. 1.14) y Frumkin (1.15) [88].

El modelo de Ward-Tordai da buenos resultados para algunos tensioactivos no iónicos, pero se observan desviaciones del comportamiento DLA para un gran número de surfactantes. En el caso de tensioactivos iónicos, estas desviaciones se han atribuido a la formación de un potencial electrostático en la interfaz. Este potencial de superficie actúa como una barrera de adsorción para las moléculas de tensioactivo a medida que éstas migran desde el volumen hacia la superficie, lo que da lugar a un comportamiento no DLA.

Para surfactantes iónicos, los utilizados en esta tesis, hay varios modelos, tanto para las propiedades de equilibrio como para la dinámica de adsorción [89–92]. Aquí presentaremos con cierto detalle un modelo basado en la formulación de energía libre [93,94] presentado por Diamant y Andelman, y que usaremos para interpretar nuestros resultados en capítulos posteriores. Para la adsorción de tensioactivos iónicos, en ausencia de sal, la energía libre se escribe como un funcional con tres grados de libertad, el perfil del surfactante en la dirección perpendicular a la interfaz,  $\phi^+(z, t)$ , donde tomamos arbitrariamente el surfactante como el ion positivo, el perfil correspondiente al contra ion, negativo, del surfactante,  $\phi^-(z, t)$ , y el potencial eléctrico promedio,  $\Psi(z, t)$ , así se puede escribir,

$$\begin{aligned} \Delta\gamma(\phi^+, \phi^-, \Psi) = & \int_0^\infty \{ \Delta f(\phi^+) + \Delta f(\phi^-) + f_{el}(\phi^+, \phi^-, \Psi) \} dz + f_0(\phi^+) \\ & + f_{el,0}(\phi_0^+, \Psi_0) \end{aligned} \quad (1.27)$$

Siendo  $\Delta f$  el exceso de energía libre por unidad de área de la interfaz,  $z$  la distancia desde la interfaz,  $t$  el tiempo,  $f_0$  describe la contribución de la interfaz misma y es función solo de la concentración superficial de surfactante, asumiendo que los contraiones no son superficialmente activos. Las contribuciones electrostáticas tanto del volumen,  $f_{el,0}$  como de la interfaz,  $f_{el}$ , vienen dadas por,

$$f_{el} = e \left[ \frac{\phi^+}{(a^+)^3} - \frac{\phi^-}{(a^-)^3} \right] \Psi - \frac{\epsilon}{8\pi} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2 \quad (1.28)$$

$$f_{el,0} = \frac{e}{(a^+)^3} \phi_0^+ \Psi_0$$

Donde  $a^+$  son los tamaños moleculares de los dos iones,  $e$  la carga del electrón,  $\epsilon \simeq 80$  la constante dieléctrica del agua. De resolver estas ecuaciones se obtienen la isoterma de equilibrio de adsorción y la ecuación de estado para soluciones con surfactantes iónicos [95]:

$$\phi_{0,eq} = \frac{\phi_b}{\phi_b \left[ b\phi_{0,eq} + \sqrt{(b\phi_{0,eq})^2 + 1} \right]^2 e^{-\alpha - \beta\phi_{0,eq}}} \quad (1.29)$$

$$\Delta\gamma_{eq} = \gamma - \gamma_{eq} = \frac{Tk_B}{a^2} \left[ \ln(1 - \phi_{0,eq}) + \frac{\beta}{2} \phi_{0,eq}^2 - \frac{2}{b} \left( \sqrt{(b\phi_{0,eq})^2 + 1} - 1 \right) \right] \quad (1.30)$$

Donde hemos usado el perfil iónico de Boltzmann,

$$\phi^\pm(z > 0) = \phi_b^\pm e^{\mp \frac{e\Psi(z)}{T}} \quad (1.31)$$

Y la condición de frontera electrostática,

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right|_{z=0} = - \frac{4\pi e}{\epsilon(a^+)^2} \phi_0^+ \quad (1.32)$$

Donde  $\phi_b = a^3 c$  es la fracción de surfactante presente en el volumen (siendo “ $a$ ” el área promedio de la molécula de surfactante),  $\phi_{0,eq}$  es la fracción de área de surfactante en el equilibrio, y  $k_B T$  es la energía térmica. Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  son los parámetros de adsorción de Langmuir ( $\alpha$  es el  $K_L$  de la isoterma de Langmuir en secciones previas, ec. 1.14) y los parámetros de interacción lateral de Frumkin (ec. 1.15) respectivamente. Finalmente, el parámetro  $b(a, \phi_b) = [\pi l_B / (2a\phi_b)]^{1/2}$ , donde  $l_B$ , la longitud de Bjerrum está dada por:  $l_B = e^2 / (\epsilon k_B T) \simeq 7 \text{Å}$ , siendo  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del agua. La longitud de Bjerrum caracteriza la fuerza de las interacciones electrostáticas frente a la energía térmica.

Las ecuaciones cinéticas para el modelo de Diamant-Andelman comienzan con la ecuación de Smoluchowski,

$$\frac{\partial \phi^\pm}{\partial t} = D^\pm \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial \phi^\pm}{\partial z} \pm \frac{e}{T} \phi^\pm \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) \quad (1.33)$$

Siendo  $D^\pm$  los coeficientes de difusión de los dos iones, asumiéndolos constantes en dilución diluida. Para la sub-superficie se encuentra,

$$\frac{\partial \phi_1^\pm}{\partial t} = \frac{D^\pm}{a^\pm} \left( \frac{\partial \phi^\pm}{\partial z} \Big|_{z=a^\pm} \pm \frac{e}{T} \phi_1^\pm \frac{\partial \Psi}{\partial z} \Big|_{z=a^\pm} \right) - \frac{\partial \phi_0^\pm}{\partial t} \quad (1.34)$$

Y, finalmente para la interfaz misma,

$$\frac{\partial \phi_0^\pm}{\partial t} = \frac{D_o^+}{(a^+)^2} \phi_1^+ \left[ \ln \frac{\phi_1^+(1 - \phi_0^+)}{\phi_0^+} + \frac{\alpha}{T} + \left( \frac{\beta}{T} - \frac{4\pi l_B}{a^+} \right) \phi_0^+ \right] \quad (1.35)$$

$\phi_0$  y  $\phi_1$  son la fracción de área de surfactante en la interfaz y en la sub superficie respectivamente. Este conjunto de ecuaciones, junto con las condiciones de borde y las apropiadas condiciones iniciales determinan tanto la cinética de adsorción como las finales de equilibrio. Las ecuaciones solo se pueden resolver de forma completa numéricamente, sin embargo, la ecuación para la cinética de interfaz tiene una solución asintótica que viene dada por una exponencial y cuyo tiempo característico viene dado por,

$$\tau_k = \tau_k^0 \exp\left(\frac{e\Psi_0 + e\Psi_1}{T}\right) \cong \tau_k^0 \left(\frac{a^+ \phi_{0,eq}^+}{2\lambda \phi_b^+}\right)^4 \exp\left[-\left(\frac{4\pi l_B}{a^+}\right) \phi_{0,eq}^+\right] \quad (1.36)$$

Donde  $\tau_k^0$  denota el tiempo característico en la ausencia de efectos electrostáticos. Esta última ecuación nos será muy útil para interpretar los resultados de la dinámica de adsorción en algunos de los sistemas estudiados en esta tesis.

#### 1.2.4 Reología Interfacial

Cuando un surfactante se adsorbe sobre una interface fluida, no solo disminuye su tensión interfacial, sino que también le confiere a la interfaz propiedades reológicas. De estas, las más comunes e importantes para la física de espumas, son la viscosidad y la elasticidad compresionales por un lado, y la viscosidad de corte por otro<sup>6</sup>. Para los tensoactivos solubles, que pueden pasar del seno del líquido a la interfaz y viceversa, la dinámica de adsorción/desorción está intrincadamente acoplada a la reología interfacial. Como ya adelantamos en secciones previas, los parámetros de reología superficial juegan un rol central en la dinámica y la estabilidad de las espumas.

Estrictamente hablando, no se puede definir una viscosidad de superficie, en dos dimensiones, pues la viscosidad es una integral de una función de correlación que diverge en

<sup>6</sup> En general las monocapas de tensoactivo son fluidas con lo cual módulo elástico de corte es esencialmente cero. En algunos casos, monocapas de proteínas, por ejemplo, esto no es cierto y el modulo elástico de corte debe ser tenido en cuenta.

dos dimensiones. Sin embargo, de la misma forma que se hizo con la concentración superficial (o exceso superficial, ecuación 1.10), las propiedades reológicas interfaciales se pueden tratar como propiedades de exceso.

### *Monocapa Insoluble.*

Una manera sencilla de definir los parámetros de elasticidad de superficie es adoptando la descripción clásica de la elasticidad material [96], en el cual la energía elástica está escrita como función del tensor  $u_{ij}$ , donde  $u_{ij} = (\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i) / 2$  con  $u_i$  como el desplazamiento a lo largo de la coordenada  $i$  [97]. Usando esta aproximación, Kramer [98] obtuvo la siguiente expresión para la energía elástica por unidad de área de la monocapa de surfactante:

$$U_{elast} = \frac{1}{2} E (u_{xx} + u_{yy})^2 + 2G (u_{xy}^2 - u_{xx} u_{yy}) - 2\Pi (u_{xz}^2 + u_{yz}^2) \quad (1.37)$$

Donde  $E$  es el módulo de compresión;  $G$  es el módulo de corte;  $\Pi$  es la presión superficial introducida previamente,  $x$  e  $y$  son las coordenadas en el plano de la superficie. La energía libre total de la superficie por unidad de área,  $F$ , es la suma de  $U_{elast}$  y de la energía libre inicial  $2\gamma_0 (u_{xz}^2 + u_{yz}^2)$ :

$$F = \frac{1}{2} E (u_{xx} + u_{yy})^2 + 2G (u_{xy}^2 - u_{xx} u_{yy}) + 2\gamma (u_{xz}^2 + u_{yz}^2) \quad (1.38)$$

Si asumimos que  $u$  varía únicamente con la coordenada  $x$ , obtendremos una expresión más simple para la energía libre:

$$F = \frac{1}{2} E \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} G \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \gamma \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} \right)^2 \quad (1.39)$$

La fuerza por unidad de área es  $F_i = \partial^2 F / \partial u_{ij} \partial x_j$ . Consideremos ahora la fuerza de compresión  $F_x = E \partial^2 u_x / \partial x^2$ . Esta fuerza resulta del gradiente de la tensión superficial<sup>7</sup>,  $F_x = \partial \gamma / \partial x = -\partial \Pi / \partial x$ , y es análoga a la fuerza de volumen en un medio cuya presión no es uniforme. La fuerza  $F_x$  puede expresarse en términos de la concentración superficial  $\Gamma$ :  $F_x = -(\partial \Pi / \partial \Gamma) (\partial \Gamma / \partial x)$ . Siguiendo a Levich [99], si asumimos que los surfactantes son insolubles en agua, la conservación de la materia en la superficie da  $\partial \Gamma / \partial t + \Gamma \partial v_x / \partial x = 0$  con  $v_x = \partial u_x / \partial t$ ; diferenciando respecto de  $x$  e integrando respecto del tiempo, uno obtiene

<sup>7</sup> Las fuerzas originadas por gradientes de tensión interfacial son conocidas como "fuerzas de Marangoni"

$\partial\Gamma/\partial x = -\Gamma\partial^2 u_x/\partial x^2$  y  $F_x = \Gamma(\partial\Pi/\partial\Gamma)(\partial^2 u_x/\partial x^2)$ . El módulo de compresión de una monocapa insoluble es entonces,

$$E_{insol} = \Gamma \frac{\partial\Pi}{\partial\Gamma} \quad (1.40)$$

Por analogía con el caso de tres dimensiones, el módulo de compresión también puede ser escrito como

$$E = -A \frac{\partial\Pi}{\partial A} \quad (1.41)$$

Debido a que, para monocapas insolubles,  $\Gamma$  es inversamente proporcional al área  $A$ , las ecuaciones (1.40) y (1.41) son equivalentes.

Más adelante veremos qué sucede para tensoactivos solubles, para los cuales el intercambio de materia es posible entre la interfaz y el volumen.

El formalismo utilizado por Kramer [98] para la elasticidad puede ser extendido a la viscosidad considerando la función de disipación  $\psi$ , la cual tiene la misma forma que la energía elástica antes mencionada, ecuación (1.39), pero reemplazando el desplazamiento  $u$  por la velocidad  $v$  :

$$\psi = \frac{1}{2}\eta_E \left(\frac{\partial v_x}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}\eta_S \left(\frac{\partial v_y}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}\eta_T \left(\frac{\partial v_z}{\partial x}\right)^2 \quad (1.42)$$

Con  $\eta_E, \eta_S$  y  $\eta_T$  las viscosidades superficiales de compresión, corte y transversales, respectivamente.

La fuerza por unidad de área es ahora la suma de las contribuciones elásticas y viscosas:  $F_i = \partial/\partial x_j (\partial F/\partial u_{ij} + \partial\psi/\partial v_{ij})$ .

Si la deformación es pequeña (régimen lineal) y sinusoidal, de frecuencia  $\omega$ , puede generalizarse usando los módulos complejos,

$$\tilde{E} = E + i\omega\eta_E; \quad \tilde{G} = G + i\omega\eta_S; \quad \tilde{\gamma} = g + i\omega\eta_T \quad (1.43)$$

### *Monocapas Solubles*

Cuando el surfactante es soluble, las moléculas pueden pasar del volumen a la interfaz y viceversa cuando perturbamos el área interfacial. Por ejemplo, si se comprime la superficie, el surfactante puede ser expelido de ella, por el contrario, si se expande, puede ser bombeado

hacia la interfaz (ver Figura 1.6). Así pues, esta dinámica de intercambio juega un rol central en la reología interfacial.

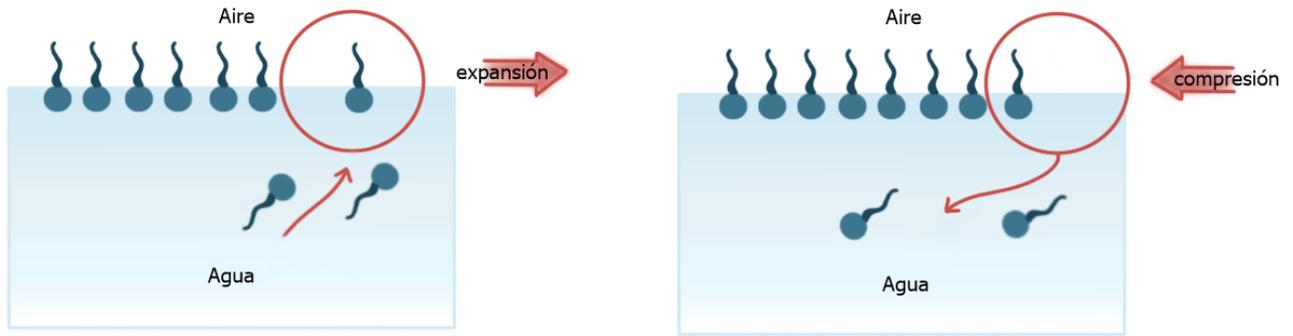


Figura 1. 6: Esquema del intercambio entre volumen e interfaz para un tensoactivo soluble. Esta dinámica tiene impacto en las propiedades de reología superficial.

El modelo más sencillo para obtener la elasticidad y la viscosidad compresionales en el caso de tensoactivos solubles, es el presentado originalmente por Levich en 1962 [99], para el caso en el que las moléculas de surfactante pueden moverse libremente entre volumen e interfaz con su dinámica controlada por difusión (el equivalente para reología del modelo de Ward y Tordai para tensión superficial dinámica). En el caso de una compresión (expansión) sinusoidal de frecuencia  $\omega$ ,

$$E = E_{insol} \frac{1 + \Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2}; \quad E_{insol} = \Gamma \frac{\partial \Pi}{\partial \Gamma}; \quad \Omega = \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \frac{\partial C}{\partial \Gamma} \quad (1.44)$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión del surfactante en volumen, y donde se ha usado la notación de Lucassen [100]. Nótese que  $E$  será igual  $E_{insol}$  a frecuencias elevadas y tiende a cero a frecuencias muy bajas. El tiempo característico de relajación corresponde a  $\omega\tau_D=1$ ,  $\Omega=1$ ,

$$\tau_D = \frac{2}{D} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial C} \right)^2 \quad (1.45)$$

Esta relajación produce disipación que resulta en una contribución a la viscosidad superficial de compresión dada por,

$$\eta_E = \frac{E_{insol}}{\omega} \frac{1 + \Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \quad (1.46)$$

La viscosidad de compresión es pequeña a frecuencias altas y alcanza un máximo a  $\omega\tau_D=1$ . En la Figura 1.7 se ve el comportamiento típico del modelo de Levich-Lucassen en función de la frecuencia.

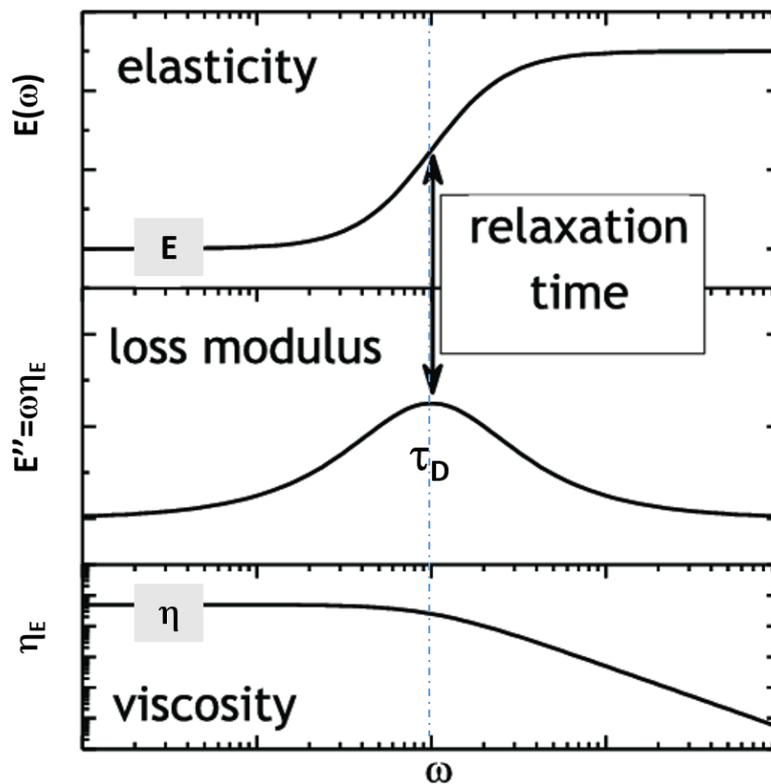


Figura 1. 7: Comportamiento típico de la elasticidad y la viscosidad compresional de superficie. Modelo Levich-Lucassen [99].

Si bien el modelo de Levich-Lucassen raramente describe bien las viscoelasticidad en sistemas complejos como los que se abordarán en esta tesis, lo hemos presentado porque captura muy bien los aspectos centrales de la física del problema, para el caso donde existe intercambio de moléculas entre volumen e interfaz.

### 1.3. Física de Espumas Líquidas

En esta sección se introduce al lector a la física de espumas líquidas. Si bien no todo el contenido que sigue será utilizado luego en la interpretación y análisis de los resultados presentados en esta tesis doctoral, creo sin embargo necesario darlo para comprender la complejidad de estos sistemas físicos y poner en contexto el trabajo realizado.

### 1.3.1 Geometría y Leyes de Plateau.

Como se mencionará, Ferdinand Plateau es considerado el padre de la física de espumas líquidas debido a su contribución al tema en la forma de tres leyes, conocidas hoy como las leyes de equilibrio de Plateau. Estas leyes conjuntamente con la ley de Young-Laplace, determinan el equilibrio metaestable en una espuma líquida. Pero, antes de hablar de ello, necesitamos definir los elementos en la estructura de una espuma.

#### *Elementos de la estructura de una espuma.*

Como ya se dijo, la espuma es un sistema de dos fases en el cual el gas queda contenido en celdas limitadas por películas de líquido [51]. La forma de estas celdas depende de la fracción de líquido (ecuación I.1). Para fracciones menores al 2%, las celdas son parecidas a la celda de Kelvin. Al aumentar la fracción de líquido, las burbujas se hacen más y más esféricas (Ver Figura I 1), hasta que, para una fracción de líquido de aproximadamente 36%, la espuma se transforma en un “líquido aireado” donde las burbujas no están en contacto unas con la otras.

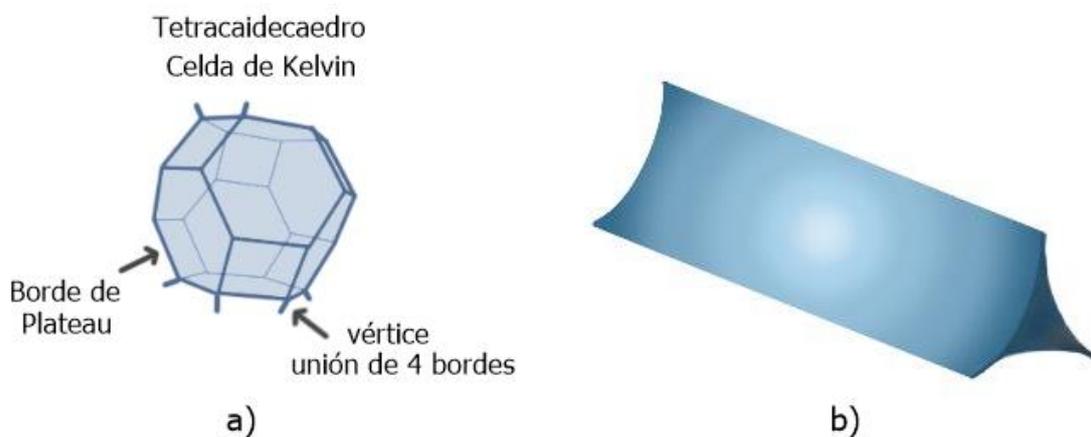


Figura 1. 8: a) Tetracaidecaedro, celda de Kelvin. La geometría típica de una burbuja en una espuma con bajo contenido de líquido; b) Forma de un borde de Plateau donde se ve la sección transversal con forma de triángulo cóncavo

Los films que separan las burbujas adyacentes forman, por intersección de tres de estos films, canales (Figura 1.8), llamados bordes de Plateau (BP). Los bordes de Plateau forman una red tridimensional de canales por los cuales circula el líquido impulsado por la gravedad y capilaridad.

Los bordes de Plateau a su vez, se interceptan de a cuatro en los llamados nodos, cuya geometría compleja, con simetría tetraédrica, puede verse en la Figura 1.9b. La geometría de

estos elementos estructurales está dictada por la ecuación de Laplace y por las reglas de equilibrio local de Plateau que veremos más adelante.

En el equilibrio metaestable, el contenido de líquido de la espuma está relacionado con la geometría de los films, BP y nodos [51],

$$\begin{aligned}
 v_{film} &= \frac{1}{2} \left( 8 \frac{3\sqrt{3}}{2} l^2 + 6 l^2 \right) h \cong 13,4 h l^2 \\
 A_{BP} &= \left( \sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \right) r^2 \\
 v_{BP} &= 12 A_{BP} l \cong 1,93 r^2 l \\
 v_{nodo} &= 6 \delta_n r^3 \cong 1,83 r^3
 \end{aligned} \tag{1. 47}$$

Siendo  $v_{film}$ ,  $v_{BP}$ , y  $v_{nodo}$ , el volumen de líquido en los films, en los bordes de Plateau y en los nodos respectivamente.  $A_{BP}$  es el área transversal del borde Plateau,  $l$  la longitud del borde de Plateau,  $r$  el radio de curvatura del film,  $h$  el espesor de los films y  $\delta_n$  una constante geométrica. Con esto, la fracción de líquido en la espuma se puede calcular como,

$$\phi_l = \frac{v_{film} + v_{BP} + v_{nodos}}{v_{burbuja}} \cong 1,18 \frac{h}{l} + 0,17 \left( \frac{r}{l} \right)^2 + 0,16 \left( \frac{r}{l} \right)^3 \tag{1. 48}$$

Para espumas de fracción de líquido baja, el contenido de líquido en films y nodos es despreciable frente al líquido en los BP. De esta forma, nótese que uno puede calcular, para espumas de baja fracción de líquido, el contenido de líquido en base exclusivamente a la geometría, midiendo el radio de curvatura y el largo de los BP.

### *La ley de Laplace*

La diferencia de presiones,  $\Delta P$ , a ambos lados de una interfaz curva está dada por la ley de Laplace, ecuación (1.2) que aquí repetimos,

$$\Delta P = P_{in} - P_{out} = \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \gamma = \frac{2}{r} \gamma \tag{1. 49}$$

Siendo  $\gamma$  la tensión superficial,  $r_1$  y  $r_2$  los radios principales de curvatura de la superficie y  $P_{in}$  y  $P_{out}$  las presiones del lado cóncavo y convexo de la interfaz respectivamente. El último término de la ecuación (1. 49) corresponde a una interfaz esférica para el cual  $r_1 = r_2 = r$ . En una burbuja de jabón común aislada en aire, o una película dentro de una espuma, hay dos

interfaces, aire-líquido-aire y la diferencia de presiones, ahora entre el interior de la burbuja y el exterior es la que corresponde a cruzar dos interfaces, por tanto,

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{r} \quad (3D);$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (2D)$$

(1. 50)

Donde 3D y 2D se refieren espumas en tres dimensiones o bidimensionales respectivamente. La presión dentro del film debe ser la media entre los dos valores de presión de gas de las celdas adyacentes. Esto obviamente es inconsistente con la igualdad de presiones a través del líquido. Para resolver esta discrepancia, necesitamos reconocer que la película de líquido tiene un espesor finito que no se reduce a cero gracias a la existencia de fuerzas repulsivas entre sus dos superficies. La fuerza repulsiva por unidad de área define un nuevo parámetro llamado la presión de disyunción,  $\Pi_d$ , que debe incluirse en las condiciones de equilibrio. La presión de disyunción juega un rol importante en la estabilización de los films líquidos y volveremos a ella un poco más adelante al hablar de coalescencia.

### *Las leyes de equilibrio de Plateau*

Como resultado de sus observaciones, Plateau enunció las siguientes reglas de equilibrio local para los films líquidos en una espuma,

- Regla de equilibrio 1: Para una espuma seca, es decir una con  $\phi_l < 2\%$ , las interfaces se pueden considerar 2D, las películas de líquido que separan las burbujas se pueden interceptar solo de a 3, a ángulos de  $120^\circ$ . Esta regla es consecuencia del equilibrio de fuerzas (Ver Figura 1.9a).
- Regla de equilibrio 2: Nuevamente para espumas secas, las aristas de las celdas, los Bordes de Plateau, se interceptan de a cuatro en geometría tetraédrica, para dar lugar a un nodo. Los ángulos son de aproximadamente  $109^\circ$ . Esta regla es nuevamente resultado del equilibrio de fuerzas teniendo en cuenta que las tensiones interfaciales son todas iguales (Ver Figura 1.9b).
- Regla de equilibrio 3: Cuando un borde de Plateau se une a una película adyacente, la superficie se une de forma suave y continúa, es decir, la normal a la superficie es la misma en ambos lados de la intersección.

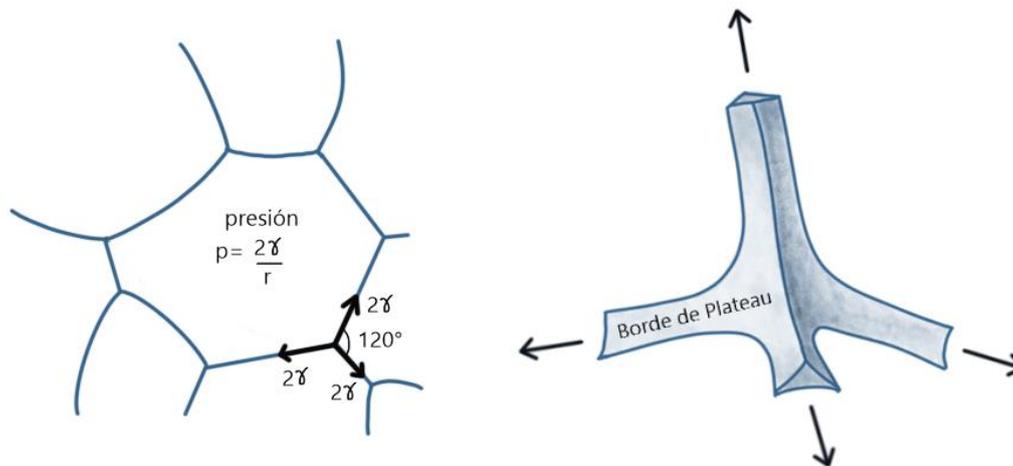


Figura 1. 9: a) Una espuma seca de dos dimensiones consiste en arcos circulares, cuyas curvaturas son consistentes con la diferencia de presión entre las celdas. b) Geometría tetraédrica de un nodo, formado por la unión de 4 bordes de Plateau (espumas 3D).

### 1.3.2 Dinámica en Espumas.

Como ya hemos mencionado, las espumas son sistemas fuera del equilibrio termodinámico, y su destino final es la desaparición por separación completa de fases. Las espumas evolucionan en el tiempo mediante tres procesos básicos: **el drenaje**, el **coarsening** y la **coalescencia** o colapso. Estos tres procesos están acoplados haciendo que el estudio de la dinámica en espumas sea muy complejo. En este trabajo de tesis nos centraremos en el estudio de uno de esos fenómenos, que es el menos entendido de todos, la coalescencia. Sin embargo, a continuación, daremos una descripción de los tres procesos con el objeto de dar un panorama completo de la dinámica de espumas.

#### *Drenaje*

Inmediatamente después de formada la espuma, el líquido comienza a drenar debido a la gravedad, la fracción de líquido en la parte superior de la espuma se reduce hasta alcanzar el límite de espuma seca, mientras que la parte en contacto con el líquido, permanece húmeda. Se desarrolla un perfil vertical de líquido de tal forma que, en el estado metaestable, la fuerza de gravedad es balanceada por el gradiente de presión vertical [101]. Existen modelos teóricos para el *drenaje* [102,103], siendo este, de los tres mencionados, el proceso mejor entendido, veamos.

Mientras el líquido drena, fluye a través de los espacios intersticiales que se forman entre las burbujas, los bordes de Plateau (BP). El flujo es conducido por capilaridad y por gravedad y es resistido por la disipación viscosa [51,104]. En la escala de burbujas individuales el flujo es bastante complejo: en los nodos se combinan flujos de diferentes canales, que posteriormente se dividen en flujos a través de otros canales. Estos canales

además no son rígidos, son films líquidos que se deforman por el flujo. Además, la condición de no deslizamiento en las paredes de los conductos se puede cumplir o no dependiendo de la viscosidad interfacial. Si la viscosidad interfacial de corte es alta, la velocidad del líquido sobre las paredes del borde de Plateau pueden ser cercanas a cero, siendo el flujo tipo Poiseuille, con perfil parabólico. Si la viscosidad interfacial es baja, el flujo es tipo tapón [8]. Imagínese la dificultad de intentar resolver las ecuaciones de Navier-Stokes en esta intrincada red de canales líquidos, orientados al azar, que se rompen y deforman continuamente; además, la mayoría de fluidos usados para estabilizar espumas son no-newtonianos. A pesar de esta complejidad, en una escala macroscópica (es decir, longitudes de al menos varios diámetros de una burbuja) se puede modelar el flujo de líquido pensando la espuma como un medio poroso, de forma similar al flujo de líquido a través de una cama de arena, o de esferas empaquetadas [105,106]. Las cantidades y dimensiones de los poros conectados determinan la permeabilidad del medio poroso al flujo del líquido. La ley de Darcy [107] relaciona el gradiente de presión  $G$  con la permeabilidad  $k$  y el promedio de la velocidad del líquido a través del medio,  $v$ .

$$G = -\nabla p + \rho g = \eta v/k \quad (1.51)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad,  $p$  es la presión del líquido, y  $\rho g$  es la fuerza gravitacional. Para las espumas, el espacio intersticial entre las burbujas (BP y nodos) cumple el mismo rol que desempeñan los poros a través de los cuales fluye el líquido en un medio poroso típico. Sin embargo, en una espuma la porosidad no es constante, las burbujas no son rígidas, se deforman (y rompen) alterando el pasaje de líquido a través del mismo. Así a diferencia de los medios porosos convencionales, la espuma tiene una permeabilidad que está dinámicamente acoplada con el flujo del líquido y que además cambia con el tiempo por coarsening y coalescencia (ver más adelante).

Para describir la dinámica espacial y temporal de la fracción de líquido,  $\phi_l(x, t)$  en una espuma, Koehler, Hilgenfeldt, y Stone,[108] partieron de la ecuación de conservación de masa,

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\Phi_l v) = 0 \quad (1.52)$$

En donde  $v$  es la velocidad macroscópica del fluido a través de la espuma, como ya se mencionará.

La espuma se asume como monodispersa, es decir, todas las burbujas son del mismo tamaño y por tanto todas tienen la misma presión interna de gas, como así también el mismo

volumen, ya que el peso de la espuma es pequeño, y la compresión que le ejerce la gravedad es insignificante. Bajo estos supuestos la fuerza impulsora para el flujo de gas  $G$ , se escribe como,

$$G = \rho g + \nabla(\gamma/r) \approx \rho g + \frac{\gamma \delta_{\Phi_l}^{1/2}}{l} \nabla \Phi_l^{-1/2} \quad (1.53)$$

Donde  $l$  es el largo de los BP y  $r$  el radio de curvatura de los films (ver Secciones previas). Usamos (1.51) y (1.53) para resolver  $v$  en términos de  $\phi_l$  y la permeabilidad  $k(\Phi_l)$ , y sustituyendo esto en (1.52) llegamos a la ecuación generalizada del drenaje en una espuma monodispersa considerada como medio poroso.

$$\eta \frac{\partial \Phi_l}{\partial t} + \rho g \cdot \nabla(k(\Phi_l)\Phi_l) - \frac{\gamma \delta_{\Phi_l}^{1/2}}{l} \nabla \cdot (k(\Phi_l)\nabla \Phi_l^{1/2}) = 0 \quad (1.54)$$

Nótese que la inversa de la permeabilidad puede ser vista como una resistencia  $R_f$ . Ahora queda por calcular la permeabilidad de la espuma en términos de  $\phi_l$ .

Para el caso de interfaces de gas/líquido rígidas, es decir, aquellas donde la condición de no deslizamiento se cumple (viscosidades interfaciales de cizalla altas), el flujo es tipo Poiseuille [107]. En ese caso, la fuerza de disipación viscosa (por unidad de volumen) en los BP es  $\mathcal{O}(\eta v' r^{-2})$ , donde  $v'$  es la velocidad característica del líquido, la cual es del orden de la velocidad macroscópica de flujo de líquido en la espuma. Para espumas secas,  $\phi_l < 2\%$ , el volumen de líquido en los nodos es insignificante (ver ec. 1.47) y toda la disipación ocurre en los bordes de Plateau. Dado que el número de Reynolds es pequeño, la fuerza viscosa se iguala a la fuerza impulsora de la ley de Darcy, a partir de  $\eta v/k(\phi_l) \propto \eta v' r^{-2}$ , se deduce que  $k(\phi_l) \propto r^2 \propto K_c l^2 \phi_l$ . Aquí,  $K_c$  es un número adimensional, que describe la permeabilidad de los bordes de Plateau, además uno puede definir la resistencia hidrodinámica de los bordes de Plateau como  $R_{fc} \approx 2/K_c$ . Para la velocidad de drenaje, en un estado estacionario (fracción líquida constante y sin efectos capilares), se obtiene una relación simple entre  $v$  y la fracción de líquido  $\phi_l$  [103]:

$$v = K_c \rho g l^2 \phi_l / \eta \quad (1.55)$$

De esta ecuación, podemos notar el rol importante que juegan el tamaño de la burbuja y la viscosidad de volumen, que establece una velocidad característica,  $v_0 = \rho g l^2 / \eta$ . En una espuma, esta velocidad típica se pondera finalmente por la constante de permeabilidad y la fracción líquida para obtener la velocidad real del fluido. Cuantitativamente, para interfaces

rígidas, el valor de  $K_c$  depende únicamente de la geometría de los bordes de Plateau, simulaciones numéricas [103] dieron como resultado  $K_c = 1/150 \approx 0.0067$

Cuando las viscosidades de corte interfaciales, aportadas por el surfactante, son pequeñas, la condición de no deslizamiento sobre los films en los bordes de Plateau, no se cumple. La velocidad del fluido sobre las paredes del BP son distintas de cero, de allí que hablemos de interfaces móviles en oposición a interfaces rígidas, tratadas arriba [108]. Si la disipación viscosa en los bordes de Plateau resulta ser mucho menor que la ocurre en los nodos, la disipación en estos es el término dominante. En ese caso, el promedio de la fuerza de disipación sobre la estructura de red configurada por la red de canales en la espuma está dada por  $\mathcal{O}(\eta v' r^{-2}(r/l))$ , ya que la relación entre el volumen del nodo con el volumen de la redes es  $\mathcal{O}(r/l)$ . Equiparando la fuerza neta de disipación al término  $\eta v/k(\Phi_l)$  de la ley de Darcy, obtenemos  $k(\phi_l) \propto rl \propto K_n l^2 \phi_l^{1/2}$ . En ese caso, en estado estacionario ( $\phi_l = \text{constante}$ ):

$$v = K_n \rho g l^2 \sqrt{\phi_l} / \eta \quad (1. 56)$$

Nuevamente,  $K_n$  es un numero adimensional, que describe la permeabilidad del nodo, con una resistencia asociada dada por  $R_{fn} \approx 1/K_n$ . El valor de  $K_n$  se espera que sea del mismo orden de magnitud que  $K_c$ . Nótese que la velocidad varía linealmente con la fracción de líquido cuando la disipación es dominada por los bordes de Plateau (ecuación(1. 55)), y como su raíz cuadrada cuando la disipación ocurre principalmente en los nodos, ecuación (1. 56).

En el caso general la disipación viscosa ocurre tanto en los bordes de Plateau como en los nodos, y para determinar el régimen de drenaje y la permeabilidad de la espuma  $k$ , se debe considerar un balance entre la disipación en ambos. Lo más sencillo es tratar a los Bordes de Plateau y a los nodos como resistencias montadas en serie, con lo cual resulta [103],

$$l^2/k(\phi_l) = 1/\phi_l K_c + \sqrt{\phi_l} K_n \quad (1. 57)$$

La permeabilidad de la espuma  $k$ , depende de la forma de los bordes de Plateau y de los nodos a través de los valores de  $K_c$  y  $K_n$ . La contribución a la disipación en los bordes de Plateau y en los nodos depende del tipo de fluido y del acoplamiento entre flujos de volumen y de superficie en bordes de Plateau y nodos: sus paredes son simplemente la interface gas-líquido de la burbuja, la presencia del agente estabilizante (surfactante, etc.) confiere a estas interfaces elasticidad y viscosidades superficiales (ver secciones previas), es la viscosidad

superficial de cizalla (o corte), la que produce la transición de un régimen dominado por disipación en borde de Plateau a uno dominado por los nodos. El acoplamiento entre volumen e interfaz se caracteriza por un número adimensional  $M$ ,  $M = \eta l / \eta_s$  (con  $\eta_s$ , la viscosidad de cizallamiento superficial y  $l$  una longitud característica, aquí la longitud del borde de Plateau). Este parámetro  $M$  es la *movilidad interfacial*, usando la geometría de la celda de Kelvin y la suposición de una fracción de líquido baja,  $M$  puede ser reescrita en términos de la fracción de líquido:  $M \approx 0.9 \eta \sqrt{\phi_l} / \eta_s$ . Es necesario tener en cuenta que este acoplamiento modifica la permeabilidad de los Bordes de Plateau  $K_c$ , que se vuelve en una función creciente de  $M$  (o de manera inversa, la resistencia de los bordes de Plateau  $R_{fc}$  decrece con  $M$ ).

Cox, G. Bradley, S. Hutzler and D. Weaire [109], demostraron que para valores bajos de  $M$ , los nodos pueden ser considerados como pequeñas correcciones de las longitudes de los bordes de Plateau (su contribución a la disipación es por lo tanto baja y del orden de  $r/l$  cuando se compara con la de los Bordes de Plateau); sin embargo, para valores altos de  $M$ , se encontró que los valores de las resistencias de los nodos tienen el mismo orden de magnitud que las resistencias de los Bordes de Plateau. A medida que  $M$  aumenta (mayor movilidad interfacial) se produce un cruce del “régimen dominado por canales” al “régimen dominado por nodos”. Una muy hermosa ilustración de cómo se produce la transición de un régimen a otro se puede ver en la Figura 1.10, donde se muestran el flujo de líquido en un borde de Plateau para distintos sistemas con diferentes valores de la viscosidad superficial de cizalla [8].

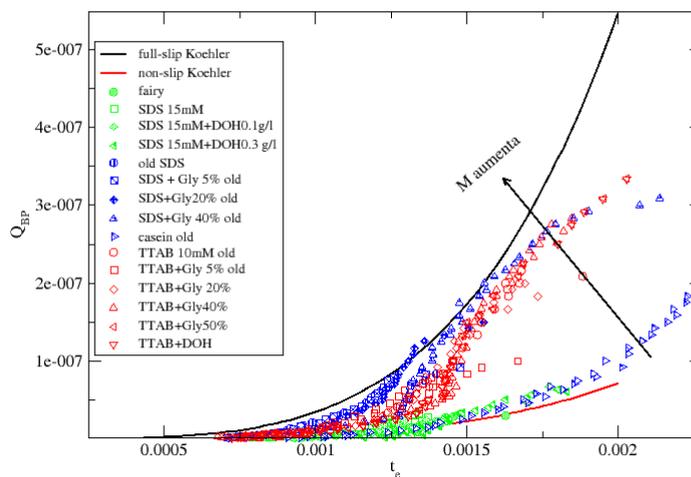


Figura 1. 10: Flujo de líquido a través de un borde de Plateau,  $Q_{BP}$ , en función de la geometría del borde de Plateau,  $t_e$ . Cada sistema químico usado para estabilizar los films confiere a la interfaz una viscosidad de cizalla diferente. De esta forma se varía  $M$ , la movilidad interfacial,  $M = \eta l / \eta_s$ . La línea en rojo corresponde al modelo teórico con disipación en canal, y la línea negra, al modelo con disipación en nodos. Nótese la transición de uno a otro al aumentar  $M$ .

## Coarsening

El coarsening o desproporción, se refiere al continuo cambio de tamaño de las burbujas en una espuma. La diferencia en las presiones internas de gas entre burbujas adyacentes de distinto tamaño, consecuencia de la ley de Young-Laplace, conduce a la transferencia de gas desde las burbujas más pequeñas (presiones altas) a las más grandes (presiones bajas), a través de las delgadas películas que las separan. De esta manera el tamaño medio de burbuja en una espuma crece continuamente (en este sentido, las espumas ni siquiera son sistemas en estado metaestable). (Ver Figura 1.11).

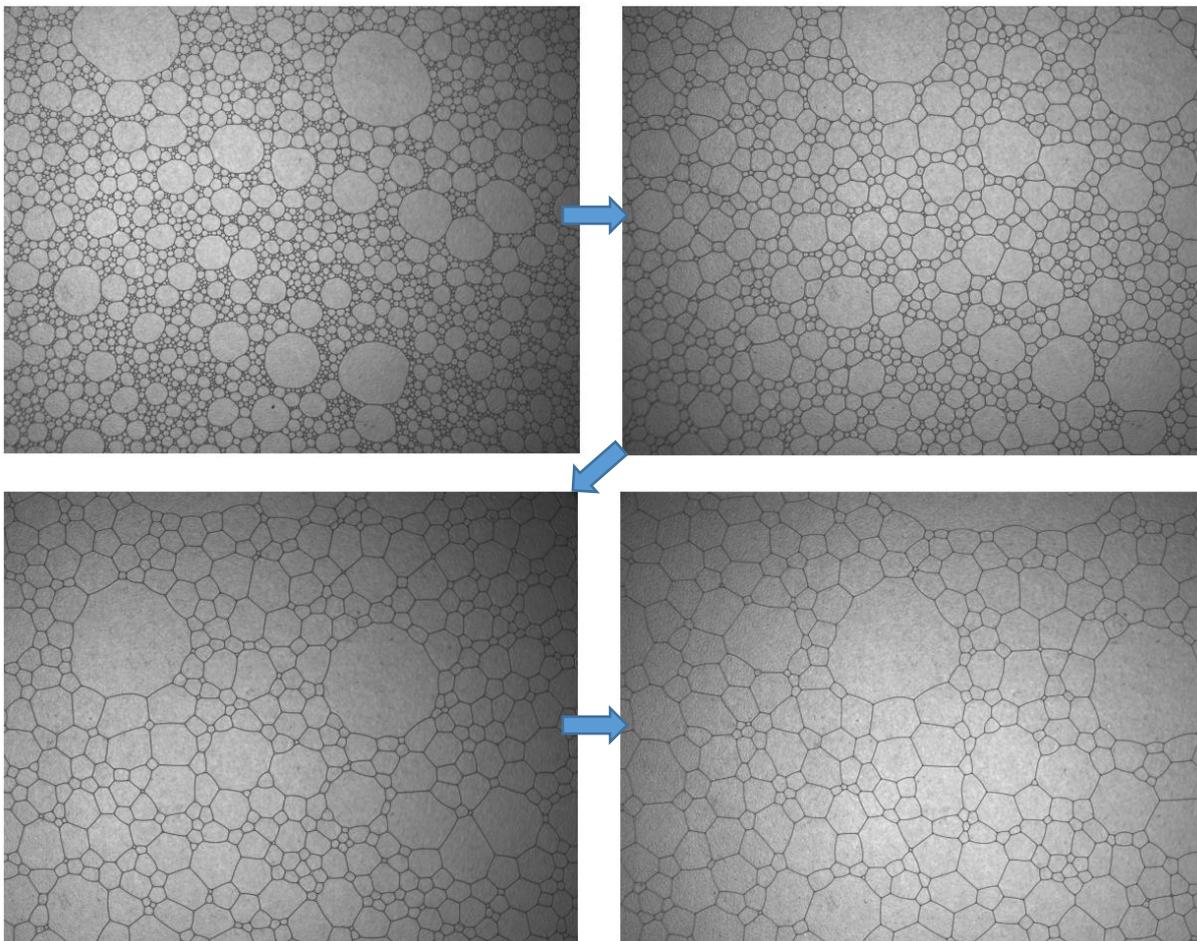


Figura 1. 11: Proceso de Coarsening en una espuma 2D, el gas difunde desde las burbujas más pequeñas a las más grandes. Las imágenes muestran la evolución temporal del tamaño de burbuja en la espuma.

El proceso está afectado por la presencia de la monocapa de tensoactivo (polímero, partícula, etc.) usado para estabilizar el film, y por la naturaleza del gas usado en la formación de espumas. Gases solubles en agua, como  $\text{CO}_2$ , dan espumas con dinámica de coarsening relativamente rápidas, lo que en general significa espumas menos estables que aquellas formuladas con gases menos solubles como el  $\text{N}_2$  [110], con velocidades de transferencia de gas menores. Esto es debido a que, para que exista transporte de gas entre burbujas, éste debe solubilizarse en el film líquido que las separa, y difundir a través de la película hacia la

burbuja adyacente, obviamente, cuanto más soluble sea el gas en el líquido, mayor será la velocidad de transporte. Si el gas usado fuera perfectamente insoluble, la velocidad de coarsening sería nula, y las burbujas no cambiarían de tamaño por difusión de gas entre ellas.

No solo la solubilidad del gas determina la velocidad de coarsening, la presencia de moléculas, partículas, polímeros etc., usados para estabilizar las interfaces, pueden actuar como barreras al flujo de gas o afectar, por ejemplo, la elasticidad interfacial modificando la velocidad de coarsening. Cuando fluye gas entre burbujas, una de ellas se contrae y la otra se expande, a estas modificaciones del área superficial se le opone una fuerza originada en la elasticidad superficial dilacional,  $E'$ . Gibbs demostró teóricamente que cuando  $E' > \gamma/2$ , el coarsening se detiene [111]. En general, para los tensioactivos solubles simples (moléculas pequeñas), el efecto de la elasticidad superficial de compresión depende de la frecuencia de deformación, es decir la velocidad del coarsening, y de la dinámica del tensoactivo en la interfaz, que es el origen de la viscoelasticidad interfacial (Ver secciones previas). Por ejemplo, si la contracción/expansión es lenta, las moléculas de tensoactivo se pueden transferir rápidamente desde la interfaz al seno del líquido y la elasticidad superficial dilacional efectiva es cero (contrastar con el Modelo de Levich-Lucassen, ec. 1.44 y Figura 1.7). Para espumas estabilizadas por proteínas (por ejemplo, la espuma de leche que está estabilizada por la caseína), para ciertos polímeros y también para nano y micropartículas sólidas, que se adsorben irreversiblemente (la energía de desorción es de varios miles de  $k_B T$ ), la elasticidad de la superficie viene dada por la ecuación 1.41 y puede alcanzar grandes valores fácilmente, y el escenario predicho por Gibbs se verifica en la práctica con velocidades de coarsening extremadamente bajas o nulas [112–114].

### *Modelo unidimensional simplificado de la dinámica de coarsening*

A fin de mejorar la comprensión del fenómeno de coarsening en espumas, permítanme presentar un modelo sobre simplificado, pero que captura la física fundamental del proceso [115]. El punto de partida de nuestro análisis es la ley de Fick en una dimensión,

$$J = \frac{\delta m}{A_f \delta t} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (1.58)$$

Donde  $J$  es el flujo de gas por difusión, la cantidad de sustancia transferida,  $\delta m$ , por unidad de área,  $A_f$  y tiempo,  $\delta t$ ;  $D$  es el coeficiente de difusión del gas;  $c$  es la concentración de gas (proporcional a la presión); y  $x$  es la distancia de difusión (el espesor del film). Acá estamos tratando con la difusión de las moléculas de gas a través de las películas de líquido que separan las burbujas, tal y como se esquematiza en la Figura 1.12. Cuando el gas está en contacto con la superficie del líquido, la cantidad de gas disuelta en el líquido es

proporcional a la presión parcial del gas,  $p_i$ , en la burbuja  $i$ . Esta simple relación está dada por la ley de Henry,

$$c_i = Hp_i \Rightarrow \Delta c = H\Delta p \quad (1.59)$$

Donde  $H$  es una constante de proporcionalidad y  $c_i$  es la concentración de gas en el líquido.

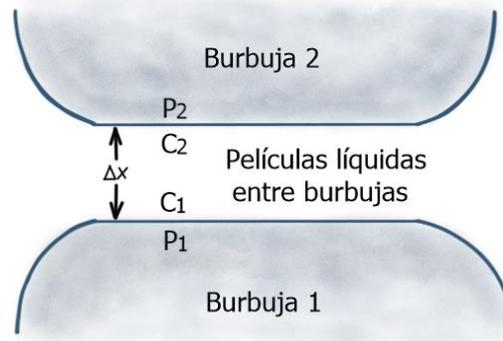


Figura 1. 12: Esquema que define  $C_i$ ,  $P_i$  y  $\Delta x$  para dos burbujas adyacentes

Gases diferentes tienen diferentes solubilidades y, por lo tanto, la constante de proporcionalidad  $H$  presente en la ley de Henry es diferente para cada gas. Si combinamos la ecuación (1.58) con la (1.59) y expresamos la cantidad de gas transferido en términos de los cambios en el volumen de las burbujas, obtenemos la velocidad de coarsening como:

$$v = \frac{\delta m}{\delta t} = -A_f D \frac{\Delta c}{\Delta x} = -A_f \frac{DH}{\Delta x} \Delta p = k A_f \Delta p \approx k r^2 \frac{\gamma}{r} \quad (1.60)$$

Donde  $v$  es la velocidad de la transferencia del gas;  $A_f \sim r^2$ , es el área de la película del líquido;  $k$  es la constante de permeabilidad, que depende de  $H$ ,  $D$  y de  $\Delta x$ ; y  $\Delta p$  es la diferencia de presión entre las burbujas. Esta última viene dada por la ecuación de Laplace (ec. 1.49), con la cual reemplazamos en el último término de la ecuación 1.60. Ahora, teniendo en cuenta que la transferencia de gas es proporcional al cambio de volumen de la burbuja,  $v = \frac{\delta m}{\delta t} \propto r^3/\delta t$  y como  $A_f \propto r^2$ ; queda de la ec. 1.60,

$$v \approx \frac{r^3}{\delta t} \approx k r^2 \frac{\gamma}{r} \Rightarrow \quad (1.61)$$

$$r^2 \approx k \gamma \delta t$$

Con lo cual el radio de la burbuja escala como,

$$r \propto (t - t_0)^{\frac{1}{2}} \quad (1. 62)$$

Siendo  $t$  el tiempo,  $t_0$  es una constante y el pre factor de la ley de escala está dado por  $(k\gamma)^{1/2}$ . Todos los análisis previos suponen a  $k$  como una constante y dado que  $k$  depende del espesor de las películas  $\Delta x$ , asumimos que no hay drenaje. Así pues, si el modelo es cierto, el radio de las burbujas debería de escalar como la raíz cuadrada del tiempo. Esta ley de escala se verifica experimentalmente en muchos sistemas para el límite de espumas secas. La ley de escala es compatible con la observación experimental de que, en la dinámica de coarsening, se alcanza un régimen auto-similar donde, si bien el tamaño medio burbuja aumenta continuamente, la función de distribución de tamaños en la espuma permanece invariante con el tiempo [51,102]. En el caso general donde el régimen auto-similar se alcanza, la dinámica de coarsening suele estar bien descrita por leyes de escala con exponentes entre 1/2 y 1 (ver más adelante).

#### *Modelado completo del Coarsening.*

En forma general, la velocidad de crecimiento de una burbuja individual de volumen  $V$  en una espuma se puede escribir como:  $dV/dt = V^{1/3}G$ , con  $G$  dependiendo tanto de la forma de la burbuja como de las propiedades fisicoquímicas del líquido, gas y surfactante a través del coeficiente de difusión efectivo del gas  $D_f$ , de la siguiente manera [116]:

$$G = -D_f \int_S \frac{HdS}{V^{1/3}} \quad (1. 63)$$

Donde  $H$  es la curvatura media de un elemento de superficie de burbuja  $dS$  [117,118].

Cuando se realizan promedios sobre las distribuciones adecuadas de la geometría de las burbujas, se puede demostrar que el coarsening obedece a la relación  $d(2r^*)^2/dt = \Omega$ , donde  $2r^*$  es el diámetro equivalente de la burbuja (esto es el diámetro de una burbuja esférica con el mismo volumen de la burbuja real), donde  $\Omega$  viene dado por,

$$\Omega = \frac{8\delta_A}{3\pi\delta_V\beta} \frac{\gamma D_m H V_m}{h} f(\phi_l) \quad (1. 64)$$

Donde  $\delta_A$ ,  $\delta_V$  y  $\beta$  son factores geométricos,  $\gamma$  es la tensión superficial del líquido utilizado para hacer espuma,  $D_m$  es el coeficiente de difusión de las moléculas de gas en el líquido,  $V_m$  el volumen molar del gas,  $H$  es la constante de Henry y  $h$  es el espesor promedio de las películas líquidas que separan las burbujas. El factor  $f(\phi_l)$  en la Eq. (1. 64) es la fracción del área de burbujas cubierta por películas líquidas, siendo  $\phi$  la fracción líquida en la espuma;

$f(\phi_l)$  está cerca de uno para espumas muy secas y disminuye cuando  $\phi_l$  aumenta. Se propusieron varias formas de  $f(\phi_l)$  [119] y, actualmente, la más utilizada es [120],

$$f(\phi_l) \approx (1 - 1.52\phi_l^{1/2})^2 \quad (1. 65)$$

La cantidad  $D_m H V_m / h = D_m H^* / h$  (siendo  $H^*$  la fracción de volumen de gas en agua) en la ec. 1.64, es la permeabilidad de la película de espuma,  $\kappa$ , que presentamos en la ec. 1.60. Para películas de agua pura en aire,  $H^* = 0.013$  y  $D_m = 2.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ; para una película de 35 nm de espesor,  $\kappa$  es de aproximadamente 1 mm / s, comparable a las permeabilidades medidas para tales películas delgadas [121]. En el caso de películas muy finas, en particular, películas negras de Newton (NBF, que son bicapas tensioactivas que contienen poca agua), las capas moleculares tensioactivas en la superficie de la película generalmente afectan a la transferencia de gases. En este caso,  $D_m H^* / h$  debe reemplazarse por la expresión:

$$k = \frac{D_m H^*}{h + 2D_m / k_s} \quad (1. 66)$$

Donde  $k_s$  es la permeabilidad del gas a través de una monocapa de surfactante, reemplazando la ec.(1. 64) queda,

$$\Omega = \frac{8\delta_A}{3\pi\delta_V\beta} 10^5 \gamma k f(\phi_l) \quad (1. 67)$$

Con lo cual la velocidad de coarsening queda expresada como,

$$\frac{d(2r)^2}{dt} = \frac{8\delta_A}{3\pi\delta_V\beta} 10^5 \gamma k f(\phi_l) \quad (1. 68)$$

Compárese esta expresión general con el modelo simplificado de la ec. 1.61.

Finalmente, nos queda por identificar los parámetros geométricos  $\delta_A$ ,  $\delta_V$  y  $\beta$ . Estos parámetros son constantes geométricas que permiten expresar el volumen de la burbuja ( $V$ ), su área ( $A$ ) y la curvatura media ( $H$ ) en términos de  $l$ , la longitud del borde de Plateau,

$$V = \delta_V l^3 ; A = \delta_A l^2 ; H \approx \frac{1}{\beta l} \quad (1. 69)$$

Para el caso del tetraidecaedro (celdas de Kelvin), estos parámetros se pueden estimar [122],  $\delta_V \approx 11,3$ ,  $\delta_A \approx 27$  y  $\beta \approx 10$  (espumas secas). A su vez podemos expresar también el diámetro equivalente,  $2r = \left(\frac{6\delta_V}{\pi}\right)^{1/3} l \approx 2.78l$ .

Nótese que, tanto la ec. 1.62 como la ec. 1.68 son leyes de escala con exponentes de 1/2. En general, para espumas con polidispersidad de tamaños de burbuja, la velocidad de coarsening está bien descrita por leyes de potencia, pero no necesariamente con un exponente de 1/2,

$$r \propto t^\alpha \quad (1.70)$$

con  $\alpha$  generalmente entre 0.5 y 1. No hay hasta ahora ninguna teoría o modelo que permita explicar la dinámica de coarsening en espumas 3D, si la hay en espumas 2D [51,102].

### *Transitorios y comportamiento asintótico*

Evidentemente para que exista coarsening es necesario la existencia de una diferencia de presión entre burbujas adyacentes. Si la espuma estuviera formada por burbujas de tamaño exactamente iguales, la ley de Laplace, ec. 1.49, predice que no habrá diferencias de presiones, no existirá la fuerza impulsora para la transferencia de gas entre las burbujas, por lo tanto, no habrá coarsening. En este caso, el tamaño de burbuja no debería cambiar con el tiempo. Sin embargo, aún si lográramos realizar experimentalmente una espuma perfectamente monodispersa, debido a fluctuaciones térmicas, se producirían pequeños defectos en la estructura que inducirían el flujo de gas. El coarsening se llevaría a cabo mediado por estos defectos, que se irían incrementando con el tiempo. En este escenario, la dinámica no seguiría leyes de escala sino hasta alcanzar una distribución de tamaños ancha (espuma polidispersa), en ese momento se llega a un estado asintótico donde la evolución del tamaño de burbuja con el tiempo, ahora sí, seguiría leyes de escala como las descritas en la sección previa. Es decir, dependiendo de la historia, de la distribución inicial de tamaños de burbuja en la espuma, habrá un cierto tiempo, un transitorio, donde la dinámica no seguirá una ley de escala. Experimentalmente se halló que el régimen auto-similar se alcanza para espumas 3D cuando la polidispersidad de tamaños alcanza el ~48% [123], donde la polidispersidad,  $p$ , se define como,

$$p = \frac{\sqrt{\langle (r^*)^2 \rangle - \langle r^* \rangle^2}}{\langle r^* \rangle} \quad (1.71)$$

Este régimen asintótico autosimilar, caracterizado por leyes de escala, implica, como se ya ha dicho, que, si bien el tamaño medio de burbujas en una espuma varía continuamente, la forma de la función distribución de tamaños no cambia en el tiempo,  $f\left(\frac{r^*}{\langle r^* \rangle}\right) = \text{invariante}$ .

## Coalescencia y Colapso.

La mayoría de las espumas líquidas no duran mucho tiempo, las películas líquidas que las forman se rompen progresivamente llevando el sistema por una secuencia de estados metaestables hasta el estado de equilibrio termodinámico final. Este corresponde a la destrucción de la espuma, la minimización absoluta del área interfacial y la completa separación de las fases líquido y gas. Muchos factores pueden asociarse a la ruptura de films individuales, el drenaje es importante pues reduce el espesor de la película líquida, la evaporación también contribuye al adelgazamiento de los films, los films más delgados son más inestables frente a las fluctuaciones térmicas y, en general se rompen más fácilmente que los films de mayor espesor. De igual forma, el coarsening juega un papel importante, el continuo incremento de tamaño de las burbujas y los films, vuelven más inestables a la espuma frente a perturbaciones. Otros factores externos, como la deposición de polvo y contaminantes en las interfaces, pueden jugar un papel en la desestabilización de las espumas. De todos los procesos involucrados en la dinámica de espumas, el de coalescencia es el menos comprendido de todos.

Para comenzar, permítasenos primero presentar los modelos actuales para la ruptura de películas líquidas individuales y aisladas (no formando parte de una espuma). Hay hoy dos modelos generalmente aceptados [110]. El primer modelo fue introducido por Sheludko y luego mejorado por Vrij [124], y se basa en el supuesto de que la película líquida se rompe debido a fluctuaciones térmicas en el espesor de la misma. A un cierto espesor crítico, las fuerzas de van der Waals, atractivas, actúan entre ambas caras gas / líquido de la película produciendo una inestabilidad que se amplifica en lugar de amortiguarse, conduciendo a la ruptura del film, siendo el proceso controlado por la tensión superficial y la presión de disyunción. Antes de meternos en el modelo de Vrij, necesitamos definir la presión de disyunción,  $\Pi_d$ , en términos de variables termodinámicas [52],

$$\Pi_d(h) = - \left( \frac{\partial U}{\partial h} \right)_{S,V,\mu_i,A} \quad (1.72)$$

Es decir, la presión de disyunción es la derivada de la energía de interacción por unidad de área,  $U$ , respecto del espesor del film,  $h$ , a entropía,  $S$ , potencial químico,  $\mu$ , volumen,  $V$  y área,  $A$ , constantes. Desde el punto de vista físico,  $\Pi_d$  es la fuerza de interacción por unidad de área entre las dos interfaces enfrentadas del film líquido separados por una distancia  $h$ . La presión de disyunción contiene contribuciones de fuerzas atractivas de Van der Waals,

repulsivas electrostáticas, si los surfactantes son iónicos, que son las llamadas fuerzas DLVO<sup>8</sup> [77]; así como contribuciones de corto alcance como fuerzas de hidratación, estéricas, hidrofóbicas, etc. Siendo las expresiones de estas contribuciones desconocidas o, incluso para las DLVO, difíciles de manejar. En el caso de tener sólo las contribuciones de van der Waals, la expresión queda,

$$\Pi_d = -\frac{A_H}{6\pi h^3} \quad (1.73)$$

Siendo  $A_H$  la constante de Hamaker. Esta constante tiene contribuciones provenientes de interacciones dipolares y siempre es positiva, lo cual implica que las fuerzas de interacción en films de líquidos y espumas es solo atractiva, haciendo por consiguiente los films muy inestables. Se necesita una contribución repulsiva para estabilizar el film. De hecho, uno de los mecanismos por los cuales las moléculas surfactantes, polímeros, partículas, etc., estabilizan las películas líquidas, es por que aportan esa fuerza repulsiva, que puede ser electrostática, estérica, etc. En la Figura 1.13, se muestra esquemáticamente la variación de la presión de disyunción con el espesor del film, este tipo de curvas se obtienen experimentalmente usando la llamada “film balance” desarrollada por Sheludko y Exerowa [125]. El experimento consiste en formar un film líquido sobre un vidrio poroso y medir el espesor del film en función de la presión externa aplicada, en el equilibrio, la presión externa iguala a la presión de disyunción.

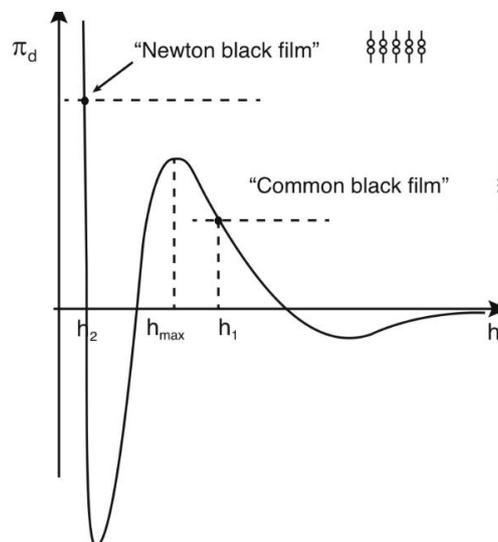


Figura 1. 13: Representación esquemática de la variación de la presión de disyunción con el espesor,  $h$ , de una película de líquido, incluyendo contribuciones de van der Waals, electrostáticas y de corto alcance. Las líneas horizontales punteadas corresponden a distintas presiones aplicadas y las verticales indican el espesor en equilibrio a esa presión [125].

<sup>8</sup> La teoría DLVO, denominada así por Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey y Theodoor Overbeek, explica la estabilidad de dispersiones coloidales en agua, y describe las fuerzas que mantienen la estabilidad combinando las interacciones de van der Waals y electrostáticas.

Si la presión aplicada al film es baja, el espesor decrece hasta el valor  $h_1$ , al cual esa presión aplicada iguala la presión de disyunción. El espesor  $h_1$  está determinado por las fuerzas DLVO y suele ser de unos cientos de nanómetros. Los films correspondientes a  $h_1$  se llaman *common black films* (CBS), de los cuales ya hemos hablado. Si la presión aplicada es mayor que la barrera electrostática u otra,  $\Pi_d(h_{max})$ , se alcanza un film de espesor  $h_2$ , con espesores del orden de 5 nm, este es el *Newton black film* (NBF). En los NBF casi no queda líquido y el film es esencialmente una bicapa de surfactante.

Bien, ahora sí, volviendo al modelo de Vrij, las fluctuaciones del espesor de los films se pueden escribir como una superposición de las componentes de Fourier del vector de onda  $\vec{q}$  paralelo a la superficie de la película y de la amplitud  $U_q$ . Para los films horizontales (Ver Figura 1.14) tenemos,

$$h(x, y) = h_0 + \sum_q U_q \exp(iq_x x + iq_y y) \quad (1.74)$$

Y la amplitud media cuadrática está dada por,

$$\langle U_q^2 \rangle = \frac{k_B T}{2\gamma q^2 - \frac{\partial \Pi_d}{\partial h}} \quad (1.75)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta.

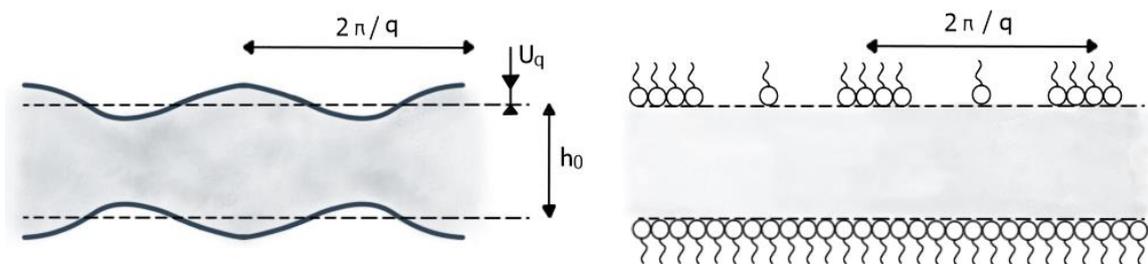


Figura 1. 14: Tipo de fluctuaciones que conducen a la ruptura de la película. Izquierda: Fluctuaciones en el espesor; Derecha: Fluctuaciones en la concentración superficial de surfactante.

En situaciones donde  $\Pi_d$  decrece cuando  $h$  decrece, podemos obtener valores de  $q$  para los cuales el denominador de la ecuación (1.75) se hace cero o muy pequeño, haciendo que la amplitud de la fluctuación sea enorme. Esto ocurre, por ejemplo, para  $h < h_{max}$ ; si se desprecian las fuerzas de corto alcance. Si esto ocurre, esas fluctuaciones pueden llevar a la ruptura del film.

El modelo de Vrij predice variaciones de los tiempos de ruptura con los tamaños de las películas, tensiones superficiales y otros parámetros, que no corresponden generalmente a

las observaciones experimentales [124]. Por lo tanto, es probable que otros mecanismos operen en el proceso de ruptura de las películas.

Exerowa y col. [126], y de Gennes [127] propusieron otro modelo en el cual la ruptura ocurre a través de fluctuaciones térmicas pero no del espesor del film, sino de la concentración de tensioactivo en las interfaces de la película. Estas fluctuaciones podrían producir huecos (es decir, regiones sin moléculas de tensioactivo) en las interfaces. Si el tamaño de estas regiones es mayor que un cierto valor crítico (típicamente del orden de la mitad del espesor de la película), el hueco crece y la película se rompe. Este proceso está controlado por la elasticidad superficial de compresión (Ver sección 1.2.4), la amplitud cuadrática media de la densidad de fluctuaciones en la capa de surfactante está representada en ese caso por (ver Figura 1.14),

$$\langle \delta\rho_q^2 \rangle = \frac{k_B T}{E q^2} \quad (1.76)$$

Una vez que la capa de surfactante se vuelve menos densa en algún punto, las cadenas pueden inclinarse hacia la capa opuesta y la atracción hidrofóbica entre las superficies aumenta: este es el mecanismo de inestabilidad propuesto por Helm [3,128–130]. El estado del modelo es muy preliminar, sin embargo, hay evidencia experimental que soporta la idea de la elasticidad compresional jugando un papel en la estabilidad, tal y como indica la ec. (1.76) [9,131].

Ambos modelos están desarrollados para películas aisladas individuales. Sin embargo, no existe una correlación clara entre la dinámica de la rotura de una sola película aislada y la dinámica de coalescencia de esas mismas películas formando parte de espumas macroscópicas 3D [132]. Algunos trabajos han propuesto que la coalescencia en espumas ocurre cuando el radio de una burbuja particular alcanza cierto valor crítico (por coarsening) [133]; otros autores informaron que las burbujas coalescen cuando la diferencia de presión entre el gas y el líquido dentro de los bordes de Plateau alcanza un valor crítico [134]. También se propusieron mecanismos de desestabilización de la espuma en los que está implicada la dinámica de los rápidos reordenamientos y cambios topológicos de los films líquidos, también provocados por el coarsening [135,136].

Además de las teorías mencionadas arriba, que intentan describir el fenómeno de la coalescencia, se sabe también que la ruptura de los films dentro de una espuma podría desencadenar una cascada de rupturas, un fenómeno que hace más difícil correlacionar la estabilidad de una sola película con la estabilidad macroscópica de la espuma. La coalescencia en las espumas es el fenómeno menos comprendido de los tres que suceden en la dinámica de espumas.

Después de toda la descripción anterior de la dinámica de la espuma, se puede llegar a la conclusión de que, de hecho, la mayoría de las espumas líquidas ni siquiera son metaestables; evolucionan continuamente por drenaje, coarsening y coalescencia. Cada uno de estos procesos, cuando se considera de forma aislada, actúa en diferentes escalas de tiempo. La ruptura de una sola película se produce en una fracción de segundos; el perfil líquido vertical metaestable se alcanza por drenaje en minutos; y finalmente, el coarsening puede durar horas. A pesar de esta separación de escalas de tiempo, en las espumas macroscópicas, los tres procesos se afectan entre sí. Por ejemplo, la rotura de una película libera líquido que es recogido por los bordes de Plateau y los films, aumentando localmente la fracción líquida y los espesores de la película, lo que a su vez modifica la velocidad de coarsening y la estabilidad de la película frente a la coalescencia.

### 1.3.3 Espumas y Criticalidad Auto-organizada (Self Organized Criticality, SOC).

En 1987, Bak, Tang y Wiesenfeld (BTW) introdujeron el concepto de *criticalidad auto-organizada* [137] con el objetivo de explicar la aparición de estructuras fractales auto-similares que se encuentran en una gran variedad de fenómenos físicos. BTW razonaron así [138]: piense en un sistema de muchos cuerpos a través del cual tiene que viajar algún tipo de señal<sup>9</sup>. Dicha señal podría viajar a través del sistema si es capaz de encontrar una ruta conectada sin barreras que puedan detenerla (la intensidad de la señal necesita estar por encima de cierto umbral). En un sistema dinámico metaestable, la región por encima del umbral forma una red aleatoria dinámica que cambia continuamente mediante la combinación de la relajación interna del sistema y un cierto campo externo continuo (lento), que conduce el sistema de un estado metaestable a otro. La señal se detiene cuando no puede encontrar una región por encima del umbral para continuar viajando, y el sistema alcanza un nuevo estado metaestable. Luego, por la acción del campo externo, algunas regiones del sistema son conducidas lentamente por encima del umbral una vez más, y se reinicia la relajación interna. La dinámica es intermitente, con periodos de actividad e inactividad. Los autores sugirieron que la red dinámica formada por el camino seguido por la señal tiene una geometría percolativa fractal<sup>10</sup>. Los fractales pueden ser de cualquier tamaño, así como el tiempo de los procesos de relajación interna que llevan al sistema a un nuevo estado metaestable. Por lo tanto, no existe una única escala temporal o espacial que caracterice el comportamiento dinámico del sistema, y las propiedades estadísticas de las señales estarán descritas mediante simples leyes de potencia. Se dice que el sistema es crítico en SOC porque la

---

<sup>9</sup> luego veremos que, en nuestro caso, esa señal es la cascada de rupturas de burbujas o de cambios topológicos.

<sup>10</sup> Es útil pensar aquí en la propagación de una fractura (la señal) en un sólido, o en el camino seguido por la corriente eléctrica en la rotura de un dieléctrico al aumentar el campo.

ausencia de escalas de longitud y tiempo características es lo que se observa en el contexto de la termodinámica de equilibrio a la temperatura crítica en una transición de fase de segundo orden. La palabra "autoorganizada" en el nombre SOC implica que el sistema alcanza el estado crítico por sí mismo, sin ningún ajuste desde el exterior, a diferencia de lo que sucede en una transición de fase crítica en termodinámica.

Los sistemas que muestran un comportamiento SOC se definen en términos de alguna variable dinámica (por ejemplo, la tensión entre placas tectónicas en el caso de terremotos [139–141]). Estas variables dinámicas evolucionan con el tiempo por la presencia de un "campo" (por ejemplo, el movimiento lento de las placas tectónicas). El campo lleva lentamente al sistema a sufrir un evento (por ejemplo, un movimiento de tierra) cuando se supera localmente un cierto umbral (fuerza de fricción entre placas tectónicas). Estos eventos individuales podrían producir avalanchas de eventos de diferentes tamaños que conduzcan, por ejemplo, a un terremoto. La distribución estadística del tamaño (energía liberada en un terremoto,  $E$ ) de estos eventos sigue leyes de potencia (en terremotos, la ley de Gutenberg-Richter:  $P \sim E^{-B}$ ,  $B \sim 2$ ). Por lo tanto, **los ingredientes clave para las dinámicas SOC son: las leyes de potencia, la presencia de umbrales y metaestabilidad y, finalmente, la separación de escalas temporales entre el campo externo que impulsa el sistema y los tiempos de relajación internos del sistema** (ej. el movimiento de las placas tectónicas que incrementa la tensión dura décadas o siglos, pero la relajación interna -un terremoto- ocurre en minutos).

Todos estos ingredientes están presentes en la dinámica de las espumas líquidas. Las espumas son sistemas metaestables de muchos cuerpos que evolucionan continuamente a causa del drenaje y el coarsening. Esta dinámica dura desde minutos hasta varios días, pero la relajación interna local, la rotura de burbujas o los cambios topológicos ocurren en el rango de segundos o fracciones de segundos [36]. En las espumas, las variables dinámicas que impulsan el sistema podrían ser el radio de la burbuja o la diferencia de presión entre el gas y el líquido en los bordes de Plateau, como mencionáramos en la sección previa. En ambos casos, el coarsening actúa como "campo" que impulsa al sistema por encima de un umbral local que produce la primera ruptura o reordenamiento de un film líquido. Si la espuma se encuentra en estado crítico (SOC), este primer evento, ruptura o cambio topológico, podría producir avalanchas de eventos de cualquier tamaño, en los que la dinámica macroscópica de la espuma estará ahora controlada y dominada por la dinámica colectiva, independientemente de las características microscópicas de las películas líquidas y las burbujas. Si este es el caso, el tamaño y las densidades de probabilidad temporal de los eventos deben poder ser descritas por simples leyes de potencia con exponentes menores a 3. Para sistemas de tamaño infinito, un exponente  $< 2$  para la ley de potencia implica que el

promedio de la distribución no existe, y para exponentes  $< 3$ , la desviación estándar es infinita. En general, para sistemas de tamaño finito, la distribución de los tamaños de avalancha,  $s$  (o la duración,  $\tau$ ) debe ser [142],

$$D(s) \sim s^{-\beta} f(L) \quad (1.77)$$

con un cierto límite inferior,  $s_0$  (por ejemplo, en la ruptura de una burbuja, un evento involucra al menos una burbuja, entonces  $s \geq s_0 = 1$ ). La función  $f(L)$  es cierta función que tiende a 1 cuando el tamaño lineal del sistema,  $L$ , tiende a infinito [142]. Por ejemplo, algunos sistemas exhiben un cruce de ley de potencia a comportamiento exponencial a medida que  $s$  aumenta por encima de un cierto valor  $s_1$ , de tal manera que  $D(s) \sim \exp[-s/s_1]$  para  $s > s_1$ , donde  $s_1$  escala como  $s_1 \sim L^\omega$ , con  $\omega > 0$ .

***La exploración de esta hipótesis, es decir, que ciertas espumas podrían autoorganizarse en un estado crítico, es uno de los objetivos de este trabajo de tesis.***

#### 1.4. Complejos Polímeros/Tensioactivos

En este trabajo se formularán espumas responsivas o inteligentes en base a complejos polielectrolito/tensioactivos, si bien no es objeto de esta tesis el estudio en profundidad de la física y fisicoquímica de estos sistemas, si es necesario dar una muy breve introducción del tema, que es muy complejo, para poner en contexto y entender los resultados y su interpretación en el marco de las espumas formuladas con estos sistemas complejos.

Las **mezclas de polímeros y tensioactivos** en solución acuosa se usan en un gran número de aplicaciones industriales. Por nombrar algunas, son importantes en la industria petrolera, de alimentos, en la producción de cosméticos, detergentes, pinturas y recubrimientos [35,36]. Más aún, mezclas de especies de carga opuesta se pueden usar como nano-vectores para terapias génicas y encapsulación para administración controlada de fármacos [35,36,143,144]. El entendimiento de las interacciones en mezclas de polielectrolitos con especies de carga opuesta, y de las estructuras que emergen a causa de ellas, es de fundamental importancia también en el estudio de sistemas biológicos desde el punto de vista de la biofísica [145]. Se cree, por ejemplo, que la vida tiene su origen en el auto-ensamblado molecular de creciente complejidad y especificidad [146] donde el ARN, un polielectrolito, y sus interacciones con especies cargadas, jugaron un rol central en el origen del primer sistema auto-replicante [147], lo cual, eventualmente, dio lugar a la célula primitiva.

Las características de los complejos polímero-tensioactivo, tales como tamaño y forma, han sido estudiados con una gran variedad de técnicas experimentales incluyendo dispersión

de luz dinámica (DLS) y estática (SLS), espectroscopia de rayos-X, dispersión de rayos-X y neutrones a bajo ángulo (SAXS, SANS), entre otras [37,148–152]. De todos estos experimentos surge un cuadro muy complejo donde están involucrados un gran número de factores. Para hacer las cosas aún más complicadas, los complejos permanecen frecuentemente atrapados en estados metaestables, fuera del equilibrio termodinámico, tanto en volumen como en interfaces, cuyas características dependen de la historia del sistema, por ejemplo de los protocolos de mezclado utilizados o los tiempos transcurridos entre preparaciones [153–157]. Como consecuencia la termodinámica clásica (de equilibrio) [36] no puede emplearse, en principio, para explicar el comportamiento complejo observado en estos sistemas.

El proceso de agregación de polielectrolitos y tensoactivos de cargas opuestas está controlado y dirigido tanto por interacciones electrostáticas como hidrofóbicas, lo cual da lugar a un comportamiento de fases muy rico y complejo [32,158,159]. La formación de los complejos polielectrolito-tensoactivo pueden conducir a una separación de fases, a un coloide estable en dispersión acuosa o a complejos solubles, dependiendo de un gran número de parámetros tales como la densidad de carga del polielectrolito, la flexibilidad (o rigidez) de la cadena, el peso molecular, el grado de ramificación, la relación de cargas entre polielectrolito y tensoactivo, el tipo de contra-iones del polímero y del tensoactivo, el balance hidrofílico/hidrofóbico del tensoactivo y de los grupos químicos en el polímero, la presencia de otros componentes, como sal, así como también de las condiciones físicas como pH, temperatura, etc. Debido al gran número de variables involucradas que deben tenerse en cuenta, la búsqueda de generalidades en las características y en el comportamiento de estos sistemas es una tarea muy difícil, especialmente cuando se considera que todas las propiedades dependen del sistema químico específico en estudio. A pesar de estas dificultades, se puede dar el siguiente panorama general simplificado acerca del comportamiento de los sistemas polielectrolitos-tensoactivo en solución acuosa que será de utilidad en capítulos posteriores: a medida que un tensoactivo de carga opuesta se agrega a una solución de un polielectrolito, las moléculas del tensoactivo iónico reemplazan progresivamente el contra-ión del polielectrolito, proceso impulsado principalmente por una ganancia entrópica. A baja concentración del tensoactivo, este intercambio iónico no conduce necesariamente a la formación de agregados polímero-tensoactivo. Este proceso de intercambio de contra-iones no produce, en general, cambios apreciables en las propiedades de volumen del sistema observables usando técnicas como dispersión de luz o conductividad eléctrica. Sin embargo, sí son observables usando técnicas más sensibles al ambiente de cargas del polielectrolito como lo es el efecto Kerr por ejemplo [160,161].

A medida que la concentración del tensoactivo aumenta, éste finalmente condensa sobre la cadena de polímero, cerca de los grupos con carga. Esto ocurre a cierta concentración específica, característica del sistema polielectrolito-tensoactivo, llamada concentración de agregación crítica (*cac*). Este fenómeno es cooperativo, de allí la palabra crítica, lo cual quiere decir que la probabilidad de que un ion de tensoactivo condense sobre la cadena de polímero se incrementa si ya hay moléculas asociadas a la cadena en un sitio adyacente. La *cac* es normalmente entre 1 y 3 órdenes de magnitud menor que la concentración micelar crítica, *cmc*, del tensoactivo. La *cac* puede determinarse mediante calorimetría [162], conductimetría y tensión superficial, entre otras técnicas [31]. El método más utilizado para determinar la *cac*, y la cantidad de tensoactivo asociado al polielectrolito es sin embargo la potenciometría con electrodo selectivo [163–165]. Esta técnica mide la concentración de tensoactivo libre,  $c_f$  y permite calcular el número de moléculas unidas al polímero,  $c_b = c_s - c_f$ , donde  $c_s$  es la concentración total del tensoactivo. La relación de tensoactivo asociado por grupo cargado en el polielectrolito ( $\beta$ ), en función de  $c_f$ , se conoce como isoterma de unión (binding isotherm), un ejemplo puede verse en la Figura 1.15a. Estas curvas tienen forma sigmoidea con diferentes zonas a partir de las cuales la *cac* puede determinarse. Las características de estas isotermas de unión dependen del grado de cooperatividad del proceso de asociación polielectrolito-tensoactivo. Solo en el caso de asociación cooperativa uno puede definir claramente la *cac*.

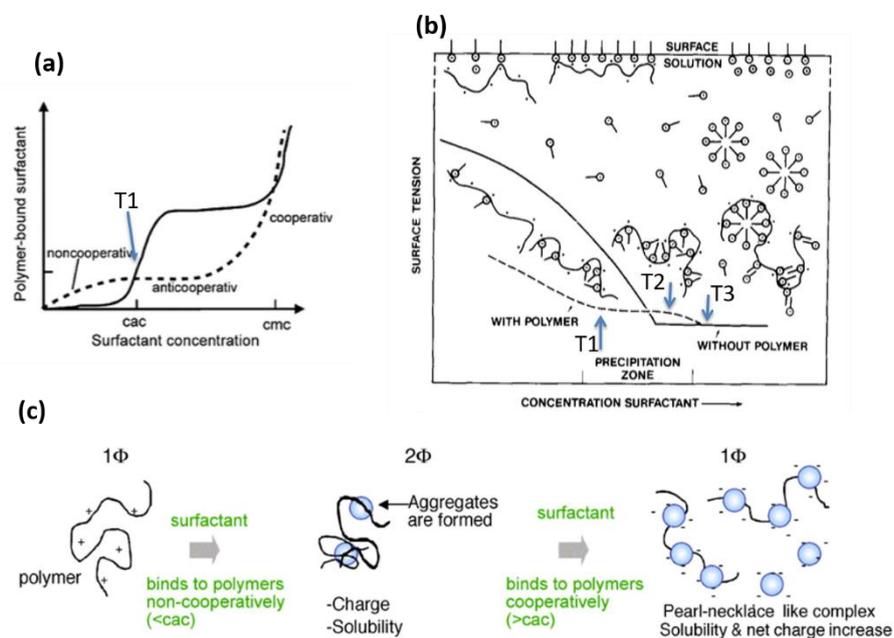


Figura 1. 15: Esquema del proceso de formación de complejos polielectrolito-tensoactivo en volumen (a) y en interfaz liquido-aire, (b). (a) representa una isoterma de binding típica y (b) una curva de tensión superficial típica. En (c) vemos un esquema de los cambios de fase que podemos encontrar en función de la concentración de tensoactivo. (a) y (c) extraídos de [237] y adaptados de: Nylander T, et al., Formación de complejos polielectrolito-tensoactivo en superficies. Adv Colloid Interface Sci 2006; 123-126: 105-23. Copyright (2006) con permiso de Elsevier. Figura 3b extraídos de [237] y adaptada de: Goddard ED., Parte II de interacción polímero-tensoactivo. Polímero y tensoactivo de carga opuesta. Coloides y superficies 1986; 19: 301–29. Copyright (1986) con permiso de Elsevier.

Como se mencionó, la *cac* se puede determinar también mediante medidas de tensión interfacial, en ese caso la *cac* se asigna al inicio de un Plateau en la isoterma de tensión superficial [166]. En la Figura 1.15b se muestra esquemáticamente una isoterma típica, donde se representa la tensión superficial de la interfaz entre la disolución y el aire en función de la concentración del tensoactivo (a concentración de polímero constante). La concentración marcada como *T1* en la figura corresponde a la *cac* mientras que la *T2* se asocia a la concentración a la cual todos los sitios sobre el polímero han sido ocupados por el tensoactivo. Por encima de esta concentración los agregados se vuelven hidrofóbicos y se inicia una separación de fases, los agregados precipitan (Figura 1.15c). En algunos sistemas, si se incrementa aún más la concentración, estos precipitados se redisuelven [159], esta concentración corresponde a la *T3* en la Figura 1.15b, y es generalmente mayor a la *cmc*. Quisiéramos llamar la atención acerca de que la formación de agregados en volumen tiene una réplica en una propiedad interfacial, como la tensión superficial. Este acople entre el volumen y la interfaz es de interés para el desarrollo de esta tesis doctoral, pues son principalmente las propiedades interfaciales las que controlan la estabilidad y características de una espuma líquida.

En relación con la estructura de los complejos, Hansson y Almgren [167–170] han mostrado que los agregados de moléculas de tensoactivos formados en presencia de un polielectrolito son similares a las micelas que se forman en disoluciones de tensoactivos puros, siendo la principal diferencia la concentración a la cual estas micelas se forman (*cac*  $\ll$  *cmc*), inducido por la presencia del polielectrolito. Estos resultados son los que dieron lugar al modelo de collar de perlas para los complejos polielectrolito-tensoactivo [171], que consiste en micelas de tensoactivo decorando las cadenas de polímeros, como un collar de perlas (Figura 1.15c). Sin embargo, hay numerosas evidencias experimentales que muestran que los complejos pueden ser compactos o suaves, monodispersos o polidispersos, tipo bastón o esféricos o con cualquier otra morfología, dependiendo de las características (estructura química) del polielectrolito y del tensoactivo [37]. Con el objetivo de comprender la influencia que ciertas características del polielectrolito, como flexibilidad de la cadena polimérica, o la densidad de cargas, son muy útiles las simulaciones en computadora [172]. A este respecto mencionamos aquí el trabajo de Goswami et al. [173] en el cual los autores estudian por dinámica molecular los efectos de la densidad de carga sobre la estructura y la dinámica de los complejos. Ellos encuentran que la estructura pasa de "collar de perlas" a agregados esféricos a medida que la densidad de carga del polielectrolito aumenta.

***La posibilidad de formular espumas estabilizadas con agentes tensioactivos capaces de responder a estímulos externos [13–17], en particular complejos polielectrolito-surfactante [38] es el objeto central de este trabajo de tesis.***



## 2. MATERIALES Y MÉTODOS



## 2.1. Materiales.

### 2.1.1 Surfactantes simples

Los surfactantes son moléculas anfífilas conformadas por segmentos hidrofílicos, la cabeza polar, afín al medio acuoso polar; y por segmentos hidrofóbicos, la cola hidrocarbonada afín a medios no polares (aceite, aire) [174]. Debido a que la cabeza polar y la cola hidrofóbica tienen afinidades muy diferentes, las moléculas de tensoactivos están en una situación energéticamente desfavorable en el seno de una disolución, sin embargo, si se adsorben en la interfaz entre el medio polar y el no polar, por ejemplo la interfaz agua-aire en una espuma, la molécula podría orientarse de tal forma de tener su parte hidrofílica hacia el agua y su parte hidrofóbica hacia el aire, disminuyendo así la energía libre del sistema mezcla. De hecho, esta distribución es tan favorable que la adsorción de los tensoactivos en las interfaces agua-aire (o agua-aceite) es espontánea (ver Figura 2.1).

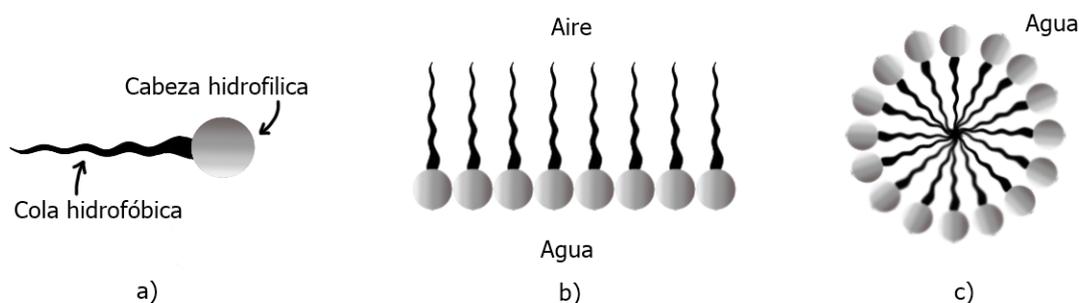


Figura 2. 1: Esquema representativo de una molécula tensoactiva; el arreglo conformado en la interfaz agua/aire; y la conformación de una micela

Cuando los tensoactivos se adsorben en la interfaz forman una monocapa que reduce la tensión superficial  $\gamma$  de la interfaz de aire-agua. Esta reducción de tensión interfacial facilita la formación de la espuma al disminuir la energía necesaria para crear las interfaces de las burbujas de aire dispersas en la matriz líquida ( $Energía = \gamma A$ , siendo  $A$  el área total creada). Cuando la interfaz se satura con una monocapa compacta de tensoactivo, y si se sigue aumentando la concentración de éste, las moléculas de surfactante se agregan en volumen para dar lugar a micelas en el seno del líquido, Figura 2.1c. Las micelas son estructuras esféricas donde las colas hidrofóbicas se agrupan al interior excluyendo las moléculas de agua y las cabezas polares se orientan hacia esta, minimizando así la energía libre del sistema. La micelización es un proceso cooperativo que ocurre a cierta concentración característica llamada concentración micelar crítica,  $cmc$ . En general, las espumas son estables solo a concentraciones mayores que la  $cmc$  cuando se usan surfactantes simples.

En este trabajo de tesis usamos dos tensoactivos, el primero de ellos es el Bromuro de Dodeciltrimetilamonio (DTAB). El DTAB es un tensoactivo catiónico de cadena simple. Su composición química es  $C_{15}H_{34}NBr$ . Su estructura puede observarse en la Figura 2.2. El peso molecular de este compuesto es de 308.30 [u.a.] y se descompone a  $245^{\circ}C$ . A temperatura ambiente su aspecto es el de un polvo cristalino blanco.

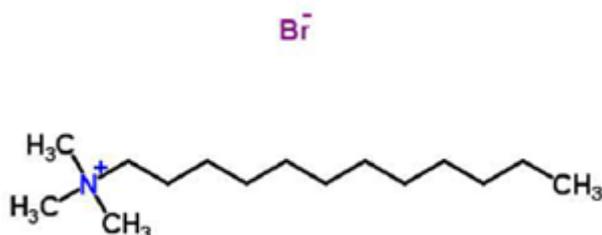


Figura 2. 2: Estructura del tensoactivo DTAB.

La *cmc* del DTAB es de 14,9 mM [95]. El DTAB es un surfactante muy estudiado, nosotros aquí lo usaremos en combinación con polielectrolitos, buscando producir un sistema responsivo para la formulación de espumas inteligentes (ver Capítulo 4).

El otro tensoactivo usado en este trabajo es el Gemini 12-2-12 (G12). Gemini (gemelos) es el nombre que recibe una familia de tensoactivos diméricos formados por dos cadenas de tensoactivos simples unidos con un puente o espaciador mediante enlaces covalentes. El puente está formado generalmente por grupos alquilo de diversa longitud  $(CH_2)_n$ , donde  $n$  está generalmente entre 2 y 4. La estructura convencional de un Gemini puede verse en la Figura 2.3. El grupo espaciador puede ser flexible o rígido, hidrófilo o hidrófobo, y generalmente conecta los dos restos tensoactivos en, o cerca de, la cabeza polar de los tensoactivos simples. La unión del grupo espaciador aumenta la hidrofobicidad del dímero del tensoactivo respecto a la de las unidades monoméricas constituyentes.

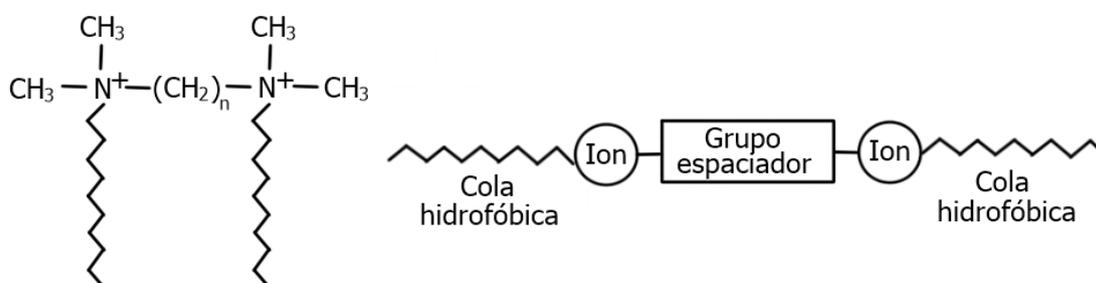
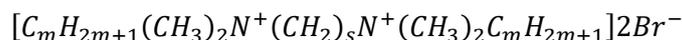


Figura 2. 3: Estructura general de los tensoactivos Gemini.

La composición química usual de estos compuestos es:



Estos tensoactivos suelen representarse como *m-s-m* y presentan dos grupos amonio idéntico conectados por un espaciador alquilo con *s* carbonos, y dos cadenas alquílicas simétricas saturadas formadas por *m* carbonos. La nomenclatura 12-2-12 en el Gémini usado aquí indica que son dos cadenas gemelas de 12 carbonos unidas por un puente de dos carbonos

Los Gemini muestran un futuro prometedor en la industria, desde su uso como detergentes, como en productos de cuidado para la piel y antibacterianos, en la formación de vesículas para la administración de fármacos y en la construcción de materiales de alta porosidad. En el caso de las espumas, su uso es interesante por dos motivos, uno es que los Gemini son tensoactivos biodegradables, y lo segundo es que, a determinadas concentraciones, sufren cambios estructurales en los agregados que forman en volumen, dando lugar a una rica variedad de comportamientos referidos a la estabilidad de las espumas que se formulan con ellos, dependiendo de su concentración, la concentración salina y la temperatura.

El G12 utilizado aquí, es un tensoactivo catiónico de dos cargas, y posee un peso molecular de 614 [g/mol]. El G12 tiene la particularidad de presentar una transición de micelas esféricas a micelas tipo gusano (worm-like micelles) tanto al variar la concentración de Gemini como por el agregado de sal (aumento de la fuerza iónica) [175]. Este cambio estructural modulable tiene un efecto notable en la estabilidad de las espumas formuladas con él y lo hacen un tensoactivo potencialmente útil en la formulación de espumas inteligentes, motivo por el cual lo elegimos para este trabajo de tesis originalmente.

### 2.1.2 Polielectrolitos

Uno de los objetivos de la tesis doctoral es formular espumas inteligentes, capaces de responder a estímulos externos tales como temperatura, pH y luz, entre otros, para que de esta manera nos permita estabilizar o desestabilizar la espuma a voluntad mediante un disparador externo. En el presente trabajo, planteamos la hipótesis de que podríamos formular espumas termo-reactivas con formulaciones conteniendo un co-polielectrolito aniónico de tipo “peine”, formado por una cadena de alginato al cual se le incorporan cadenas laterales de PNIPAAm. El PNIPAAm es un polímero termosensible, presenta una transición conformacional desde random-coil a ovillo al pasar una cierta temperatura umbral (LCST), de

alrededor de 38°C. La estructura tipo peine, con la cadena principal conteniendo grupos cargados, nos permitiría anclar el polielectrolito a la interfaz agua-aire mediante un tensioactivo de carga opuesta (DTAB), de esta forma la transición conformacional tendría un efecto en las propiedades interfaciales de forma tal de permitirnos modular la estabilidad de la espuma a voluntad.

Para la síntesis del co-polielectrolito, que se realizó en nuestro laboratorio, se usó Alginato de Sodio ( $M_w = 198, \text{ Da}$ ), un polisacárido lineal. Se adquirió un alginato de sodio de baja viscosidad de Alfa Aesar con una relación manurónica / gulurónica (M / G) estimada en 2.2 por  $^1\text{H NMR}$  según la literatura [176–178].

La poli (N-isopropilacrilamida), PNIPAAm, es un polímero sintético que presenta una temperatura de solución crítica baja (LCST), donde la cadena experimenta una transición de fase en volumen cuando se calienta. A bajas temperaturas, los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el agua y los grupos polares de PNIPAAm solubilizan el polímero. Por encima de la LCST, los enlaces de hidrógeno se rompen y se producen asociaciones hidrofóbicas entre las cadenas de polímeros, lo que da como resultado el colapso de la cadena, se produce una transición conformacional de random-coil a ovillo. El LCST para PNIPAAm de masa molar elevada es de alrededor de 32 °C, pero esta temperatura crítica de transición es una función de la masa molar y la concentración de polímero, entre otros parámetros [179–181].

El copolímero peine de alginato-g-PNIPAAm (PECop) se obtuvo mediante una reacción de acoplamiento entre los grupos carboxilo del alginato de sodio y los grupos amino presentes en los terminales de las cadenas PNIPAAm-NH<sub>2</sub>, usando 1-etil-3-(3'- (dimetilamino) propil) hidrocloreuro carbodimida (EDC) como agente de acoplamiento. El co-polielectrolito resultante es aniónico de tipo peine con cadenas laterales de PNIPAAm. El peso molecular medio del co-polímero se determinó por dispersión de luz estática dando un valor de  $M_w = 89,5 \text{ kDa}$ . Se encontró que el número de monómeros de alginato y las cargas, por molécula de copolímero, era de aproximadamente 300, dando una longitud de contorno de aproximadamente 400 nm. En la Figura 2.4 muestra el esquema de reacción para obtener el co-polielectrolito, los detalles de la síntesis se pueden ver en [178].

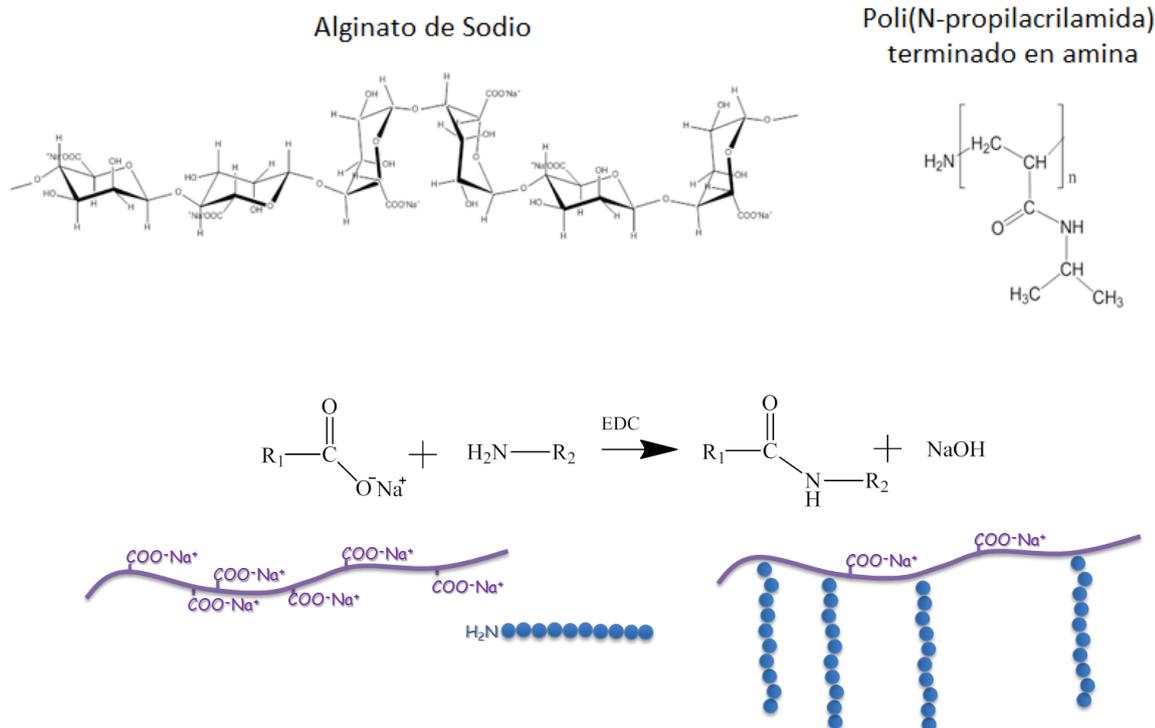


Figura 2. 4: Molécula de alginato de sodio, molécula de PNIPAAm y esquema de reacción para la obtención del co-polímero tipo peine. Los detalles de la síntesis se pueden encontrar en la referencia [178]

Con el objetivo de encontrar un sistema químico para estabilizar espumas potencialmente capaces de responder a cambios de pH, hipotetizamos que tal sistema se podría formular en base a complejos conteniendo ácido poliacrílico (PAA). El PAA es un polímero sintético, es un poliácido cuya estructura se muestra en la Figura 2.5, y que fue adquirido a Sigma-Aldrich y usado tal como se recibió. El peso molecular del PAA usado en este trabajo fue de  $5 \times 10^5$  g/mol.

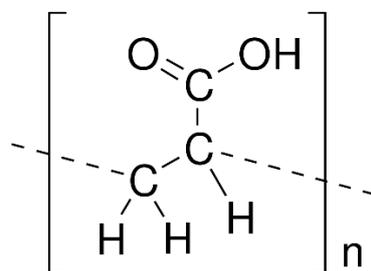


Figura 2. 5: Estructura del PAA

Veremos más adelante, en el Capítulo 5, que el complejo PAA-G12 es capaz de producir espumas responsivas a cambios de pH.

### 2.1.3 Agua

Todas las disoluciones con las que hemos trabajado son acuosas. Para su preparación se usó en todos los casos agua Milli-Q, éste, es un tipo de agua “ultra pura” o “Tipo 1”. El sistema de purificación es por osmosis inversa con sucesivos pasos de filtración y deionización para obtener una pureza elevada. Su resistividad (el parámetro usado para caracterizar pureza) es de  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Además, esta agua es dispensada a través de filtros de  $0.22 \mu\text{m}$ , eliminando la presencia de partículas o polvo.

### 2.1.4 Protocolos y procedimientos de preparación de complejos Polímero/tensioactivo

Los complejos formados por polielectrolitos y tensioactivos de cargas opuestas suelen estar atrapados en estado metaestables, fuera del equilibrio termodinámico. Por tal motivo, las características y propiedades de dichos complejos pueden depender de la historia previa, en particular de los protocolos de preparación y mezcla [34,153–156]. De ahí la necesidad de fijar y establecer estos protocolos a fin de obtener resultados reproducibles.

En el caso de los complejos PECop/DTAB, se utilizaron dos protocolos diferentes de preparación de muestras. Para las medidas de tensión superficial (ver más adelante), se empleó un proceso de concentración. Primero, se midió la tensión superficial de una solución acuosa PECop a concentración de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , sin DTAB. Posteriormente, se añadieron cantidades adecuadas del copolímero, DTAB y agua (Milli-Q) a la solución anterior con el fin de aumentar la concentración de tensioactivo ( $c_s$ ) manteniendo la concentración de polímero ( $c_p$ ) constante, hasta que se alcanzó la concentración objetivo. Este es el procedimiento usado para las medidas de tensión superficial ( $\gamma$ ) para todo el rango de concentración de DTAB.

Para las mediciones de dispersión de luz dinámica (DLS, ver más adelante) todas las muestras se obtuvieron agregando volúmenes iguales de la solución DTAB con el doble de la concentración final deseada a  $800 \text{ mg L}^{-1}$  de la solución PECop. Se dejó que las soluciones alcanzaran el equilibrio durante 24 h antes de la medición. Se repitieron algunos experimentos de DLS con muestras preparadas siguiendo el primer protocolo de preparación (por concentración) y no encontramos diferencias significativas en los resultados correspondientes.

Para los complejos del sistema PAA-G12 se prepararon mezclando una solución madre de  $50 \text{ mg ml}^{-1}$  de PAA ( $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) hasta una concentración final de  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en una solución de tensioactivo a diferentes concentraciones a saber  $0,001 \text{ mM}$ ;  $0,04 \text{ mM}$ ;  $0,1 \text{ mM}$  y  $0,5 \text{ mM}$ . En todas las muestras se fijó la concentración de polímero y se utilizó

siempre la misma,  $1 \text{ mg ml}^{-1}$ . Todas las muestras se prepararon a temperatura ambiente. La respuesta a cambios de pH de los complejos PAA/G12 se estudió agregando diferentes cantidades de HCl 2 M (o NaOH 4 M) a la disolución. Las mezclas de PAA-G12 se prepararon siguiendo siempre el mismo orden: primero se colocaba el agua mili Q, luego el tensoactivo Gemini, y por último el PAA.

## 2.2. Técnicas experimentales

En el estudio de la física de espumas es necesario la caracterización multiescala, es decir, necesitamos correlacionar propiedades a la escala microscópica de los films líquidos (~50 nm) con aquellas de burbujas (100  $\mu\text{m}$  a 4 mm) y espumas macroscópicas (20-100 cm). Hay dos grupos de técnicas de caracterización utilizadas en esta tesis, (1) caracterización fisicoquímica tanto de los complejos y sistemas en volumen como de las interfaces líquidas y (2) técnicas para el estudio de la dinámica de espumas. Este último grupo implica el desarrollo de técnicas ad-hoc pues no existen equipos o técnicas comerciales para ello. A continuación, se describen todas estas técnicas.

### 2.2.1 Caracterización Fisicoquímica

#### *Tensión superficial de equilibrio.*

En este trabajo la tensión superficial de equilibrio se midió utilizando uno de los métodos más simples, el método de la Placa de Wilhelmy [174]. Este método consiste en sumergir una placa fina, generalmente de vidrio, papel de filtro o platino, en el líquido y medir la fuerza vertical ejercida sobre la placa, Figura 2.6. La fuerza total sobre la placa está dada por<sup>11</sup>:

$$F = F_{lam} + \gamma L \quad (2.1)$$

Donde  $F_{lam}$  es el peso de la placa y  $L$  es el perímetro de la placa. Conociendo el peso en aire de la placa, su perímetro y midiendo la fuerza total, uno puede obtener la tensión interfacial. El único problema práctico es el referido a la medición del ángulo de contacto. La ecuación (2. 1) es válida solo si el ángulo de contacto entre el líquido y la placa es de  $0^\circ$ , sino lo es, es necesario calcular la componente vertical de la fuerza debida a la tensión interfacial.

---

<sup>11</sup> Despreciando el empuje (Arquimedes) del líquido sobre la placa.

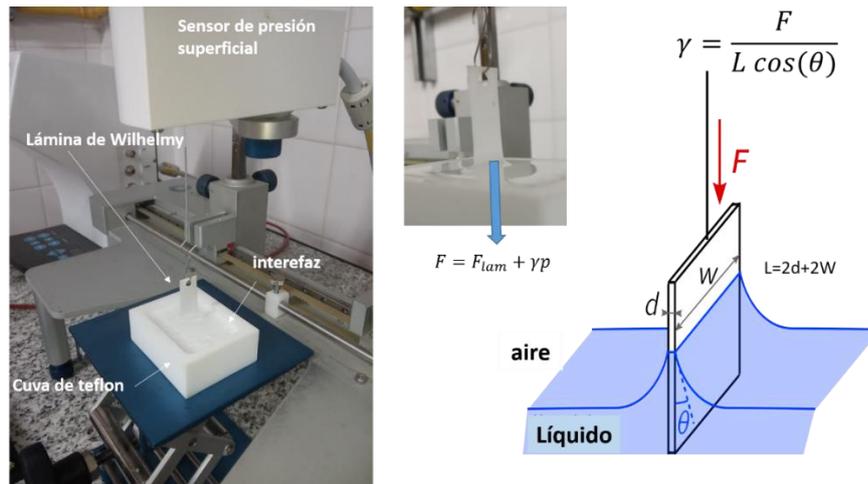


Figura 2. 6: Esquema y foto de la técnica de lámina (o placa) de Wilhelmy para medir tensión superficial de equilibrio

En ese caso tenemos,

$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos(\theta)} \quad (2. 2)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de contacto del líquido sobre la placa. Una forma de asegurar que el ángulo de contacto sea efectivamente igual a cero es usar como placa una tira de papel de filtro.

Para realizar las medidas usamos el sensor de presión superficial de una balanza de Langmuir KSV-NIMA Medium (ver Figura 2.6). El sensor es básicamente uno de fuerza capaz de medir fuerzas muy pequeñas (nN). El equipo es capaz de medir tensión superficial en el rango de 0 a 100 mN/m con una precisión de 0,04 mN/m.

La celda de medición, así como la balanza de Langmuir cuentan con un sistema de recirculación que permite controlar temperatura por recirculación de fluido refrigerante mediante un baño de agua circulante externo (Lauda Alpha RA8).

*Tensión Superficial: Método de la máxima presión de burbuja (MBP).*

Este método se basa en la ecuación de Young-Laplace para la diferencia de presiones a dos lados de una interfaz, que aquí repetimos,

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2\gamma}{r} \quad (2. 3)$$

Midiendo la presión diferencial entre el exterior y el interior,  $\Delta P$ , de una burbuja esférica, y conociendo el radio de curvatura,  $r$ , se puede obtener la tensión superficial,  $\gamma$ . El método

consiste en inyectar un gas dentro del líquido en cuestión a través de un tubo capilar de radio interno conocido ( $r$ ), tal y como se esquematiza en la Figura 2.7 [174].

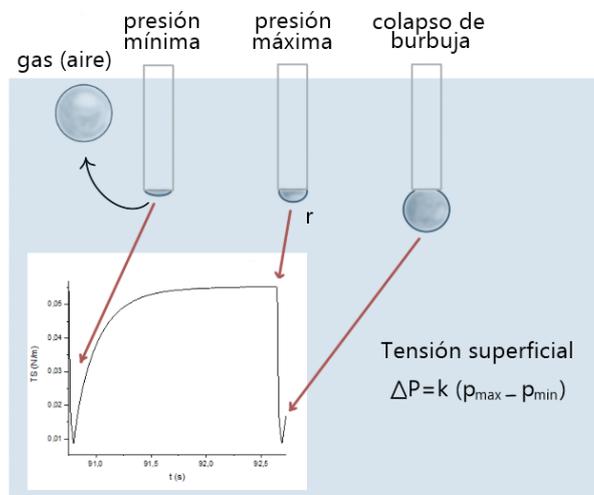


Figura 2. 7: Esquema representativo de los fundamentos del método de máxima presión de burbuja

Las formas que asume la burbuja durante su crecimiento son tales que, si bien siempre es una sección de una esfera, su radio pasa por un mínimo cuando su forma es hemisférica, con un radio de curvatura coincidiendo con el radio interno del capilar,  $r$ . Si el radio es mínimo en ese momento, entonces, por la ecuación de Young-Laplace, la presión será máxima. De ahí el nombre de Máxima presión de burbuja para esta técnica. Así, midiendo la presión interna en función del tiempo, y tomando el valor máximo (ver Figura 2.7), conociendo el valor del radio del capilar, se obtiene muy fácilmente la tensión interfacial,  $\gamma(t) = \frac{\Delta P_{max} r}{2}$ . Nótese que hemos puesto la tensión superficial como función del tiempo,  $t$ . La técnica de Máxima presión de burbuja permite el estudio de la dinámica de adsorción de un tensoactivo. Al variar la velocidad de formación de la burbuja, mediante la variación del caudal de gas de inyección, podemos variar el tiempo de adsorción y medir la llamada tensión superficial dinámica, que no es otra cosa que la variación de  $\gamma$  con el tiempo de adsorción (ver Sección 1.2.3), a medida que el tensoactivo migra a la interfaz.

El dispositivo MBP utilizado en esta tesis fue desarrollado y construido en nuestro grupo de investigación. En la Figura 2.8 se ve el esquema del equipo junto con una foto del mismo. Este consta de una bomba peristáltica que presuriza un depósito de aire de  $1 \text{ dm}^3$ , que está a su vez conectado a una válvula aguja automática operada eléctricamente (Aalborg PSV1S-VA con su módulo de controlador PSV-D, Orangeburg, NY, EE. UU.). Esta válvula controla el flujo de aire a una punta de micropipeta (Sartorius Optifit 791000, Buenos Aires, Argentina) que actúa como capilar y que se coloca 5 mm por debajo de la superficie de la solución a medir, también de forma automática y controlado por software. La diferencia de presión dentro y fuera de la burbuja se mide mediante un transductor de presión diferencial (Cole-Palmer

GY-98073-08, Vernon Hills, IL, EE. UU.) que transmite, mediante USB, a una PC por medio de una placa de microcontrolador Teensy 3.2. La placa Teensy también controla la presión del depósito de aire, cuya presión se mide con otro transductor de presión (Ashcroft G2-7-M02-15-G2-30G, Stanford, CT, EE.UU.), que retroalimenta el sistema que controla el encendido y apagado de la bomba peristáltica, así como la apertura de la válvula de aguja.

La punta de micropipeta forma un ángulo de  $30^\circ$  con respecto a la interfaz de forma de facilitar el desprendimiento de las burbujas, y es desechada después de cada medición. Cada punta se calibra con agua pura antes de la medición, esto se logra midiendo la diferencia de presiones en función de la profundidad por medio de la utilización de un motor paso a paso.

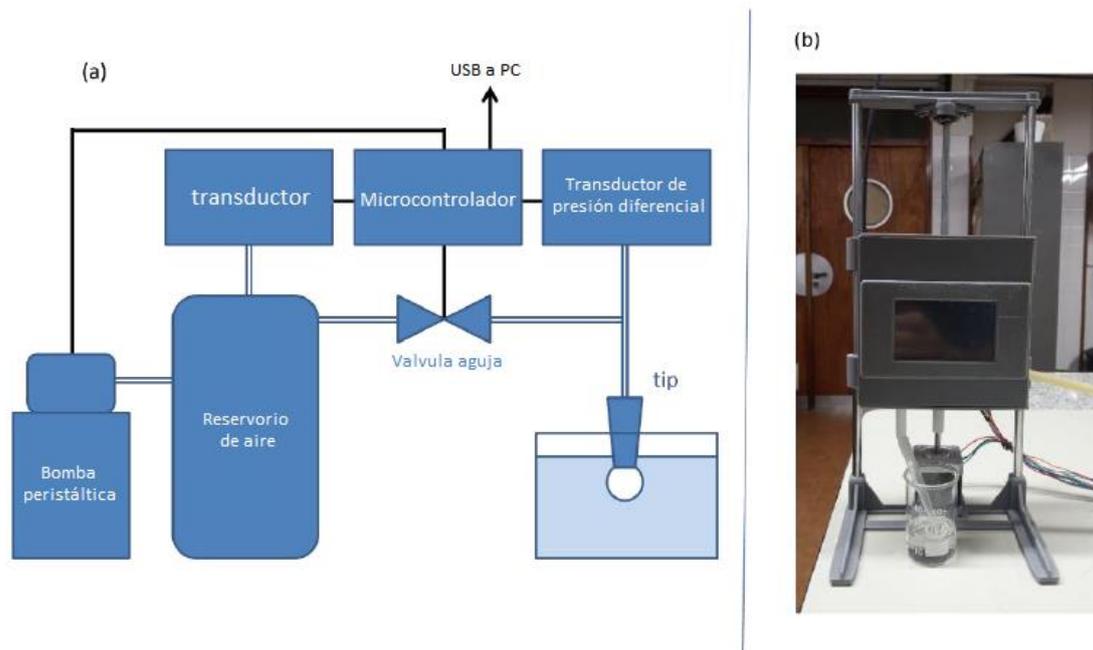


Figura 2. 8: (a) Esquema del aparato de máxima presión de burbuja. (b) Imagen del dispositivo que muestra la punta y el motor paso a paso

*Tensión Superficial: Método de gota pendiente.*

La técnica de gota pendiente [182,183] se basa en la determinación del perfil de una gota colgando de la punta de un capilar (o también de una burbuja, en geometría invertida). La forma de dicho perfil es consecuencia de un balance entre gravedad y tensión interfacial. La forma de la gota al equilibrio obedece, otra vez, la ecuación de Young-Laplace,

$$\gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \Delta P = \Delta P_0 - \Delta \rho g z \quad (2.4)$$

Donde, como antes,  $r_1$ ,  $r_2$  son los radios principales de curvatura;  $\Delta P = P_{in} - P_{out}$ , es la diferencia de presión a través de la interfaz de la gota o burbuja;  $\Delta \rho$  es la diferencia de densidades entre la gota y el medio continuo (aire o líquido). La diferencia de presión se puede escribir en términos de una presión de referencia,  $\Delta P_0$  a  $z=0$  y una presión hidrostática,  $\Delta \rho g z$  (ver Figura 2.9). Teniendo en cuenta que la gota suspendida es axisimétrica, la ecuación de Young-Laplace se puede escribir en coordenadas cilíndricas  $r$ ,  $z$  y el ángulo tangente  $\varphi$ . Lo que se obtiene es un conjunto acoplado de ecuaciones diferenciales adimensionales en términos de la longitud de arco  $s$ , medido desde el ápex de la gota (ver Figura 2.9),

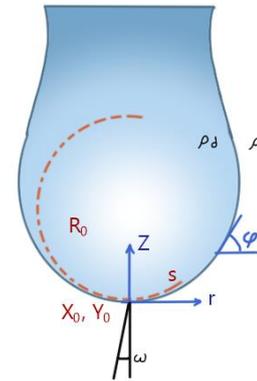


Figura 2.9: Definición de variables para el análisis de gota pendiente.

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{d\bar{s}} &= 2 - Bo\bar{z} - \frac{\sin\varphi}{\bar{r}} \\ \frac{d\bar{r}}{d\bar{s}} &= \cos\varphi \\ \frac{d\bar{z}}{d\bar{s}} &= \sin\varphi \end{aligned} \quad (2.5)$$

Donde las barras indican cantidades adimensionales escaladas por  $R_0$ , el radio de curvatura del ápex de la gota (ver Figura 2.9). Estas ecuaciones solo pueden resolverse numéricamente, excepto para el caso de una esfera (en ese caso, la solución es irrelevante para la técnica pues daría una tensión interfacial infinita).  $Bo$  es el número de Bond definido como,

$$Bo = \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\gamma} \quad (2.6)$$

El número de Bond,  $Bo$ , representa la relación entre fuerza gravitatoria y de tensión interfacial. Las condiciones de contorno asociadas son  $\bar{r} = 0$ ;  $\bar{z} = 0$ ;  $\varphi = 0$  a  $\bar{s} = 0$ .

Experimentalmente, el perfil de la gota, una vez formada, se sigue mediante una cámara CCD rápida (100 cuadros por segundo) y las imágenes se guardan para análisis. Cada imagen se ajusta mediante la ecuación diferencial previa, de la cual se obtiene el número de Bond (ec. 2.6) en función del tiempo, y de allí la tensión interfacial en función del tiempo,  $\gamma(t)$ .

El tensiómetro de gota pendiente se diseñó y construyó en nuestro grupo de investigación, ver Figura 2.10. Este consta de una cámara CCD Basler acA1300-30um con lente telecéntrico, modelo 0.50X TL de Edmund Optics, con un sistema de iluminación por led verde. Las gotas se forman al final de una punta Optifit de 10  $\mu$ l de Sartorius. Todos los elementos fueron montados sobre un banco óptico. Para calcular la tensión superficial se utilizó el complemento ImageJ desarrollado por Daerr [184].

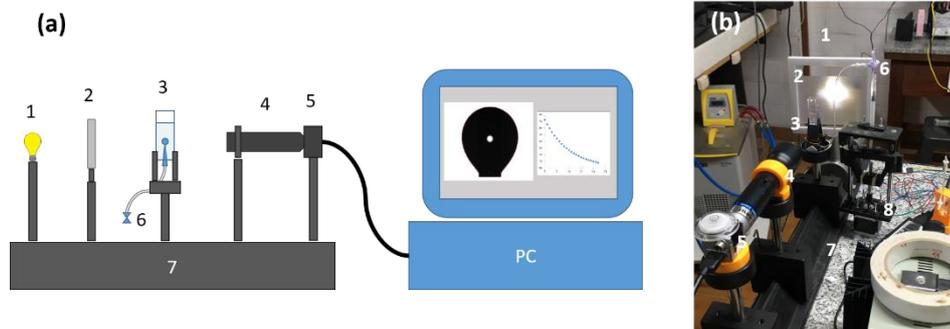


Figura 2. 10: Configuración del tensiómetro de gota pendiente. (a) esquema del dispositivo; (b) foto del mismo dispositivo. (1) fuente de luz (2) difusor de luz (3) celda de medición (4) lente telecéntrica (5) cámara CCD (6) válvula (7) banco óptico. (8) Sistema automatizado de bomba de jeringa

*Reología Interfacial: Oscilación de barreras en Balanza de Langmuir.*

La viscosidad y elasticidad superficiales se midieron utilizando un Balanza de Langmuir (KSV-NIMA médium) mediante oscilación de barreras. En la Figura 2.11 se esquematiza la técnica experimental.

La interfaz es sometida a una perturbación sinusoidal de área mediante barreras de teflón y se mide la respuesta en tensión interfacial (o presión superficial) en tiempo real mediante la técnica de lámina de Wilhelmy. De la amplitud y el desfase entre la perturbación y la respuesta se infieren los valores de elasticidad y viscosidad (compresión) interfaciales.

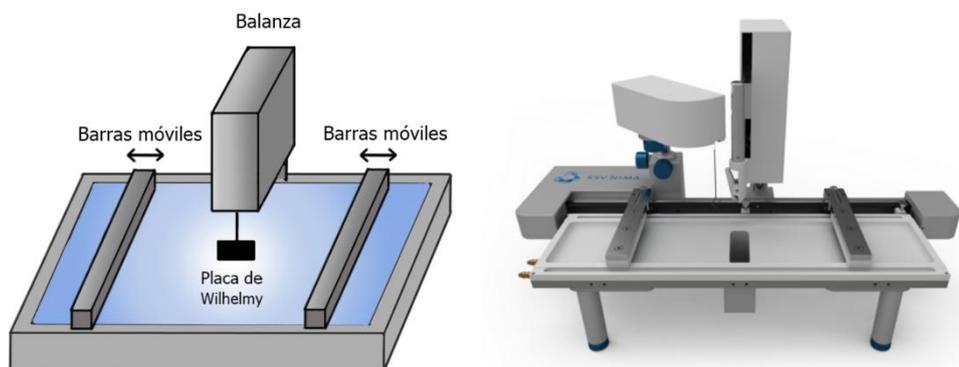


Figura 2. 11: Balanza de Langmuir. Medición de la viscosidad y elasticidad superficiales mediante oscilación de barreras

A las barreras de la balanza de Langmuir se les impone un movimiento sinusoidal a una frecuencia constante,  $\omega$ ,

$$u(t) = \frac{u_0}{2} [1 + \cos(\omega t)] \quad (2.7)$$

Donde  $u_0$  es la amplitud de la deformación, siendo  $u(t)$  la deformación de área impuesta,

$$u(t) = \frac{A_0 - A(t)}{A_0} \quad (2.8)$$

Donde  $A_0$  es el área inicial.

El cambio de área lleva implícito una modificación de la concentración superficial de la monocapa de tensoactivo (o lo que haya en la interfaz, un complejo polímero-tensoactivo, por ejemplo). Esto induce una respuesta que se traduce en un cambio en la presión superficial en cada ciclo de deformación, así, en cada instante de tiempo, la presión superficial puede expresarse como,

$$\Pi(t) = \Pi_0 + \frac{\sigma_0}{2} [1 + \sin(\omega t + \phi_\sigma)] \quad (2.9)$$

Siendo  $\Pi(t)$  la evolución temporal de la presión superficial,  $\Pi_0$  la presión superficial de equilibrio (inicial),  $\sigma_0$  el doble de la amplitud de respuesta (en unidades de presión superficial) y  $\phi_\sigma$  el desfase de la respuesta respecto a la deformación impuesta. En la Figura 2.12 se ve una curva típica de la perturbación de área impuesta y su correspondiente respuesta en presión superficial.

Si el material es viscoelástico, existirá cierto retardo entre la acción externa y la respuesta debido a las fricciones viscosas. En tal caso, el módulo complejo  $E^*$  tendrá una parte imaginaria no nula, correspondiente a la respuesta viscosa ( $E^* = E' + iE''$ ).

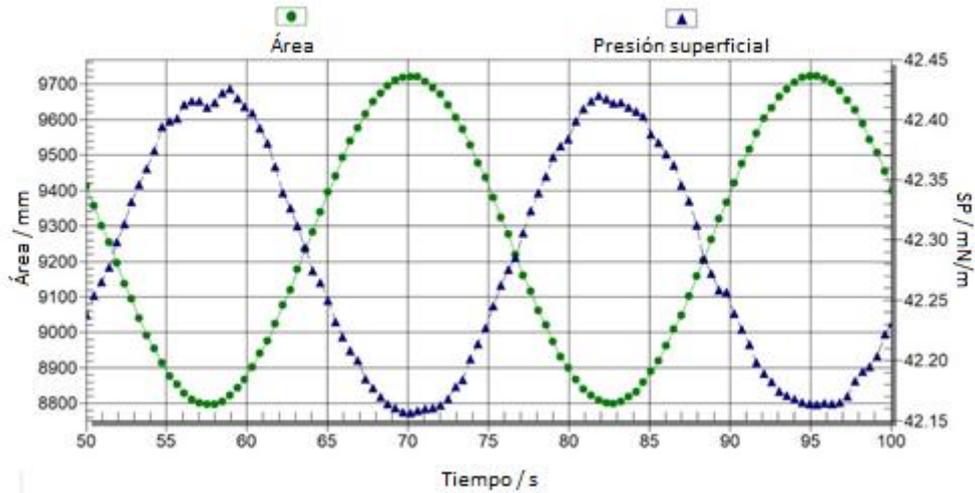


Figura 2. 12: Ejemplo de experimento de oscilación de barreras. Se ve la perturbación impuesta a la interfaz,  $A(t)$ , y la correspondiente respuesta en Presión superficial,  $SP(t)$ .

A partir de los valores de las amplitudes y del desfase de las ondas se puede obtener el módulo complejo,  $|E^*|$ , y los módulos elástico  $E'$ , y viscoso,  $E''$ , según las siguientes ecuaciones,

$$|E^*| = \frac{\sigma_0}{u_0}$$

$$E' = |E^*| \cos \phi_\sigma \quad (2. 10)$$

$$E'' = \frac{1}{\omega} |E^*| \sin \phi_\sigma$$

Es importante hacer notar aquí que, en la geometría del experimento de barreras en balanza de Langmuir hay una componente de cizalla pues la compresión es uniaxial. En general la elasticidad y viscosidades superficiales de corte son despreciables frente a las de compresión, para surfactantes simples. No así para sistemas complejos conteniendo polímeros o partículas sólidas. Es por esto que se popularizó el nombre de *reología dilacional* de superficie, en lugar de compresional, esto implica que puede estar presente alguna componente de corte.

#### *Reología Interfacial: Compresión súbita en Balanza de Langmuir*

Otra forma de obtener los parámetros de elasticidad y viscosidad es mediante el método de compresión súbita, el cual consiste, como su nombre lo indica, en generar una compresión rápida de la interfaz y seguir la respuesta temporal en presión superficial. Esta respuesta contiene la información sobre los módulos elástico y viscoso dilacional en todo el rango de

tiempos (frecuencias) de la respuesta. Asumiendo una perturbación instantánea, la relajación de la tensión superficial se puede expresar como la suma de todos los procesos de relajación involucrados [185],

$$\gamma(t) = \sum_n \gamma_n e^{-t/\tau_n} \quad (2.11)$$

Donde  $\gamma_n$  y  $\tau_n$  son la tensión superficial de equilibrio y el tiempo de relajación característico de cada proceso respectivamente. El espectro de relajación  $H(\ln\tau)$  se relaciona con la relajación de la presión superficial (recuérdese,  $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ ) mediante,

$$\frac{\Delta\Pi}{\Pi_0}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln\tau) e^{-t/\tau} d\ln\tau \quad (2.12)$$

Y puede obtenerse mediante la transformada inversa de Laplace usando el algoritmo de CONTIN [186,187]. De ahí se puede obtener los módulos de almacenamiento y pérdida,

$$E'(\omega) = \frac{1}{\theta} \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln\tau$$

$$E''(\omega) = \omega k = \frac{1}{\theta} \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln\tau \quad (2.13)$$

En la Figura 2.13 se muestra un ejemplo de curva de relajación de presión superficial luego de una compresión súbita, conjuntamente con los resultados del análisis de CONTIN para los módulos elástico y viscoso con las ecs. 2.13. Aprovechamos para hacer notar la similitud de las formas de los módulos elástico y viscoso experimentales de la Figura 2.13b con los correspondientes al modelo de Levich-Lucassen de la Figura 1.7.

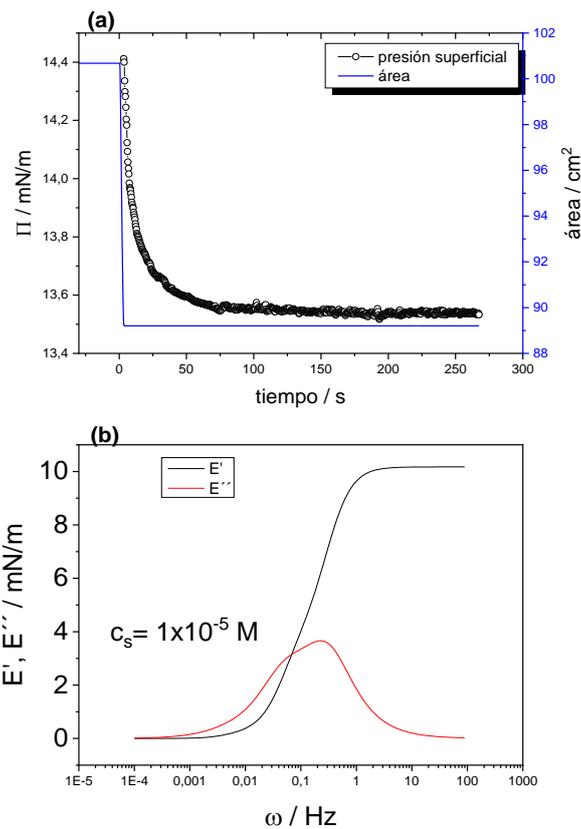


Figura 2. 13: Resultados típicos de reología interfacial por compresión súbita de barreras en Balanza de Langmuir. (a) Compresión de área y respuesta de relajación en la presión superficial; (b) Módulos elástico y viscoso obtenido a partir de la relajación en (a) mediante CONTIN. La compresión se hizo a una velocidad de 200 cm/min con una amplitud del 10% respecto del área total

### Reflectometría de rayos X (XRR):

La reflectometría de rayos-X, que vamos a describir a continuación, es una técnica que permite determinar el espesor, el perfil de densidad electrónica (perpendicular a la interfaz) y la rugosidad de films delgados, incluyendo monocapas de tensoactivos adsorbidas en interfaces líquidas. Cuando la radiación electromagnética incide en una superficie separando dos medios de índice de refracción distintos, parte de esa radiación se transmite a través de la interfaz, parte se refleja especularmente y otra se refleja de forma difusa (ver Figura 2.14).

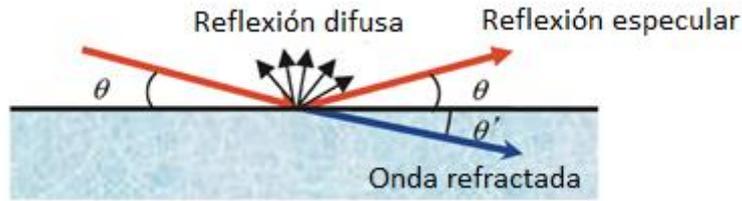


Figura 2. 14: Esquema general para radiación electromagnética incidiendo sobre una interfaz. XRR analiza la radiación reflejada especularmente en función del ángulo de incidencia inicial. De este análisis se obtiene el perfil de densidad electrónica perpendicular a la interfaz, el espesor del film y su rugosidad

En XRR la parte que nos interesa es la reflexión especular. Como para los rayos-X el índice de refracción del material es ligeramente inferior a 1, en incidencia rasante sobre una superficie idealmente plana de un material, existirá un ángulo crítico,  $\theta_c$ , por debajo del cual la reflexión será total (sin refracción, la radiación no penetra el material). A medida que el ángulo de incidencia  $\theta$  aumenta, la radiación penetra más en el material, y la intensidad reflejada disminuye continuamente, la relación de intensidad reflejada especularmente respecto a la incidente disminuye como la cuarta potencia del ángulo,  $R = \frac{I}{I_0} \sim \theta^{-4}$ , véase Figura 2.15a.

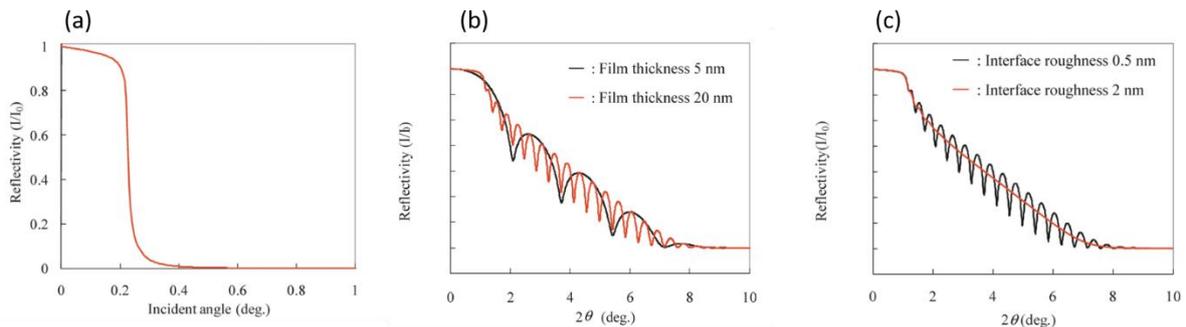


Figura 2. 15: (a) Reflectividad en una superficie idealmente plana (Si); (b) Superficie de silicio con una capa de Au depositada, en un caso de espesor 5 nm y en otro de 20 nm. Las oscilaciones son las llamadas franjas de Kiessing; (c) Efecto de la rugosidad en las curvas de reflectividad

Ahora, si sobre un sustrato ideal plano se deposita una capa uniforme de otro material, con índice de refracción distinto, o lo que es lo mismo, con una densidad electrónica distinta, la intensidad reflejada especularmente será la suma de las dispersiones electrónicas individuales, de ambos materiales. La reflexión de ambos materiales puede interferir para dar lugar a oscilaciones en la intensidad reflejada. Estas oscilaciones son las llamadas franjas de Kiessing [188], quien las observó por primera vez en 1931. En la Figura 2.15b se observa la curva de reflectividad para una superficie de Si cubierta con una capa de oro de dos espesores distintos, 5 y 20 nm. Nótese el cambio en la “frecuencia” de las oscilaciones con el espesor, cuanto mayor es este, menor es el espaciamiento entre franjas de Kiessing. La amplitud en intensidad de estas oscilaciones depende de la densidad electrónica del material,

y finalmente, en la Figura 2.15c, se observa el efecto de la rugosidad<sup>12</sup> de la superficie. Nótese el efecto de “borroneo” en la curva de reflectividad. De la descripción previa, se desprende cómo XRR permite obtener el espesor, el perfil de densidad electrónica y la rugosidad de films delgados. En la Figura 2.16 se resumen las características de las curvas típicas de reflectividad y la información que se obtiene de ellas

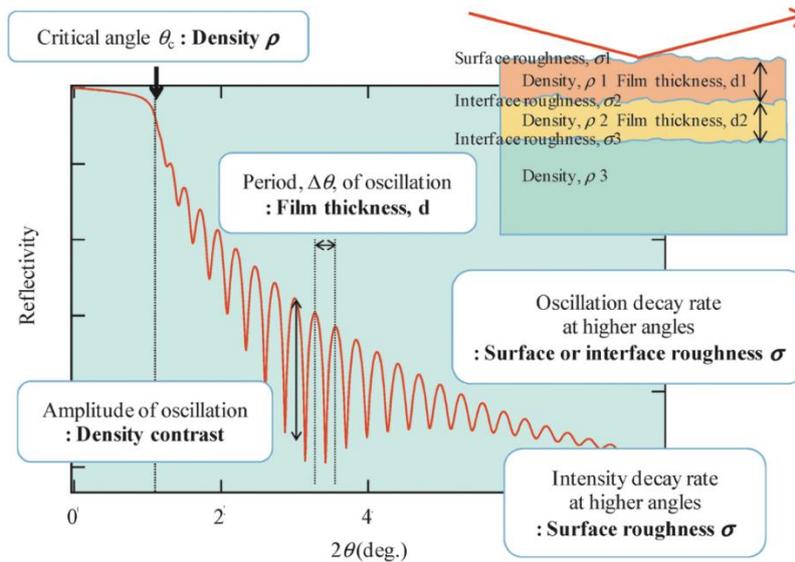


Figura 2. 16: Información sobre la estructura de films delgados en las curvas de Reflectividad de Rayos-X

El índice de refracción,  $n$ , del material a los rayos-X viene dado por,  $n = 1 - \delta - i\beta$ . El parámetro  $\delta$  depende de la longitud de onda de los rayos-X, y es función de la densidad y composición del material. El parámetro  $\beta$  está relacionado con la absorción de rayos-X por el material. El valor del ángulo crítico de reflexión total,  $\theta_c$  depende de  $\delta$ , es decir de la densidad del material,  $\rho$ , así como del número atómico de los elementos constitutivos del material [189].

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (2. 14)$$

El valor de ángulo crítico nos da información sobre la densidad del film.

Como la reflectividad,  $R$ , ocurre en todas las interfaces,  $j$ , en general, una multicapa en un sustrato,  $R$  puede ser calculado teóricamente, en función de  $\theta$ , con una función recurrente [190],

<sup>12</sup> La noción de rugosidad incluye el hecho de una variación continua de la densidad electrónica en la interfaz entre distintos materiales, cuando la interfaz que los separa no es perfectamente plana y definida, sino que hay interpenetración entre capas.

$$R_{j,j+1} = \frac{R_{j+1,j+2} + F_{j,j+1}}{R_{j+1,j+2} \times F_{j,j+1} + 1} a_j^4 \quad (2.15)$$

Con,

$$F_{j,j+1} = \frac{g_j - g_{j+1}}{g_j + g_{j+1}} \exp\left(\frac{-8\pi^2 g_j g_{j+1} \sigma_{j+1}^2}{\lambda^2}\right)$$

$$a_j = \exp\left(\frac{-i\pi g_j d_j}{\lambda}\right) \quad (2.16)$$

$$g_j = \sqrt{n_i^2 - \cos^2 \theta}$$

Aquí la capa  $j=1$  es la que corresponde a la fase gas, cada capa en la multicapa es numerada a partir de  $j=2$ . El sustrato es la capa  $j=N+1$ , donde  $N$  es número total de capas. El coeficiente de reflexión entre las capas  $j$  y  $j+1$ , es  $R_{j,j+1}$ , que se calcula de forma recurrente comenzando en el sustrato y subiendo hasta la interfaz entre el film y el aire. La última en calcularse es la reflectividad  $I/I_0=R_{1,2}$ . En las ecuaciones previas,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X,  $d_j$  el espesor de la capa  $j$ ,  $a_j$  el factor de amplitud,  $F_{j,k}$  son los coeficientes de Fresnel para reflexión. La resolución iterativa de estas ecuaciones se hace utilizando softwares específicos a tal fin. En esta tesis usaremos StochFit [191], que además de permitir el ajuste con modelos de capas, como el descrito, también permite el ajuste modelo-independiente mediante transformadas inversas de Laplace.

Respecto a los experimentos, las mediciones de reflectometría de rayos X se realizaron en un equipo Emyrean III (Malvern-Panalytical) de la Universidad Nacional del Sur. El instrumento utiliza un tubo de rayos X de cobre sellado, como fuente de rayos X ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) en combinación con un espejo focalizante de rayos X (colimación de línea. ranura de 1/32 de Molibdeno). El dispositivo está equipado con un detector PIXcel3D utilizado en modo 0D con solo 3 canales activos (longitud de área activa de 0,165) y equipado con un colimador de placa paralela (PPC). El ángulo omega-2theta ( $\omega - 2\theta$ ) se varió entre  $0,1^\circ$  y  $8^\circ$  con un tamaño de paso de  $0,0016^\circ$  y un tiempo de medición de 1,5 s / paso, siendo el rango del vector de onda explorado,  $q$  de aproximadamente  $0,004 < q < 0,57 \text{ \AA}^{-1}$ . Recuérdese que el vector de onda se define como,  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ . El experimento fue adaptado para realizar mediciones en interfaces líquidas, para tal fin, se diseñaron y construyeron cubetas de Teflón de tal manera que, al colocarse el líquido, la interfaz sobrepasara la superficie de la cubeta por aproximadamente 1 mm, ver Figura 2.17a y b. La cubeta con la muestra es colocada en una

platina automatizada z-phi-chi que permite localizar con precisión la interface líquida y alinear la óptica por una serie de aproximaciones iterativas.

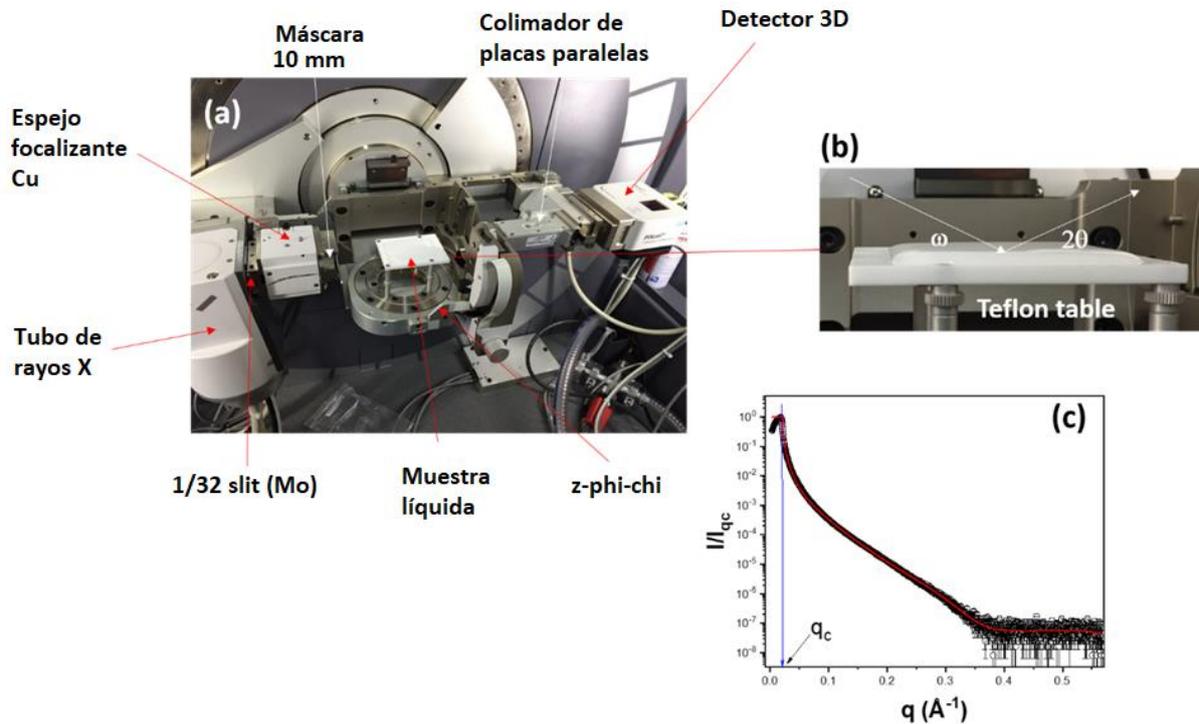


Figura 2. 17: Detalle del equipo usado en los experimentos de reflectividad de rayos-X. (a) Foto de la configuración completa del equipo; (b) Detalle de la curva de Teflon para las medidas de XRR en interfaz líquida; (C) Curva típica de reflectividad en líquidos, mostrándose la posición del vector de onda crítico

### Dispersión de luz Dinámica.

La Dispersión Dinámica de Luz (Dynamic Light Scattering, DLS), también llamada Espectroscopia de correlación de fotones, es una técnica ampliamente usada en la caracterización de suspensiones coloidales [192]. La técnica se basa en la correlación temporal de las fluctuaciones de intensidad de luz dispersada por la suspensión coloidal. Las partículas coloidales suspendidas en un líquido poseen un movimiento aleatorio debido a fluctuaciones térmicas de densidad, este es lo comúnmente denominado movimiento Browniano. Como los centros de dispersión, las partículas coloidales, se mueven una respecto de las otras, la intensidad dispersada, con sus patrones de interferencia, también fluctúan. Si se comparan dos señales de intensidad de luz dispersada,  $I(t)$  y  $I(t+\tau)$ , para diferencias de tiempo  $\tau$  muy pequeñas, respecto del tiempo de difusión de las partículas coloidales en el medio, ambas señales serán muy parecidas y por tanto,  $\langle I(t) I(t+\tau) \rangle \sim \langle I(t)^2 \rangle$ , o, si normalizamos,

$$G(q, \tau) = \frac{\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t)^2 \rangle} \approx 1 \quad (2.17)$$

Donde los  $\langle \rangle$  indican promedio temporal y  $q$  es el vector de onda que, en light scattering, se define, por razones históricas, ligeramente diferente que en XRR (u otra técnica de rayos-X en general),  $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ , siendo  $n$  el índice de refracción del medio.  $G(q, \tau)$  es la función de autocorrelación de intensidades.

Ahora, a medida que  $\tau$  se hace mayor, las partículas coloidales se mueven unas respecto de las otras y su configuración espacial se vuelve cada vez más y más diferente respecto a la original a tiempo  $t$ , y por tanto el producto  $\langle I(t) I(t+\tau) \rangle$  se aleja progresivamente del valor de  $\langle I(t)^2 \rangle$ , es decir la función de correlación  $G(q, \tau)$  (ec. 2.17) disminuye desde 1, correlación perfecta, a cero, completamente descorrelacionado. La velocidad con la cual  $G(q, \tau)$  decae está directamente relacionada con la velocidad con la cual se mueven las partículas coloidales, es decir, con el coeficiente de difusión. Todo lo explicado en el párrafo previo se esquematiza en la Figura 2.18.

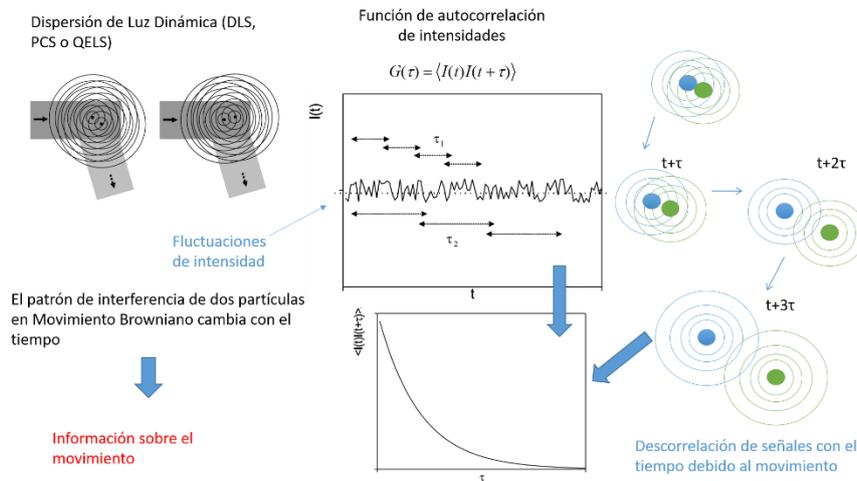


Figura 2. 18: Esquema sobre los fundamentos de la técnica de espectroscopia de correlación de fotones o Light Scattering (DLS)

Para una dispersión coloidal monodispersa, la función de autocorrelación es una exponencial decreciente con  $\tau$ ,

$$G(q, \tau) = \exp(-D_s q^2 \tau) \quad (2.18)$$

Aquí  $D_s$  es el coeficiente de difusión de las partículas en el medio dispersante. En DLS lo que medimos es la función de autocorrelación de intensidades, ec. 2.17 (2.18), de la cual

podemos obtener  $D_s$ , usando la ecuación de Stokes-Einstein, obtenemos el Radio Hidrodinámico  $R_H$ ,

$$D_s = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (2.19)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad del solvente,  $T$  la temperatura y  $k_B$  la Constante de Boltzmann. Nótese que, aunque usualmente se habla de tamaño de partícula coloidal obtenido por DLS, en realidad  $R_H$  (o el diámetro  $D_H$ ) es *el tamaño que tendría una esfera con el mismo coeficiente de difusión que nuestro coloide*, lo cual significa que  $R_H$  es igual al tamaño solo si la partícula coloidal es una esfera rígida, situación que no ocurre usualmente.

Para muestras polidispersas, es decir, con una distribución de tamaños, y de un punto de vista práctico, la función de autocorrelación se escribe,

$$G(q, \tau) = A[1 + Bg_1(\tau)^2] \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) es conocida como relación de Siegert [193], donde  $g_1$  es la función de autocorrelación de campo eléctrico,  $A$  es la línea base de la función de autocorrelación de intensidades y  $B$  su intercepción con el eje a  $\tau=0$ . La función  $g_1(\tau)$  es la suma ( o integral) sobre la distribución de tiempos de decaimiento  $G(\Gamma)$ , para todos los tamaños de coloide presentes,

$$g_1(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (2.21)$$

Donde  $\Gamma = D_s q^2$ . En la práctica se usan el método de cumulantes [194] el ajuste multiexponencial o el método CONTIN [186,187] para obtener la distribución de coeficientes de difusión. CONTIN es un método de antitransformadas de Laplace con regularización y remitimos al lector a la referencia citada, a continuación, describimos muy brevemente el método de cumulantes. La idea es expandir en Serie Taylor el logaritmo de la función de autocorrelación  $g_1$ ,

$$\ln(g_1(\tau)) = -\bar{\Gamma}\tau + \frac{k_2}{2!}\tau^2 - \frac{k_3}{3!}\tau^3 + \dots \quad (2.22)$$

Donde  $\bar{\Gamma}$  es el valor medio y los cumulantes  $k_2$  y  $k_3$  son el segundo y tercer momento de la distribución respecto de la media, es decir la varianza y la asimetría de la distribución respectivamente. En las medidas de dispersión de luz dinámica se suele reportar el índice de

polidispersidad, PDI, que se calcula como el cociente de la varianza sobre la media de la distribución,

$$PDI = \frac{k_2}{\bar{I}} \quad (2.23)$$

En la Figura 2.19 se muestra una curva de autocorrelación típica.

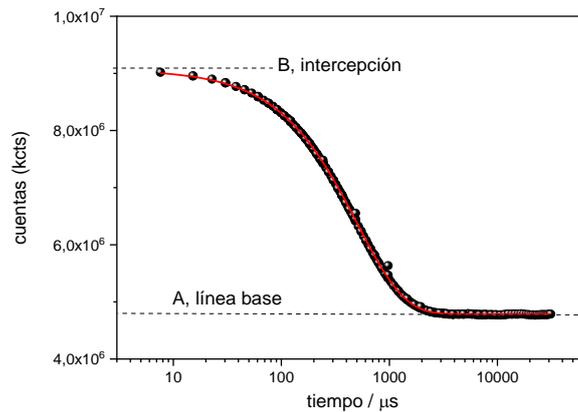


Figura 2. 19: Ejemplo de curva de autocorrelación. Esta corresponde a la mezcla de PECop 400 ppm + DTAB 15 mM. El ajuste es monoexponencial. El ángulo de dispersión  $\theta$  es de  $90^\circ$ .

Las medidas de DLS se hicieron en un equipo Malvern Autosizer 4700 multiángulo, equipado con un correlador Multi-8 Serie 7032. La fuente de luz es un láser OBIS coherente de 20 mW que funciona a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 514 nm. El fotomultiplicador está montado en un brazo móvil automatizado y controlado por computadora, pudiéndose variar el ángulo de dispersión ( $\theta$ ) entre  $20^\circ$  y  $150^\circ$ . Las funciones de autocorrelación de intensidad fueron procesadas por el software Autosizer 4700 utilizando un análisis de distribución monomodal (cumulantes) o un análisis no monomodal, CONTIN [195]. La temperatura se controló ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) utilizando el propio sistema del dispositivo (controlador de temperatura PCS 8) y un baño de agua circulante externo (Lauda Alpha RA8). El esquema y foto del equipo pueden verse en la Figura 2.20.

Para las muestras que son polidispersas, la distribución de tiempos característicos depende del ángulo de dispersión. Recuérdese que lo que medimos en DLS es la función de autocorrelación de intensidades, y que la intensidad dispersada va como  $I \sim R^6$ , siendo  $R$  el tamaño del coloide en suspensión. Por ello, en el análisis de este tipo de muestras obtenemos un coeficiente de difusión aparente,  $D_{app}$ , que depende del ángulo de dispersión. En esos

casos el coeficiente de difusión traslacional medio se calcula por extrapolación a  $q=0$  ( $q= 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$ ) de los coeficientes aparentes medidos a cada ángulo,

$$D_{app}(q) = \langle D_s \rangle (1 + Kq^2) \quad (2.24)$$

Luego, ya con  $D_s$  obtenido de esta manera, se obtiene el radio hidrodinámico medio,  $R_h$ , usando la ecuación de Stokes-Einstein (ec. 2.19).

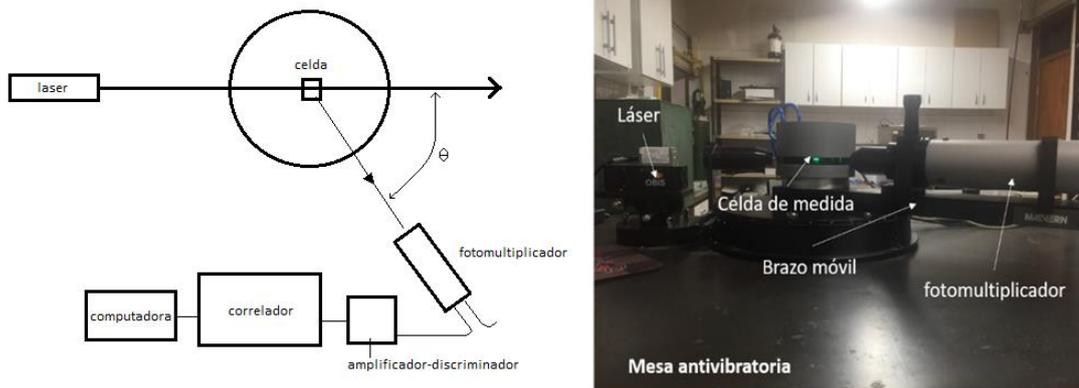


Figura 2. 20: Equipo de dispersión de luz dinámica. Esquema del arreglo óptico y foto con descripción del equipo

### 2.2.2 Dispositivos experimentales para el estudio de espumas.

No existen dispositivos comerciales para el estudio y caracterización de espumas, todos los experimentos realizados en el marco de esta tesis fueron pensados, diseñados y construidos durante el desarrollo de este trabajo.

#### *Dispositivos para la producción de espumas*

Primero describiremos los métodos para producir espumas. Recuérdese que estos son sistemas cuyas propiedades dependen de la historia previa, en particular de cómo se formaron, es por eso que es necesario estandarizar el método de producción. Se utilizaron dos métodos diferentes para la formación de espumas según los estudios realizados. El primero consistió en la co-inyección de gas y líquido usando dos jeringas unidas por medio de un tubo de dimensión radial milimétrica (ver Figura 2.21a y c). Una de las jeringas se llena con los volúmenes deseados de aire,  $V_g$ , y solución,  $V_l$ , de forma de fijar la fracción de líquido inicial de la espuma,  $\phi_{l0} = \frac{V_l}{V_{esp}}$ . El líquido y el aire se transfirieren cíclicamente de una jeringa a la otra a través de una constricción dada por el pequeño tubo. Para la producción de espumas de forma estandarizada, se hicieron siempre un número constante de ciclos (10). El principio de funcionamiento está basado en la inestabilidad de Rayleigh-Plateau [196] (ver

Figura 2.21b), la burbuja al pasar por la constricción, se deforma apartándose de la forma esférica, adquiriendo la forma de un cilindro alargado, debido a fluctuaciones térmicas (de número de onda  $k$ ), la inercia y la tensión superficial, el cilindro se separa en pequeñas esferas si  $kr < 1$ , siendo  $r$  el radio del cilindro. Este dispositivo produce espumas con una fracción líquida inicial bien definida  $\phi_{l0}$ , y radios de burbuja muy pequeños (70 $\mu\text{m}$  aprox.).

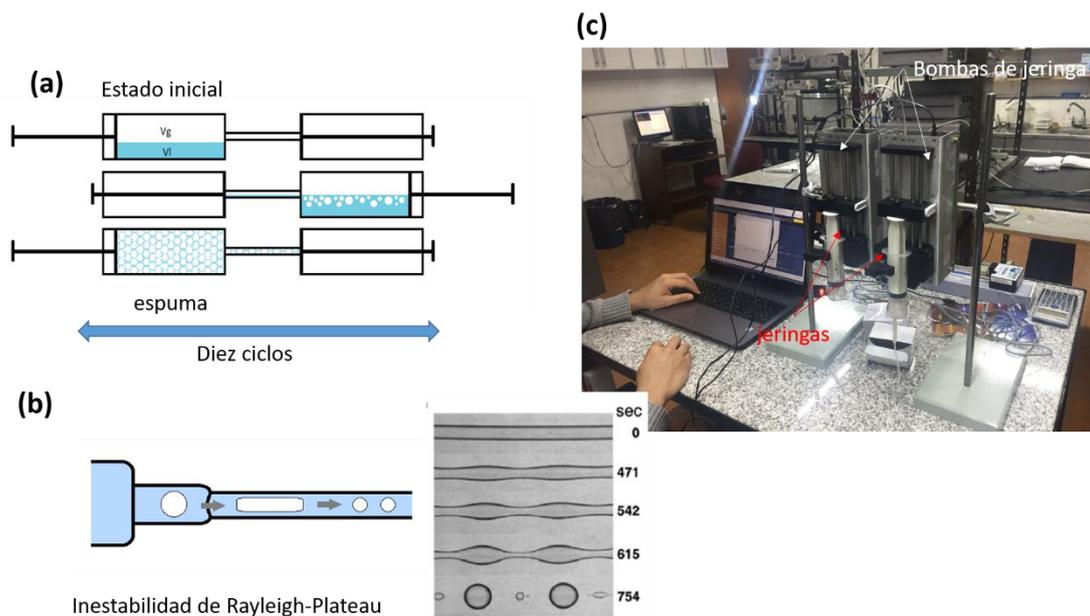


Figura 2. 21: Producción de espumas mediante co-flujo alternado en jeringas. (a) Esquema del dispositivo; (b) Inestabilidad de Rayleigh-Plateau, fundamento del método; (c) Foto del dispositivo

El dispositivo fue diseñado y construido durante el desarrollo de esta tesis. Consta de dos bombas de jeringa programables (NewEra pumps systems, modelo N-E511) con interfaz RS232 y conectadas para funcionar de forma sincrónica pero desfasadas en 180, es decir, cuando una de las jeringas está completamente abierta, la otra estará completamente cerrada, produciendo el ciclo de ida y vuelta como se indica en la Figura 2.21a. Las bombas de jeringa son controladas por computadora mediante un software desarrollado en esta tesis (ver Apéndice A).

El segundo método utilizado para la producción de espumas consiste en la agitación directa de la disolución tensioactiva en un recipiente cerrado. Nuevamente se controla la fracción líquida inicial colocando volúmenes de gas y solución determinados, y se agita continuamente durante, en nuestro caso, 1 min. Este tipo de método proporciona una amplia distribución de tamaños de burbujas, siendo el control sobre la fracción líquida final en la espuma, limitado.

*Dispositivos para el estudio de la dinámica espumas: Coalescencia y colapso por análisis de ondas de sonido.*

Como expresáramos varias veces ya, de los tres fenómenos dinámicos en espumas líquidas, a saber, drenaje, coalescencia y coarsening, en este trabajo estamos especialmente interesados en la dinámica de coalescencia, el menos comprendido de los tres.

Para el estudio de la dinámica de colapso nuestro enfoque es original, partimos del hecho que, cuando una burbuja colapsa, emite una onda de sonido, esta onda lleva información sobre la física y la dinámica del fenómeno. A continuación, describiremos el experimento, así como la información que aporta, tanto en la dinámica de ruptura de burbujas individuales como en espumas 2D.

El dispositivo experimental, que fue pensado, diseñado y construido en el marco de esta tesis doctoral, puede observarse en la Figura 2.22. La burbuja se forma en la punta de una aguja de acero inoxidable que es previamente humedecida en la disolución de surfactante y a través de la cual se insufla aire. La aguja está a su vez conectada, mediante una unión T, a un transductor de presión diferencial (Setra 2601-MS2-S) que nos permitirá medir la evolución de la presión interna en la burbuja. Rodeando la burbuja, y a ciertos ángulos de inclinación, se encuentran cuatro micrófonos tipo electret conectados cada uno a un amplificador que a su vez se conectan a un osciloscopio de 4 canales (Rigol DS1054Z), con el cual se digitalizan y guardan las señales de sonido de los 4 micrófonos. Las distancias,  $d$ , entre los micrófonos y el centro de la burbuja se controlan y miden cuidadosamente en todos los experimentos. Los micrófonos electret utilizados tienen un área de sensor de  $2,83 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ . Los amplificadores de sonido fueron diseñados y construidos en el marco de la tesis, el circuito amplificador utiliza el chip TL082 de Texas Instruments con una ganancia de 12 en dos etapas, lo que da una ganancia total de 144, los detalles del circuito y su respuesta pueden verse en el Apéndice B. Todo el proceso es además filmado por medio de una cámara CCD (Basler acA1300-30um) que nos permite seguir visualmente el proceso de ruptura de la burbuja. Todo el dispositivo se encuentra dentro de una caja anecoica hecha de madera recubierta con material absorbente de sonido (ver Figura 2.22c).

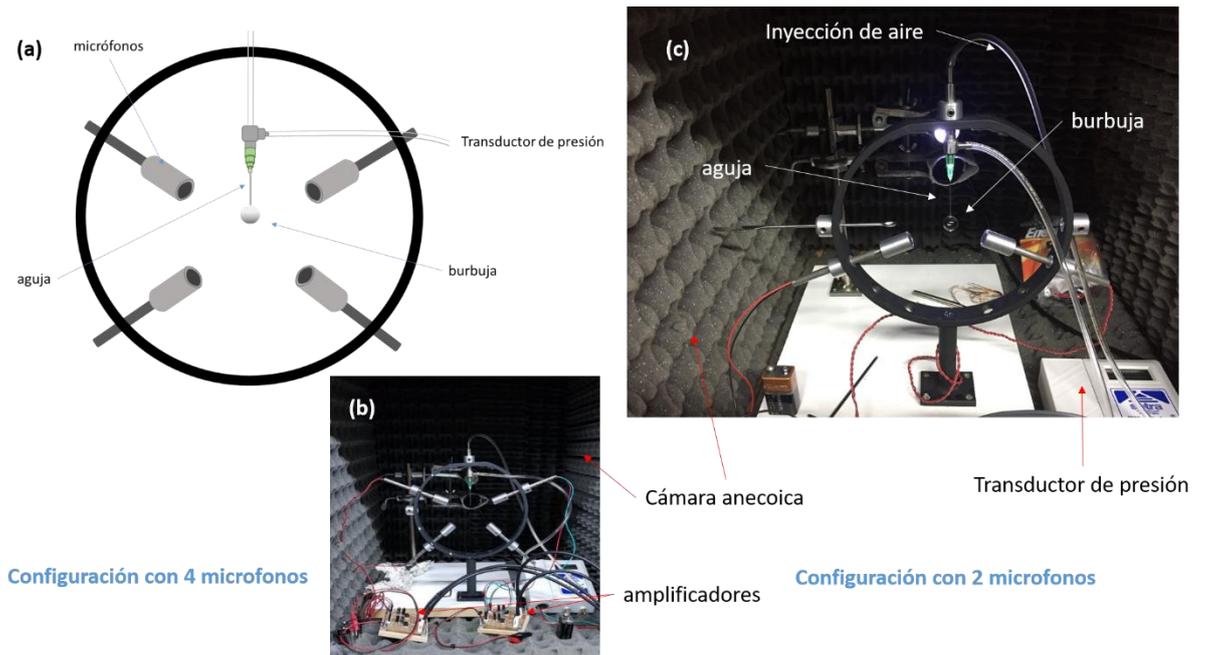


Figura 2. 22: Dispositivo para el estudio de dinámica de colapso mediante análisis de sonido. (a) Esquema; (b) configuración con 4 micrófonos con detalle de amplificadores; (c) Configuración con 2 micrófonos con detalle de transductor de presión, burbuja, inyección de aire y aguja

En la Figura 2.23, se observa una señal típica del sonido emitido por las burbujas al colapsar, captada por uno de los micrófonos, así como la transformada de Fourier de dicha señal.

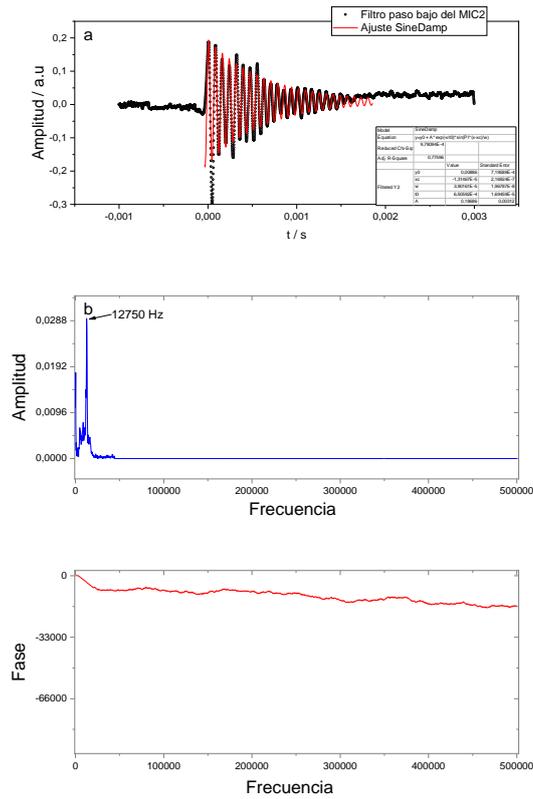


Figura 2. 23: (a) Señal típica de sonido emitido por una burbuja al colapsar. Se incluye el ajuste con la ecuación 2.27; (b) y (c) Transformada de Fourier de la señal en (a)

A partir de estas señales se obtiene información acerca del proceso de ruptura. Para empezar, se puede obtener la energía liberada en la ruptura,

$$E_{med} = \int_{t_0 - \tau_0/2}^{t_0 + \tau_0/2} P^2 dt \quad (2.25)$$

Donde  $P$  es aquí la amplitud de la señal obtenida por el micrófono;  $t_0$  es el tiempo inicial de la ruptura; y  $\tau_0$  es la duración del proceso de ruptura. La energía liberada en la ruptura,  $E$ , está relacionada con la energía de la interfaz, es decir  $E = 2\gamma A_b$ , siendo  $A_b$  el área de la burbuja. Considerando que la onda de sonido emitido es una onda esférica, solo una fracción

de esta energía es captada por el micrófono, dependiendo de la distancia,  $d$ , de este al centro de la burbuja, y del área del sensor del micrófono,  $\pi r_{mic}^2$ ,

$$E_{med} = \frac{2\gamma(4\pi r_b^2)\pi r_{mic}^2}{4\pi d^2} \quad (2. 26)$$

Donde hemos puesto  $A_b = 4\pi r_b^2$ , siendo  $r_b$  el radio de la burbuja supuesta esférica. Nótese que la energía captada por los micrófonos debería ser proporcional a la tensión interfacial y al cuadrado del radio de burbuja.

Además de la energía, la frecuencia fundamental de la onda, obtenida a partir del análisis de la transformada de Fourier, nos da información acerca de la forma y tamaño de la cavidad resonante, la burbuja, que emite el sonido (esto se explicará en detalle al presentar los resultados experimentales en los capítulos siguientes). Por otro lado, nótese que la onda es una onda amortiguada, el tiempo característico de decaimiento está íntimamente relacionado con la dinámica de ruptura. En la Figura 2.23a se incluyó, en rojo, un ajuste a la señal de sonido, este ajuste se realizó usando la siguiente función de onda amortiguada,

$$P(t) = P_0 + A \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \sin\left(\frac{\pi(t - t_r)}{T}\right) \quad (2. 27)$$

Siendo  $P(t)$  la amplitud de la onda sonora en función del tiempo,  $P_0$  el nivel de ruido,  $A$  la amplitud inicial de la onda,  $\tau$  el tiempo de amortiguación característico,  $t_r$  el tiempo en el que la burbuja inicia la ruptura, y  $T$  el período de onda. El ajuste de las señales con esta ecuación nos permite determinar el tiempo de ruptura,  $\tau$ , que es una medida de la dinámica de ruptura.

La dinámica de ruptura en burbujas individuales se correlacionó con la estabilidad de espumas 2D. Con el objeto de estudiar los procesos cooperativos en la dinámica de colapso en espumas, se realizaron experimentos en balsas de burbujas sobre la superficie del líquido. Para ello se adaptó el dispositivo descrito previamente. Se quitaron para ello dos de los micrófonos, y en su lugar se colocó un soporte para colocar una placa de Petri donde se forman las espumas 2D, ver Figura 2.24

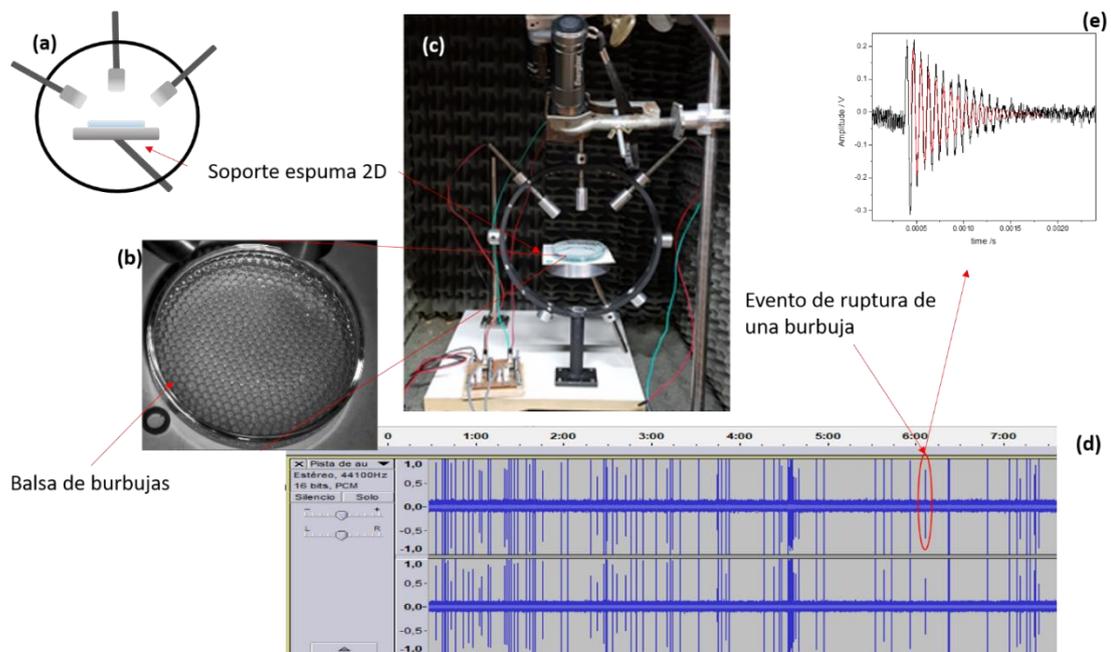


Figura 2. 24: : Dinámica de colapso en espumas 2D. (a) Esquema del dispositivo; (b) Imagen de la balsa de burbujas al inicio de un experimento; (c) Foto del dispositivo completo dentro de la caja anecoica; (d) Señal de sonido (dos canales, 15 minutos) mostrando la ocurrencia de eventos de ruptura en la balsa; (e) señal de uno de los eventos (indicado), amplificado

Se colocaron dos (uno o tres, según experimento) micrófonos sobre la superficie de la espuma 2D a distancias fijas respecto de la superficie, medido al centro de la placa de Petri. Mediante una jeringa con aire, se producen las burbujas que forman la espuma 2D sobre la placa de Petri conteniendo la solución a estudiar. Se intenta que el sistema mantenga un tamaño de burbuja relativamente constante; esto se logra colocando la aguja de la jeringa siempre en la misma posición, y expulsando el aire a una velocidad constante. Los micrófonos se conectan directamente a la computadora mediante una interfaz de audio USB Nisuta NS-COUSAU7. Para la captura y digitalización de la señal de sonido se utiliza el software libre Audacity [197]. De las pistas de audio obtenidas, se pueden extraer los tiempos en que ocurre cada ruptura o evento, y así contarlos y establecer la separación temporal entre ellos. Para ello, se desarrolló un programa, escrito en #C, cuyo código se incluye en el Apéndice C. El funcionamiento es muy sencillo, el programa recorre la pista de audio, cada vez que aparece un pico que supera cierto umbral (el umbral lo establece el investigador según los parámetros de ruido presentes en la pista de audio, en nuestro caso el umbral = 0,2), el programa anota el tiempo en el que se produjo dicho pico, y continúa recorriendo la pista. Como la onda de sonido es una onda sinusoidal, la cual presenta muchos picos seguidos, se estableció una restricción en la toma de datos, si el tiempo entre pico y pico es inferior a 0,001 s (que es aproximadamente el tiempo de duración de la onda de sonido del colapso de una burbuja), entonces, el programa no considera el pico posterior al medido. En la Figura 2.25 se muestra el diagrama de flujo y, como ya se dijo, el código en #C se incluye como apéndice.

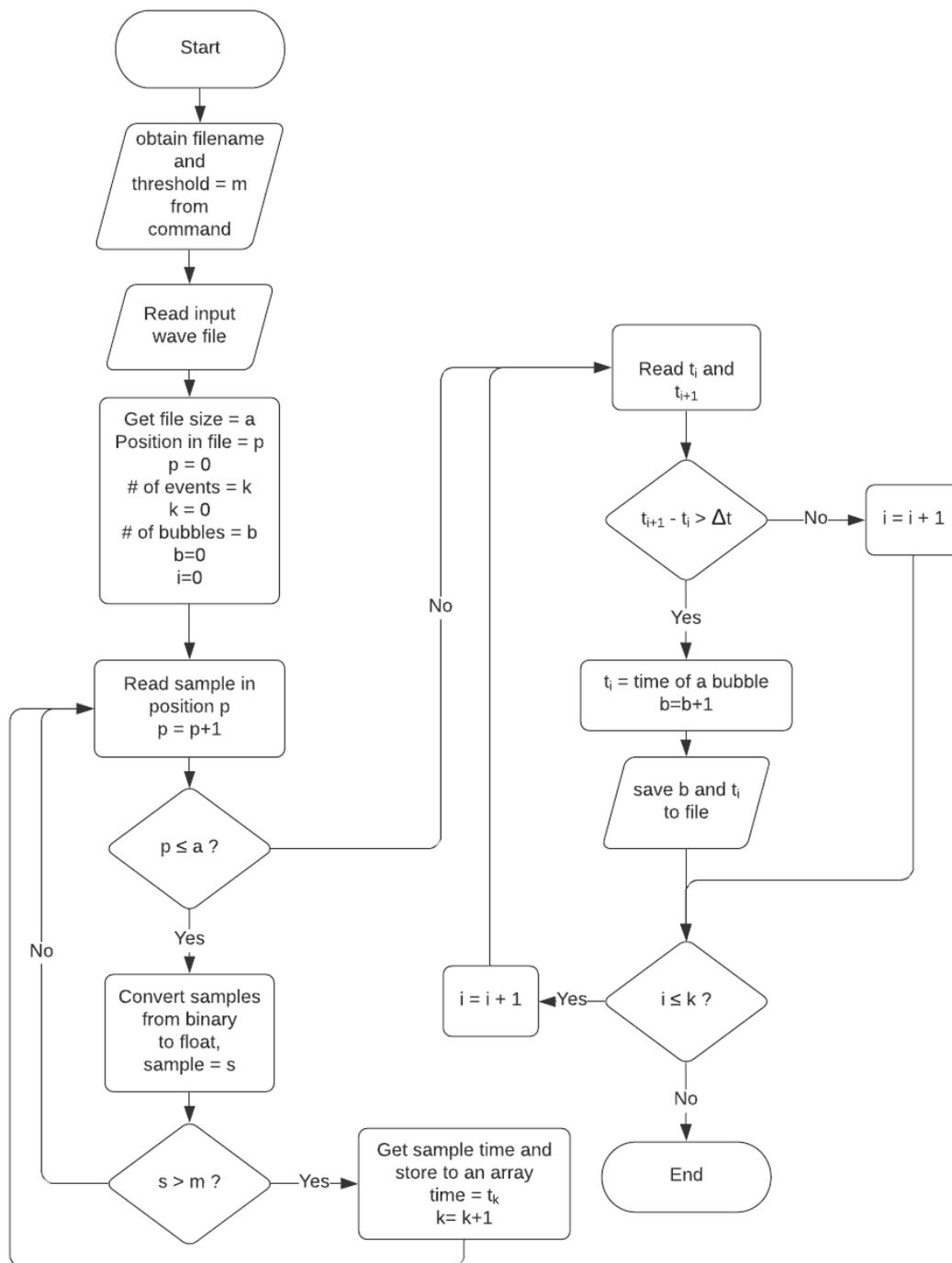


Figura 2. 25: Diagrama de flujo correspondiente al software desarrollado para el conteo de eventos y su separación temporal en la dinámica de colapso en espumas 2D

*Dinámica en espumas 3D: Coarsening y coalescencia. Dispersión múltiple de luz.*

La estructura y la dinámica de las burbujas y films líquidos al interior de las espumas es, en gran medida, inaccesible a las medidas experimentales tradicionales. Por caso, la fuerte dispersión múltiple de luz, que le da a las espumas su característico color blanco, hace imposible observar las burbujas y su dinámica, más allá de algunas capas superficiales. Sin embargo, la dispersión de luz mencionada, se puede explorar para obtener información de la

estructura y la dinámica interna en espumas por otros medios [198]. En primer lugar, el promedio temporal de la intensidad de luz transmitida a través de la espuma permite medir el tamaño de burbuja. A su vez, la dependencia temporal de las fluctuaciones de intensidad de luz transmitida, nos da información sobre la dinámica de los films líquidos. Veamos, vamos a asumir primero que la propagación de la luz en la espuma puede ser modelada como un proceso difusivo: los fotones, que se desvían y dispersan al incidir en los múltiples films líquidos de la espuma, siguen una trayectoria asimilable a una caminata al azar. En ese caso el parámetro óptico más simple de medir es la transmisión (o transmitancia) estática de luz,  $T^{13}$ , a través de una espuma de espesor  $L$ . La difusión de luz estará caracterizada por el camino libre medio,  $l^*$ , recorrido por los fotones entre films líquidos. Su valor estará definido por el coeficiente de difusión para la luz,  $v l^*/3$ , donde  $v$  es la velocidad de la luz en el medio [199]. Si se incluye una longitud de absorción,  $l_a$  con  $l_a \gg l^*$  (el valor típico de  $l_a$  para una espuma es de  $\sim 200$  cm), la solución de la ecuación de difusión queda,

$$T = \frac{\left(\frac{5l^*}{3L}\beta\right)}{\left[1 + \left(\frac{4l^*}{3L}\right)\right] \sinh(\beta)} \quad (2.28)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{3L^2}{l^*l_a}}$$

En el límite de espesor de espuma,  $L$ , grandes y sin absorción,  $L \gg l^*$  y  $\beta \ll 1$ , esta ecuación se reduce a,

$$T \approx \frac{5l^*}{3L} \quad (2.29)$$

Esta última ecuación es la base de los experimentos en dinámica de coarsening en esta tesis doctoral. Nótese que el camino libre medio,  $l^*$  es un parámetro de la estructura de la espuma; si el diámetro medio de las burbujas,  $2r$ , es mucho mayor a la longitud de onda de la luz utilizada, uno espera que  $l^* \propto 2r$ . La constante de proporcionalidad puede obtenerse midiendo la transmitancia  $T$  para una suspensión de partículas coloidales de latex de poliestireno patrón, cuya  $l^*$  se puede calcular precisamente usando la teoría de Mie [200]. Así pues, midiendo la intensidad de luz incidente en la muestra,  $I_0$ , la intensidad transmitida  $I$ , se puede medir indirectamente el tamaño de burbuja en una espuma,

---

<sup>13</sup> T se ha usado para expresar otras variables, como la temperatura o el periodo en una onda; de forma similar se usan las mismas letras para representar diferentes parámetros a lo largo del texto (R, L, etc.). En general, el significado queda claro en el contexto, o eso espero.

$$T(t) = \frac{I}{I_0} \approx \frac{5l^*}{3L} \propto r(t) \quad (2.30)$$

Donde hemos hecho explícito el hecho de que la transmitancia  $T$  se puede medir en función del tiempo de forma de seguir la dinámica de coarsening.

Los dispositivos experimentales usados para los experimentos de dispersión múltiple de luz pueden verse en la Figura 2.26. La base del experimento es enviar luz a través de un recipiente conteniendo la espuma, captar y medir la intensidad de luz transmitida. Para ello adaptamos un espectrofotómetro UV-vis de fibra óptica Ocean optics USB2000+, que usamos para medir la transmitancia en función del tiempo, por integración del espectro UV-vis completo. La fuente de luz es una lámpara de xenón pulsada (Ocean Optics PX-2). La espuma se colocó, según el experimento, o bien en una celda rectangular de vidrio óptico (Hellma, OS, 1 cm de paso óptico), las típicas para espectroscopia UV-vis (Figura 2.26 b); o bien en un tubo cilíndrico, de diámetro variable, montado en un dispositivo de fabricación y diseño propio que permite medir controlando el drenaje, el RotoFoam (Figura 2.26c). El RotoFoam es simplemente un dispositivo automatizado, desarrollado en esta tesis, que permite rotar la espuma 180 grados, de forma de invertir periódicamente el flujo de líquido, por gravedad, en la espuma. De esta forma, el centro de la espuma, la parte iluminada por la fibra óptica, siempre contiene la misma cantidad de líquido, permitiendo hacer medidas en ausencia de drenaje y a fracción de líquido constante. Esto es importante pues el cambio de espesor de los films líquidos debido al drenaje interfiere en las medidas de transmitancia, superponiéndose a la dinámica de coarsening (recuérdese la ec. 1.61 y la discusión asociada). El setup además cuenta con una cámara CCD (Basler, acA1300-30um) frente a la celda, lo que permite seguir la evolución tanto de la altura de la espuma (estabilidad) como el drenaje de líquido si lo hubiera (Figura 2.26b).

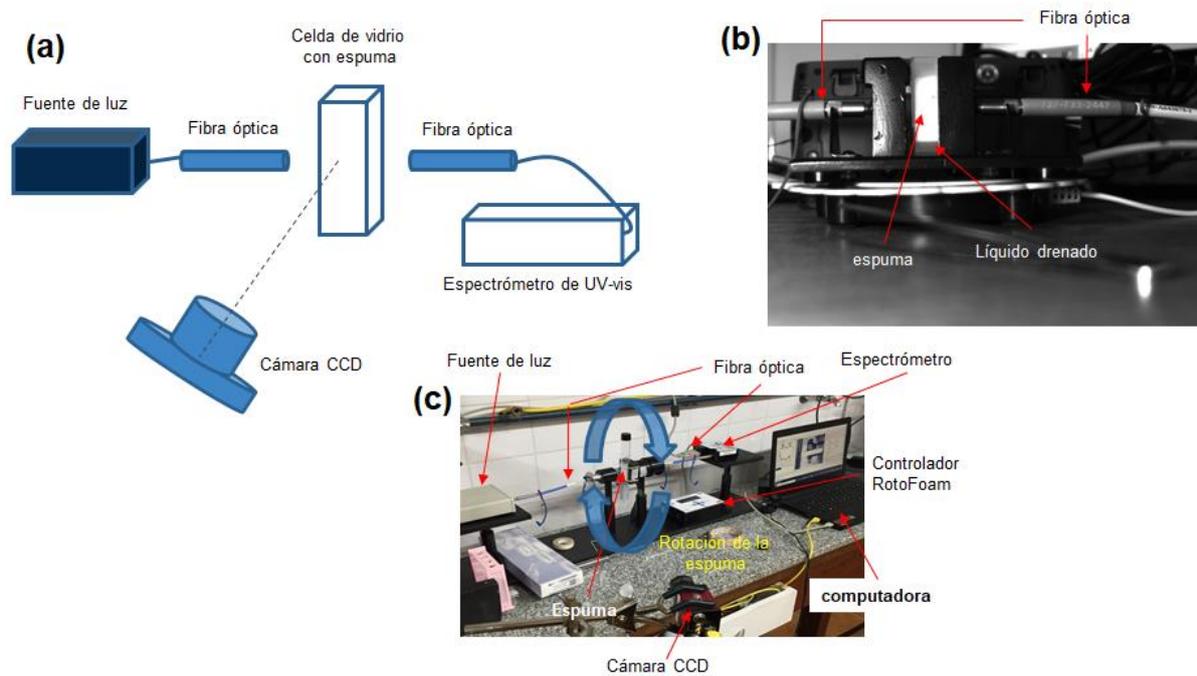


Figura 2. 26: Experimentos de dispersión múltiple de luz. (a) Esquema del setup experimental; (b) Foto detalle de la celda Hellma conteniendo la espuma donde se observan las fibras ópticas, la espuma y el líquido drenado; (c) Sistema montado sobre el RotoFoam

Finalmente, al iniciar esta sección, mencionamos que la dependencia temporal de las fluctuaciones de intensidad de luz transmitida permite obtener información de la dinámica interna de films y burbujas. Si bien en este trabajo de tesis no implementamos esa posibilidad, permítasenos describir el principio de funcionamiento a fin de completar la discusión acerca de dispersión múltiple de luz en espumas. Esta técnica experimental está basada en lo que se conoce como Espectroscopia de onda difusa [201,202] (Diffusing wave Spectroscopy, DWS). Como en dispersión de luz dinámica tradicional [192] (ver Secciones previas), se ilumina la muestra con una haz láser y se observan, mediante un tubo fotomultiplicador, los patrones de interferencia (speckles) de la luz dispersada. Un correlador digital calcula la función temporal de autocorrelación de intensidades, de la cual se obtiene la función de autocorrelación de campo normalizada,  $g_1(\tau)$  [192]. Cuando se hacen estos experimentos en espumas se encuentra que la forma de  $g_1(\tau)$  medida en transmisión es exponencial en  $\tau$  y es exponencial en  $\sqrt{\tau}$  cuando se mide en backscattering. Estas formas son idénticas a las que se obtienen de partículas coloidales en movimiento Browniano, a pesar que, en una espuma, este movimiento no existe. En el límite de  $L$  grande, las expresiones para  $g_1(\tau)$  en backscattering,  $g_{1B}(\tau)$  y en transmisión,  $g_{1T}(\tau)$  son [202].

$$g_{1,B}(\tau) \approx \exp \left[ -2 \left( \frac{6\tau}{\tau_0} \right)^{1/2} \right]$$

$$g_{1,T}(\tau) \approx \frac{\sqrt{6\Gamma_1\tau}}{\sinh(\sqrt{6\Gamma_1\tau})} \quad (2.31)$$

$$\Gamma_1 = \left( \frac{L}{l^*} \right)^2 \frac{1}{\tau_0}$$

El tiempo  $\tau_0$  refleja la dinámica interna de la espuma en la luz dispersada. De la correlación en backscattering uno encuentra  $\tau_0$ , y de la dispersión en transmisión,  $\Gamma_1$ , y de la dependencia de este con  $L$  se puede determinar  $l^*$ . Como vimos antes,  $l^*$  también se puede obtener de la media temporal de la transmitancia estática, lo nuevo aquí es el parámetro  $\tau_0$  y su interpretación física. Para interpretar este tiempo característico se necesita identificar la dinámica que describe y desarrollar un modelo que explique la dependencia temporal de las fluctuaciones de intensidad de luz. Este modelo se desarrolla en el curso de la obtención de las ecuaciones anteriores ec. 2.31, sin entrar en los detalles la conclusión es la siguiente:  $\tau_0$  está relacionado con la ocurrencia de cambios topológicos (y rupturas), es decir movimientos de burbujas y films unos respecto de otros, si el evento de cambio topológico tiene un tamaño  $r$  y ocurre a una velocidad  $R$  por unidad de volumen, entonces,

$$\frac{1}{\tau_0} \approx Rr^3 \quad (2.32)$$

Así, experimentos de DWS nos permitirían estudiar la dinámica de cambios topológicos al interior de las espumas. En particular esto sería muy interesante en el marco de procesos SOC. Pero como hemos dicho, en este trabajo de tesis no se ha podido realizar, fundamentalmente por falta de un autocorrelador digital, necesario para los experimentos de DWS.

## SECCIÓN II RESULTADOS



### 3. DINÁMICA DE COALESCENCIA EN ESPUMAS LÍQUIDAS: LEYES DE ESCALA Y CRITICALIDAD AUTO- ORGANIZADA



Como se dijera al inicio de este trabajo de tesis, uno de los objetivos era poner a prueba la hipótesis de que las espumas pueden auto-organizarse en un estado crítico, donde los eventos de ruptura ocurren con una probabilidad que sigue leyes de potencia con exponentes menores a 3, es decir, que la coalescencia es un proceso compatible con la dinámica SOC (Self-organized criticality). Esto tiene un doble objetivo, por un lado, los fenómenos que exhiben una dinámica SOC, tales como terremotos, crisis bursátiles, actividad neuronal en el cerebro, etc. son, desde la física, interesantes en sí mismos, y las espumas podrían ser un sistema modelo para el estudio experimental en laboratorio de cómo SOC emerge en tantos fenómenos físicos distintos. Por otro lado, entender estos fenómenos colectivos en espumas, aportará al entendimiento de los procesos físicos subyacentes que hacen que una espuma sea estable o no. Entender la estabilidad macroscópica de las espumas, sus mecanismos físicos, nos permitirá formular sistemas inteligentes de forma racional, donde la estabilidad puede ser modulada por un agente externo operando sobre esos mecanismos.

Es un hecho observable a simple vista<sup>14</sup> que en la dinámica de colapso de las espumas líquidas, las rupturas de burbujas en cascada juegan un papel muy importante. Creemos que la ocurrencia de avalanchas de rupturas depende, al menos en parte, de la potencia (energía/tiempo) liberada durante la ruptura de una sola burbuja, cuya ruptura podría desencadenar o no en avalanchas de rupturas. En este primer capítulo de resultados experimentales mostraremos resultados de la dinámica de ruptura en burbujas individuales y correlacionaremos esos resultados con la estabilidad y los fenómenos cooperativos en espumas 2D. Para ello hemos elegido como sistema modelo soluciones de un tensoactivo simple, el Gemini 12-2-12 (G12) descrito en la sección correspondiente de Materiales y Métodos (§ 2.1.1).

Comenzaremos con la caracterización fisicoquímica de las interfaces, abordaremos luego la física de ruptura en burbujas individuales y usaremos estos resultados para entender la dinámica en espumas 2D.

### 3.1 Tensión superficial de equilibrio y reología superficial

Como describieramos en la sección de fundamentos teóricos, la estabilidad de las burbujas y de la espuma está muchas veces correlacionada con las propiedades interfaciales tales como la tensión superficial o la reología interfacial, en particular con la elasticidad superficial dilacional [133]. Por lo tanto, es necesario analizar primero los resultados de la

---

<sup>14</sup> Por ejemplo, el lector puede prestar atención la próxima vez que tome una cerveza y observar los procesos que ocurren en la superficie de la espuma en el vaso. Verá muy fácilmente tanto las rupturas en cascada como los cambios topológicos que le siguen.

caracterización interfacial de las soluciones tensioactivas, para luego correlacionarlos con las propiedades de las espumas y poder así comprenderlos en profundidad.

En la Figura 3.1 se muestra la isoterma de tensión superficial para el G12. Esta está medida a temperatura ambiente ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ). A partir de esta isoterma se obtiene la concentración micelar crítica,  $cmc \sim 0,9 \text{ mM}$ . La isoterma, siendo G12 un tensoactivo iónico, fue ajustada para  $c < cmc$ , con el modelo de Diamant-Andelman (§ 1.2.3, ec. 1.29 y 1.30), cuyas ecuaciones de ajuste repetimos aquí por comodidad,

$$\phi_0 = \frac{\phi_b}{\phi_b + \left[ b\phi_0 + \sqrt{(b\phi_0)^2 + 1} \right]^2 \exp(-\alpha - \beta\phi_0)} \quad (3.1)$$

$$\gamma = \gamma_w + \frac{k_B T}{a^2} \left[ \ln(1 - \phi_0) + \frac{\beta}{2} \phi_0^2 - \frac{2}{b} \left( \sqrt{(b\phi_0)^2 + 1} - 1 \right) \right]$$

Siendo  $a$  el tamaño promedio de las moléculas de surfactante,  $\phi_0$  es la fracción de área interfacial ocupada por el surfactante al equilibrio ( $\phi_0 = \Gamma a^2$ ),  $\beta$  es el parámetro de interacción lateral de Frumkin (ver § 1.2.2, ec. 1.15),  $\alpha$  el parámetro de adsorción de Langmuir y  $b$  un parámetro que caracteriza la fuerza de las interacciones electrostáticas [95],  $b = [\pi l_B / (2a\phi_b)]^{1/2}$  ( $\phi_b$  es la fracción de volumen del surfactante,  $\phi_b = a^3 c_s$ ). Del ajuste se obtiene:  $a = (0,89 \pm 0,2) \text{ nm}$ ,  $\beta = (-3,24 \pm 1) k_B T$ ;  $\alpha = (8,9 \pm 2) k_B T$ . Estos valores son necesarios para analizar luego las curvas de tensión superficial dinámica, aquí solo hacemos notar que el valor del tamaño molecular  $a$ , obtenido del ajuste,  $8,9 \text{ \AA}$ , es cercano pero algo mayor al obtenido para moléculas de DTAB usando el mismo procedimiento [95] para el cual  $a = 7,2 \text{ \AA}$ . Recuérdese que el G12 está formado por dos moléculas de DTAB unidas por un grupo etilo. Finalmente, nótese que el parámetro de interacción de Frumkin,  $\beta$  es negativo, indicando una interacción repulsiva entre las moléculas de tensoactivo en la interfaz (ver § 1.2.2).

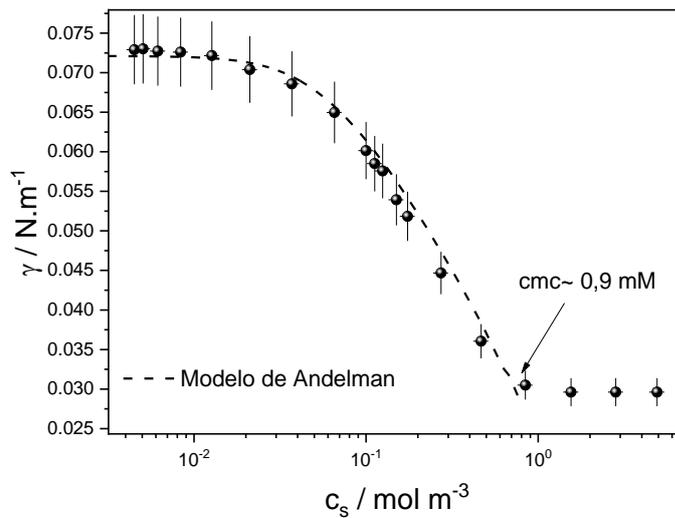


Figura 3. 1: Isoterma de tensión superficial para soluciones de G12.  $T = 22^\circ\text{C}$ . La  $cmc = 0,9$  mM. La línea punteada indica el ajuste con el modelo de energía libre (ec. 3.1).

En lo que sigue, se ha utilizado solo tres concentraciones de tensioactivo todas sobre la  $cmc$ , 1, 10 y 25 mM (aproximadamente 1  $cmc$ , 10  $cmc$  y 25  $cmc$ ). Para todas esas concentraciones la tensión superficial de equilibrio es de aproximadamente  $28 \text{ mNm}^{-1}$  (ver Figura 3.1). Sin embargo, la estabilidad de las espumas formadas con ellas es bastante diferente y depende de la concentración de tensioactivo. Por ejemplo, para  $c_s = 1$  mM, las espumas duran solo unos minutos, mientras que para  $c_s = 10$  y 25 mM, las espumas son estables durante varias horas. Es evidente pues que no es la tensión interfacial de equilibrio la responsable de la estabilidad de las espumas.

En Figura 3.2 mostramos el módulo elástico y el módulo viscoso ( $E'$ ;  $E''$ ) para una de las soluciones de surfactante G12,  $c_s = 1$  mM. Dichos datos se obtuvieron por compresión súbita en Balanza de Langmuir (ver § 2.2.1, Figura 2.6) y el análisis se hizo usando CONTIN [186,187].

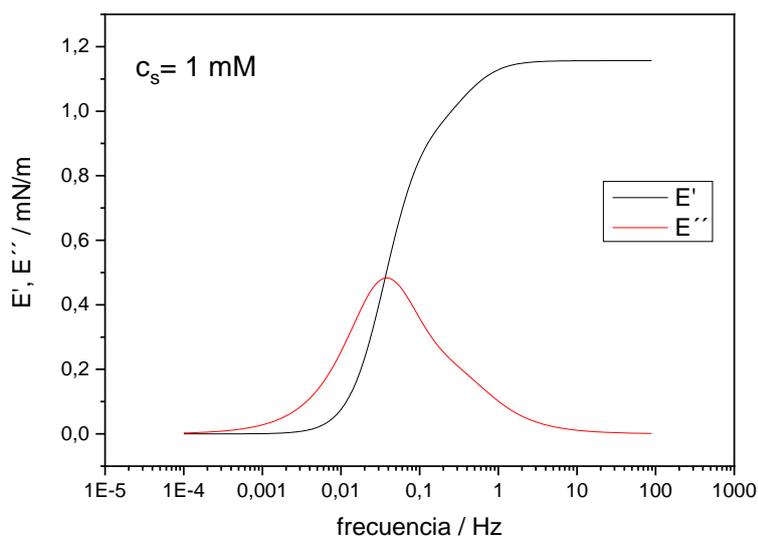


Figura 3. 2: Módulos elásticos  $E'$  y viscoso  $E''$  medidos con una balanza de Langmuir mediante experimentos de compresión súbita y utilizando análisis CONTIN.  $c_s = 1$  mM

Podemos destacar aquí que el límite de alta frecuencia del módulo elástico es solo de aproximadamente  $1,2 \text{ mNm}^{-1}$ ; para las dos soluciones de tensioactivo más concentradas, 10 y 25 mM, no se observó respuesta alguna después de una compresión súbita de la interfaz en las frecuencias exploradas. Es decir, los módulos elásticos interfaciales son muy bajos para las tres disoluciones.

Por otra parte, la tensión superficial dinámica de las soluciones de tensioactivo G12 se muestran en la Figura 3.3, para dos de las concentraciones usadas en los experimentos de burbujas y espumas,  $c_s=1$  y 25 mM. Estas han sido medidas mediante la técnica de máxima presión de burbuja (§ 2.2.1, Figura 2.7 y 2.8).

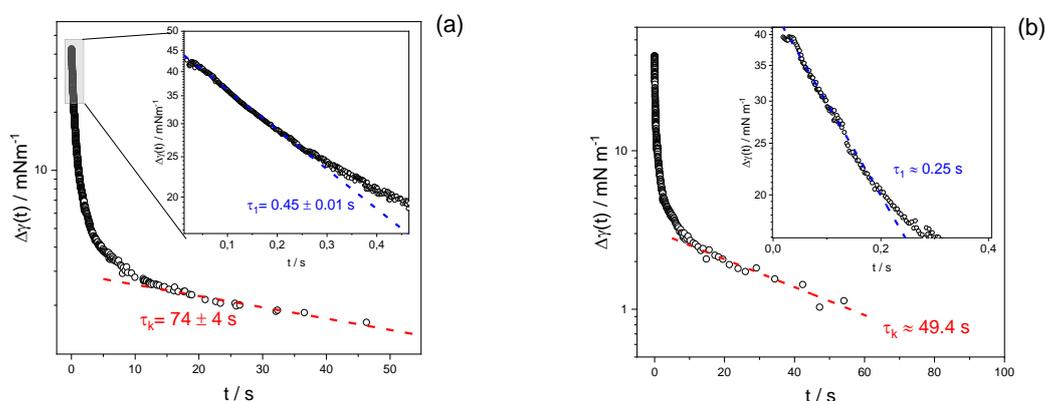


Figura 3. 3: Tensión superficial dinámica (a)  $c_s = 1$  mM; (b)  $c_s = 25$  mM

De estas figuras se pueden identificar varios tiempos característicos de adsorción dependiendo de si el sistema está cerca o lejos del equilibrio. Para tiempos de adsorción muy

cortos, la dinámica sigue el modelo difusional (DLA) presentado en la sección §1.2.3, ecuación 1.23 [203],

$$\gamma(t) \approx \gamma_w - 2k_B T c \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3.2)$$

Del ajuste con esta ecuación, en la zona de tiempos cortos, se obtiene un coeficiente de difusión para el tensoactivo de  $D= 4,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  el cual está muy cerca del valor de literatura  $\sim 4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [204]. De la teoría para un proceso controlado por difusión (DLA), el tiempo característico de adsorción puede estimarse como [93,94] (ver §1.2.3),

$$\tau_D = \frac{\phi_0^4 a^2}{\phi_b^2 \pi D} \quad (3.3)$$

De la concentración de volumen, la fracción de volumen puede estimarse como,  $\phi_b = a^3 c_s$ . Usando el valor del coeficiente de difusión obtenido, y sabiendo que para  $c_s \sim \text{cmc}$ ,  $\phi_0 \sim 1$ , para una concentración de surfactante de  $c_s = 5,4 \times 10^{23} \text{ molec. m}^{-3}$  ( $9 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), con  $a = 8,9 \times 10^{-10} \text{ m}$  (de los ajuste de la isoterma de equilibrio), obtenemos  $\tau_D \sim 4 \text{ ms}$ . Es claro entonces que las relajaciones observadas (ver Figura 3.3) no son resultado de un proceso controlado por difusión, los tiempos son mucho mayores. Las relajaciones son de hecho compatibles con el modelo de Diamant-Andelman controlado cinéticamente (KLA) por una barrera de adsorción electrostática (ver §1.2.3). Siendo el G12 un tensoactivo catiónico esto era esperable, la tensión superficial debería seguir una dinámica exponencial [93–95] (ver §1.2.3),

$$\gamma(t) \sim \gamma_{eq} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_k}} \quad (3.4)$$

Eso es lo que se observa en la Figura 3.3 donde, para  $c_s = 25 \text{ mM}$  se identifican dos tiempos característicos: 0,25 s para tiempos de adsorción muy cortos (lejos del equilibrio) y alrededor de 50 s para tiempos cercanos al equilibrio. Los valores correspondientes para  $c_s = 1 \text{ mM}$  son 0,45 s y 74 s respectivamente.

## 3.2 Dinámica de ruptura en burbujas individuales.

Nuestro objetivo es entender la dinámica colectiva en espumas, para ello iniciamos nuestra investigación sobre la dinámica de colapso de burbujas individuales, usando el dispositivo descrito en la sección Materiales y Métodos (§ 2.2.2, Figura 2.22). La idea es obtener información de la dinámica de ruptura a partir de la onda de sonido emitida por la burbuja al colapsar. En la Figura 3.4 se muestra a modo de ejemplo una señal de sonido típica, captada por uno de los micrófonos, conjuntamente con su transformada de Fourier de dicha señal.

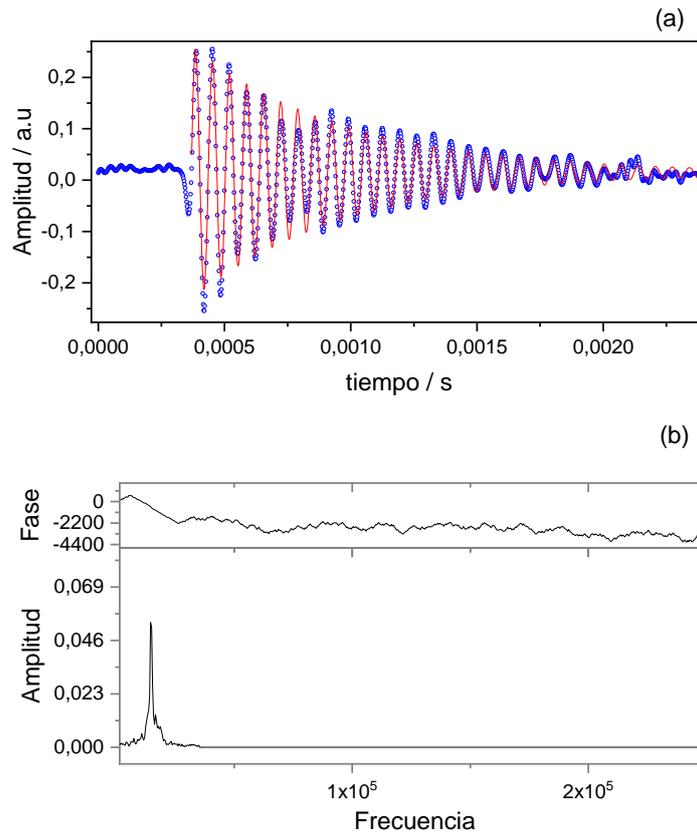


Figura 3. 4: : Típica señal de sonido emitido por una burbuja al colapsar. (b) Transformado de Fourier de la señal. Gemini 12-2-12 a una concentración de  $1 \times 10^{-2}$  M. El radio de la burbuja era de  $4,32 \times 10^{-3}$  m. En (a) la línea roja es el ajuste usando la ecuación 2.27

Del análisis de las señales sonoras hay tres parámetros básicos que uno puede extraer respecto de la física del fenómeno. Primero, y el más obvio, la energía liberada en la ruptura, ésta está asociada a la fisicoquímica de interface y a la geometría de la burbuja; el segundo es la frecuencia característica del sonido emitido, relacionada también con la geometría y finalmente el tiempo característico de decaimiento de la señal, relacionado con la duración y dinámica del evento de ruptura.

### 3.2.1 Energía en la ruptura.

Tal y como vimos en la sección § 2.2.2, la energía que llega al micrófono se puede calcular, en unidades arbitrarias, por la integral,

$$E_{mic} \propto \int_0^{\infty} P(t)^2 dt \quad (3.5)$$

Siendo  $P$  la amplitud instantánea de la onda de sonido. El micrófono solo captura una fracción de la energía total liberada en la ruptura, que depende de la distancia del micrófono a la burbuja,  $d$ , y del área del sensor del micrófono,  $A_{mic}$ . Si llamamos  $E_T$  a la energía total

liberada, la fracción de energía medida en el micrófono, asumiendo que la onda de presión es esférica, viene dada por,

$$E_{mic} = \frac{E_T}{4\pi d^2} A_{mic} \quad (3.6)$$

Si asumimos ahora que la energía total de la onda de presión viene de la energía superficial,  $E_s$ , entonces  $E_T \sim E_s \sim 2\gamma A_b$ , siendo  $A_b$  el área de la burbuja y  $\gamma$  la tensión superficial.

En la Figura 3.5 representamos la energía liberada en función del radio de la burbuja al cuadrado ( $A_b \sim r_b^2$ ), para las tres concentraciones de surfactante estudiadas,  $c_s = 1$  mM (cmc),  $c_s = 10$  mM y  $c_s = 25$  mM.

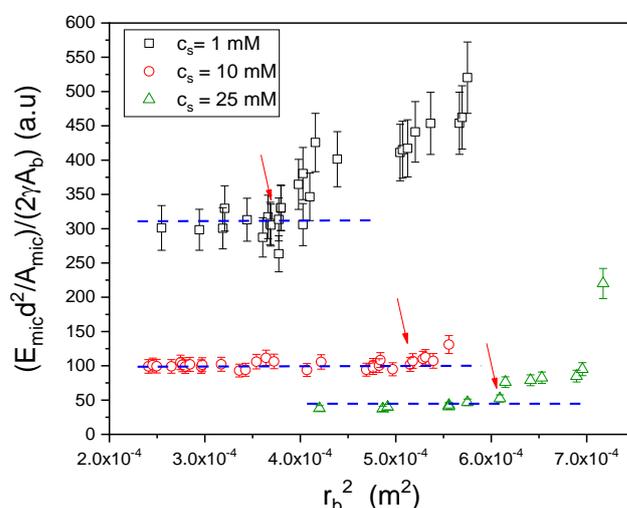


Figura 3. 5: Liberación de energía (expresada como  $\frac{E_{mic} d^2}{2\gamma A_{mic} A_b}$ , con  $d$  como la distancia al micrófono y  $\gamma$  la tensión superficial) en función del área de la burbuja,  $A_b$ , para tres concentraciones de surfactante , 1 mM (cuadrados), 10 mM (círculos) y 25 mM (triángulos). El radio mínimo de burbuja fue de 4 mm y el máximo de 8 mm

Nótese que en la Figura 3.5 representamos en el eje  $y$ , la energía en una forma derivada de la ecuación anterior (3.6), que debería ser independiente del área de la burbuja (es decir, todos los puntos deberían caer sobre una línea horizontal). Es evidente, a partir de la figura, que la energía liberada disminuye con la concentración de tensioactivo, y que los puntos experimentales se desvían de la línea horizontal a partir de cierto valor de  $r_b$ , dependiendo de la concentración de surfactante. Para tamaños de burbuja mayores a este, la energía aumenta con el área de la burbuja (ver flechas en la Figura 3.5).

Estos resultados, en particular la dependencia con la concentración, indican que la energía de la onda de presión,  $E_T$ , no es exactamente igual a la energía superficial,  $E_s$  ( $\sim 2\gamma A_b$ ), que debido a que la tensión superficial es la misma para todas las disoluciones, no debería mostrar una dependencia con la concentración. Esta dependencia se debe a que parte de la

energía superficial se convierte en energía cinética del líquido y parte se disipa en forma de calor cuando la burbuja rompe, y esto sí depende de la concentración de surfactante. En el caso general uno podría escribir,  $E_T = E_s - (E_k + E_d)$ , siendo  $E_k$ , la energía cinética transferida al líquido y  $E_d$  la energía disipada como calor. Por lo tanto, la energía puede expresarse convenientemente como,

$$\tilde{E} = \frac{E_{mic}d^2}{\gamma A_{mic}A_b} \sim \left(1 - \frac{(E_k + E_d)}{E_s}\right) \quad (3.7)$$

En la ecuación previa se omitieron todas las constantes numéricas. Esta es la representación que usamos en la Figura 3.5, y como ya se dijo,  $\tilde{E}$  debería ser una línea horizontal, si la tensión superficial es constante claro, con una ordenada al origen que dependería de la energía transferida en forma de energía cinética al líquido y la disipada como calor. Los puntos experimentales caen de hecho sobre una línea horizontal dentro de cierta región de tamaño de burbuja, pero las ordenadas al origen dependen de la concentración de tensioactivo, a pesar que la tensión superficial de equilibrio de las tres disoluciones es, como dijéramos, la misma (ver Figura 3.1). Los valores de las ordenadas al origen son 310, 100, y 45 (a.u) aproximadamente para  $c_s = 1$  mM, 10 mM, y 25 mM, respectivamente. Esto indicaría, a partir de la ecuación 3.7, que fracciones más grandes de la energía superficial se convierten en calor y energía cinética del líquido a medida que las soluciones de tensioactivo se hacen más concentradas. Al respecto, vale la pena mencionar que observamos, para  $c_s = 1$  mM, un drenaje rápido de líquido en los films de las burbujas antes de que ocurra la ruptura, donde se observa una transición abrupta de los espesores de los films, de Common Black films (CBF) a Newton Black films (NBF), ver Figura 1.13. Esto puede verse en la secuencia mostrada en la Figura 3.6, donde se logró capturar el proceso mencionado.

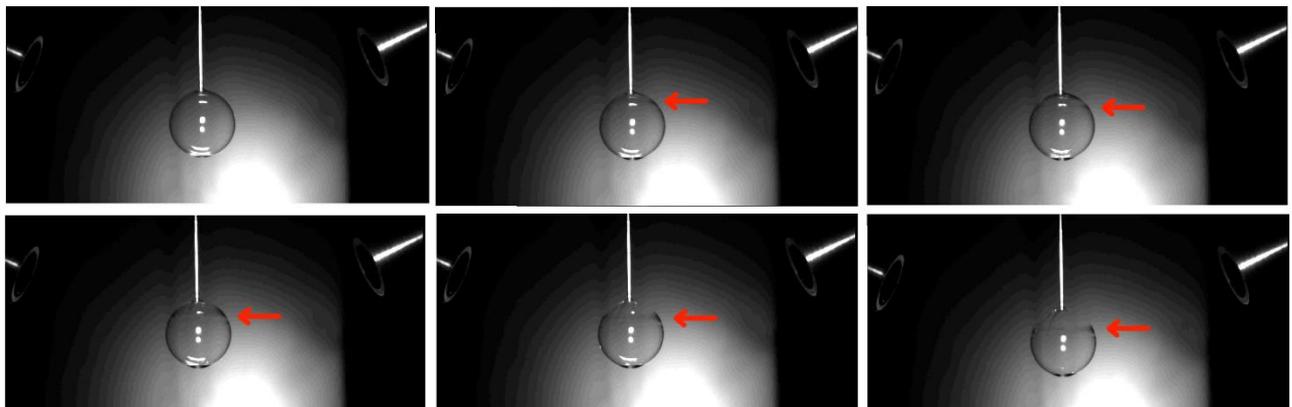


Figura 3. 6: Secuencia de imágenes de una burbuja que muestra el drenaje del líquido y consecuentemente, el comienzo de la transición del espesor de la película,  $c_s = 1$  mM

Para  $c_s = 10$  y  $25$  mM no se observó este rápido drenaje de la película, con lo cual, para estas concentraciones, las películas serían más gruesas en el momento de la ruptura de la burbuja, por lo tanto, cuando el colapso de la burbuja libera la energía interfacial, una mayor porción de ésta se transforma en energía cinética del líquido y calor. Además, las viscosidades de volumen de las disoluciones aumentan a medida que aumenta la concentración de tensioactivo, lo que significa que se podría disipar más energía como calor para  $c_s = 10$  y  $25$  mM que para  $c_s = 1$  mM. Las viscosidades se midieron mediante el método del viscosímetro capilar dando los valores  $1,02 \times 10^{-3}$ ,  $1,36 \times 10^{-3}$  y  $1,94 \times 10^{-3}$  kg (m.s)<sup>-1</sup> para  $c_s = 1$ ,  $c_s = 10$  y  $c_s = 25$  mM, respectivamente. Esto es 1,14, 1,5 y 2,2 más alto que la viscosidad del agua a la misma temperatura (25 °C). Todo esto explicaría por qué la energía captada por los micrófonos disminuye con la concentración de surfactante, como se observa en la Figura 3.5.

Aunque la ecuación 3.7 indica que todos los puntos experimentales deben caer sobre una línea horizontal independientemente del tamaño de la burbuja, se observa, como ya indicamos, una desviación para tamaños de burbuja superiores a un cierto valor. Esto es más evidente para  $c_s = 1$  mM, pero las desviaciones se observan para las tres concentraciones de tensioactivo, siendo el área de burbuja en la que esto ocurre una función creciente con las concentraciones de tensioactivo (ver flechas rojas en la Figura 3.5). No sabemos la razón de esto. Una posibilidad es que, como a medida que aumenta el tamaño de la burbuja, el área de la interfaz también aumenta y, para un cierto tamaño de burbuja, el reservorio de tensioactivo, que es surfactante contenido en el líquido de los films que rodean la burbuja, se agota y no puede suministrar la cantidad necesaria de moléculas de tensioactivo para mantener la tensión superficial constante e igual al valor de equilibrio. El correspondiente aumento de la tensión superficial produce un aumento de la energía liberada. Esto es consistente con la observación de que el tamaño de burbuja en el que el comportamiento se desvía de la línea horizontal aumenta con la concentración de tensioactivo. Téngase en cuenta que en la Figura 3.5, la energía aumenta de forma aproximadamente lineal con  $r_b^2$  para  $c_s = 1$  mM, comportamiento consistente con la interpretación dada.

### 3.2.2 Frecuencia de la onda de sonido y geometría de la cavidad resonante

Como ya vimos, a partir de la transformada de Fourier de las señales sonoras, se pueden obtener las frecuencias características del sonido emitido por el colapso de la burbuja. La Figura 3.7 muestra, en escala doble logarítmica, las frecuencias obtenidas de las transformadas de Fourier en función del radio de burbuja,  $r_b$ , para las tres concentraciones de surfactante estudiadas.

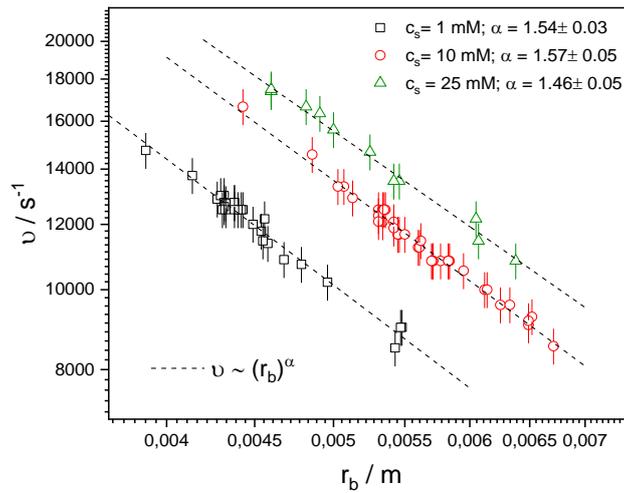


Figura 3. 7: Frecuencia fundamental en función del radio de burbuja para  $c_s = 1$  mM (círculos);  $c_s = 10$  mM (cuadrados) y  $c_s = 25$  mM (triángulos). Las líneas son ajustes con la ley de potencia  $\nu_0 \sim r_b^\alpha$

Las líneas en la figura corresponden a ajustes con leyes de potencia,  $\nu_0 \sim r_b^\alpha$ . En la Tabla 3.1 se condensan los resultados obtenidos para todas las disoluciones, siendo los valores mostrados el promedio de las medidas en los cuatro micrófonos (ver esquema Figura 2.22, § 2.2.2), corregidos por la distancia burbuja-micrófono, y de al menos 10 mediciones independientes por cada micrófono (las barras de error en la Figura 3.7 es la desviación estándar de aproximadamente 40 mediciones: 10 repeticiones en 4 microfones).

Tabla 3. 1: Valores del exponente  $\alpha$  para la ley de potencia  $\nu_0 \sim r_b^\alpha$

$c_s$ /mM	$\alpha$
1	-1,54 ± 0,03
10	-1,57 ± 0,05
25	-1,46 ± 0,05

Nótese que en todos los casos la frecuencia disminuye con el radio de burbuja siguiendo una ley de potencia con exponente muy cercano a 3/2 independientemente de la concentración de tensoactivo.

Veamos cómo podemos explicar este comportamiento. Supongamos que las burbujas se rompen por nucleación y crecimiento de un agujero en su superficie, a través del cual se emite el sonido. La formación inicial de este agujero podría seguir cualquiera de los mecanismos teóricos de colaescencia (Vrij o de Gennes) planteados en la sección 1.3.2. Independientemente del mecanismo, el sonido emitido a través de dicho agujero podría interpretarse, en una primera aproximación, utilizando el modelo de resonador de Helmholtz [205], esquematizado en la Figura 3.8.

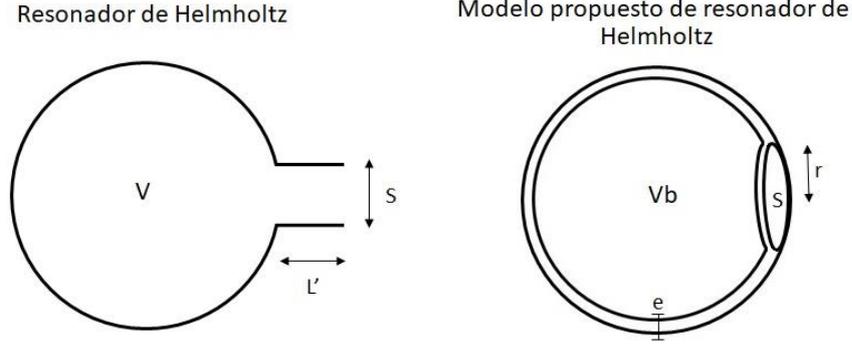


Figura 3. 8: Esquema del modelo de resonador de Helmholtz para una burbuja

La frecuencia del resonador de Helmholtz viene dada por:

$$\nu = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{S}{V_b L'}} \quad (3. 8)$$

Siendo  $c$  la velocidad del sonido,  $V_b$  el volumen de la cavidad resonante (la burbuja en nuestro caso),  $S$  el área del orificio a través del cual se emite el sonido y  $L'$  la longitud efectiva del cuello del resonador dada por:  $L' = e + ar$ , siendo  $e$  la longitud del cuello (el espesor de la película en nuestro caso),  $r$  el radio del agujero (asumiendo que es circular) y  $a$  una constante con valores entre 1,4 y 1,7.

Debido a que  $V_b \sim (r_b)^3$ , siendo  $R_b$  el radio de la burbuja, entonces  $\nu_0 \sim r_b^{-3/2}$ , y como  $c = \lambda_0 \nu$ , tenemos entonces

$$\nu \sim \frac{1}{\lambda_0} \sim r_b^{-3/2} \quad (3. 9)$$

Esta ley de escala derivada del modelo predice que la frecuencia del sonido emitido sigue una ley de potencia con exponente  $-3/2$ , que es lo que observamos experimentalmente en la Figura 3.7 y en la Tabla 3.1.

Ahora bien, en la Figura 3.7 también observamos que, para un radio de burbuja dado, la frecuencia de las ondas sonoras aumenta con la concentración de surfactante. Esto parece indicar una diferencia en la relación  $S/L'$  en la ecuación 3.8 del modelo de Helmholtz para cada concentración de tensioactivo. De la ecuación 3.8 tenemos,

$$\frac{S}{L'} = \frac{\pi(r^*)^2}{e + ar^*} = \nu^2 V_b \left(\frac{2\pi}{c}\right)^2 = \nu^2 \frac{4}{3} \pi r_b^3 \frac{4\pi^2}{c^2} \quad (3. 10)$$

Si se toma  $r^* \sim e/2$  en la ecuación 3.10 [127], y para burbujas del mismo tamaño ( $r_b$  constante), se obtiene que la frecuencia dependería del espesor de la película como,

$$v \sim \sqrt{e} \quad (3.11)$$

Como se ha mencionado, para el mismo  $r_b$ , la frecuencia de la onda sonora emitida aumenta con la concentración de tensioactivo. Por ejemplo, para  $r_b = 0,005 \text{ m}$ , las frecuencias son  $\nu_1 \sim 10100 \text{ s}^{-1}$ ;  $\nu_{10} \sim 13300 \text{ s}^{-1}$  y  $\nu_{25} \sim 15400 \text{ s}^{-1}$  para  $c_s = 1$ ,  $c_s = 10$  and  $c_s = 25 \text{ mM}$  respectivamente (Ver Figura 3.7). A partir de esos datos y la ecuación 3.11 podemos hacer una estimación aproximada de los espesores relativos,  $e_1/e_{10} \sim 0,6$  y  $e_1/e_{25} \sim 0,4$ , donde los subíndices representan la concentración de surfactante. Esto indicaría que las películas líquidas son más gruesas para las soluciones de tensioactivo más concentradas en el instante en que se rompen las burbujas. Esto respalda la observación que hicieramos previamnete sobre el drenaje rápido observado para  $c_s = 1 \text{ mM}$ , pero no para las concentraciones más altas (Figura 3.6, y discusión asociada).

Sin embargo, es necesario mencionar que  $r$ , el radio del orificio de apertura, no es constante. El orificio se abre continuamente a una cierta velocidad, llamada velocidad de Culick,  $\dot{r}$  [206], que depende del espesor de la película  $e$ , la tensión superficial,  $\gamma$ , y la densidad del líquido,  $\rho$ , de manera que,

$$\dot{r} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho e}} \quad (3.12)$$

Por integración de esta velocidad obtenemos la variación temporal del radio del agujero,

$$r(t) = \left(\frac{2\gamma}{\rho e}\right)^{\frac{1}{2}} t \quad (3.13)$$

De esta manera, la frecuencia del sonido emitido, según el modelo de resonador de Helmholtz (ecuación 3.8) debería cambiar con el tiempo. Sin embargo, esta dependencia de la frecuencia no se observó en nuestros datos, como veremos a continuación.

### 3.2.3 Tiempo característico de ruptura.

En la Figura 3.4a se observa que la onda de presión decae en el tiempo. Es lógico asociar esto al tiempo característico de duración del evento de ruptura. Las señales se ajustan bien con la ecuación de una onda amortiguada,

$$P(t) = P_0 + A \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \sin\left(\frac{\pi(t - t_r)}{T}\right) \quad (3.14)$$

Siendo  $P(t)$  la amplitud de la onda sonora en función del tiempo,  $P_0$  el nivel de ruido,  $A$  es la amplitud inicial de la onda,  $\tau$  el tiempo característico de decaimiento,  $t_r$  el tiempo al cual inicia el proceso de ruptura (fase) y  $T$  el período de la onda. El ajuste mostrado en la Figura 3.4a es un buen ejemplo de la calidad de ajuste de la mayoría de las señales estudiadas. En la Figura 3.9 se representan los valores de  $\tau$  obtenidos de los ajustes con la ecuación 3.14, en función del tamaño de burbuja y para cada concentración de tensoactivo.

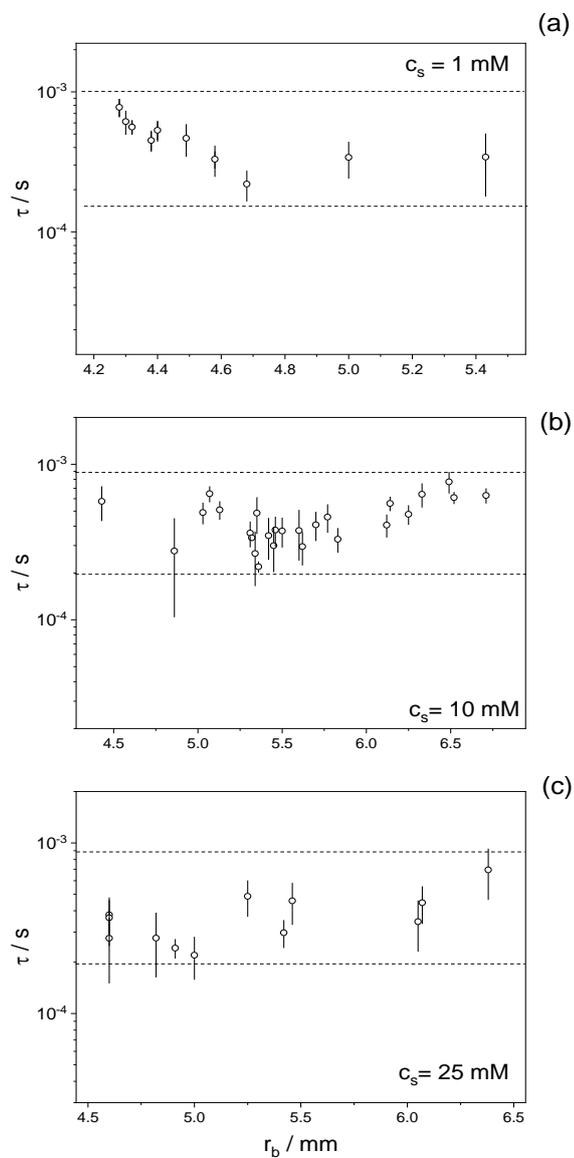


Figura 3. 9: Tiempos característicos  $\tau$ . (a)  $c_s = 1 \text{ mM}$ ; (b)  $c_s = 10 \text{ mM}$ ; (c)  $c_s = 25 \text{ mM}$

Los tiempos característicos del proceso de ruptura que se obtuvieron mediante el análisis de las ondas sonoras, son muy similares a los encontrados en [207],  $\tau \sim 4 \times 10^{-4}$  s, donde se han usado cámaras ultrarápidas para seguir el proceso. Como se observa en la Figura 3.9, en todos los casos, los tiempos característicos caen en el intervalo de  $2 \times 10^{-4}$  a  $8 \times 10^{-4}$  s. De estos datos podemos decir que no observamos una correlación clara entre los tiempos de ruptura y el tamaño de las burbujas o la concentración de tensioactivo.

Intentaremos hacer a continuación un cálculo sencillo para tener una idea del orden de magnitud esperable de estos tiempos de ruptura. Supongamos que el tiempo característico de ruptura es del orden del tiempo necesario para que el agujero inicial producido en el film, el que produce la rotura, moviéndose a una velocidad dada por la ecuación de velocidad de Culick (ecuación 3.12), recorra una distancia igual a la mitad del perímetro de la burbuja, entonces tendríamos,

$$\tau \sim \frac{\pi r_b}{\dot{r}} = \sqrt{\frac{\rho e}{2\gamma}} \pi r_b \quad (3.15)$$

Usando  $r = 5 \times 10^{-3} m$  (el tamaño medio de burbuja usado en este trabajo),  $\gamma = 28 \times 10^{-3} Nm^{-1}$ ;  $\rho = 1000 kgm^{-3}$  y  $e = 50 nm$  (espesor típico para una película negra común, CBF), obtenemos  $\tau = 4,7 \times 10^{-4} s$ . Este valor es muy cercano a los obtenidos de las señales sonoras, sin embargo, se debe tomar con precaución, ya que en el cálculo anterior se asumió que la dinámica de la apertura del agujero está controlada por inercia (modelo de Culick) y que el espesor de la película es uniforme. Recuérdese que, en nuestro caso, el espesor de la película variaba según la concentración de tensioactivo. Las diferencias en los espesores de la película líquida, y también de las viscosidades en volumen, podrían ser el origen de la dispersión de los puntos experimentales observados en la Figura 3.9 y la falta de una correlación clara con el tamaño de burbuja.

### 3.2.4 Dinámica de la presión interna de una burbuja

El dispositivo experimental (Figura 2.22, § 2.2.2) con el cual capturamos las ondas de sonido, contaba además con un transductor de presión diferencial que nos permitía seguir la evolución de la presión interna en la burbuja durante el proceso de colapso. En la Figura 3.10a se puede ver todo el proceso desde la inyección de aire, la formación de la burbuja, el tiempo transcurrido hasta que la burbuja comienza a colapsar y el proceso de colapso en sí. En el recuadro (b) se muestra una ampliación de la evolución de la presión interna con el tiempo desde el momento en que se crea la burbuja hasta que se rompe. Nótese que, para las soluciones con concentraciones  $c_s = 1$  mM, la presión disminuye continuamente hasta que la burbuja colapsa. La evolución temporal de la presión interna en esta zona se puede ajustar

muy bien con una función biexponencial. En la Figura 3.10 se muestra la curva de ajuste, que da tiempos característicos de  $\tau_1 = 0,45 \pm 0,1$  s y  $\tau_2 = 67,4 \pm 2$  s. Es importante destacar aquí que estos tiempos característicos son muy similares a los encontrados en las curvas de tensión superficial dinámica que se muestran en Figura 3.3, sugiriendo que el efecto podría tener una relación con la tensión superficial dinámica, aunque, como lo veremos luego, podría ser una simple coincidencia.

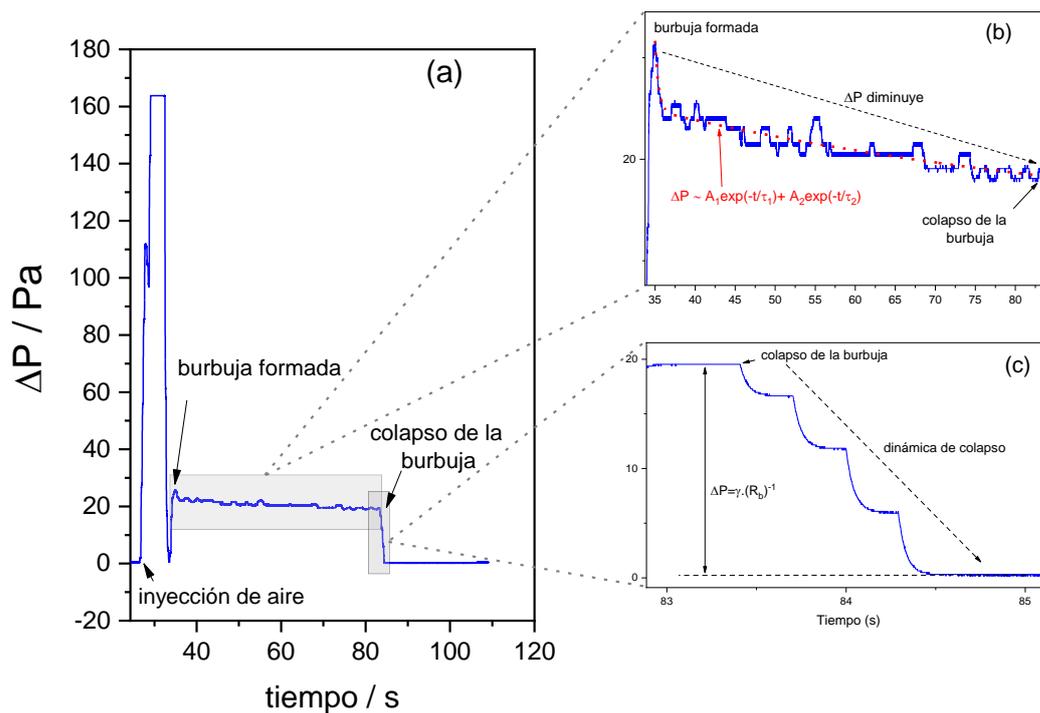


Figura 3. 10:  $c_s = 10^{-3}$  M. Mostramos la presión diferencial (diferencia de presión entre el interior y el exterior de la burbuja) en función del tiempo. (a) Proceso completo de formación y colapso de burbujas; (b) zoom del período de existencia de la burbuja; (c) zoom de la región donde colapsa la burbuja

Para las concentraciones  $c_s = 10$  y  $25$  mM, a diferencia de la concentración  $c_s = 1$  mM, la presión interna permanece constante hasta que la burbuja colapsa (Figura 3.11b).

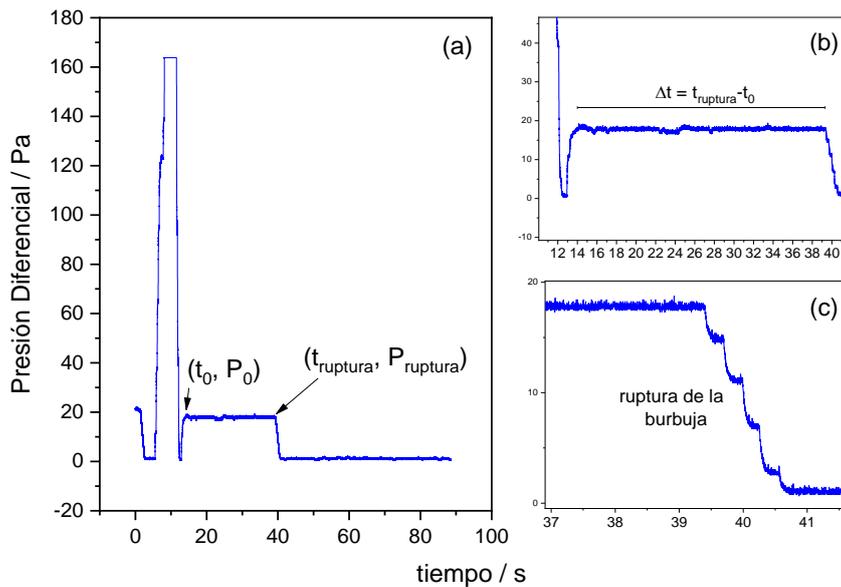


Figura 3. 11: Presión interna de la burbuja para  $c_s = 10\text{mM}$

En el panel (c) de las Figura 3.10 y 3.11 se muestra  $P(t)$  durante el colapso de la burbuja. La presión evoluciona por escalones, cada una de esas relajaciones es una exponencial simple con exactamente el mismo tiempo de relajación,  $4,5 \times 10^{-2}$  s. Evidentemente lo que estamos midiendo no está relacionado con la dinámica de la burbuja, sino con la dinámica y los tiempos de respuesta del transductor de presión (ver Figura 3.12). Recuérdese que el tiempo característico de ruptura de una burbuja, medido a partir de la caída de las señales de sonido, es de aproximadamente  $4 \times 10^{-4}$  s, es decir, 2 órdenes de magnitud menor que el tiempo de relajación de los pasos de presión.

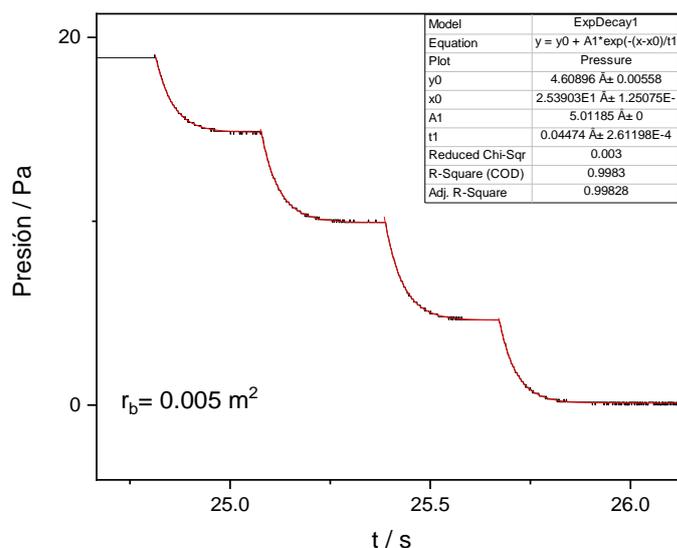


Figura 3. 12: Presión interna como función del tiempo durante el colapso de una burbuja. Todos los pasos observados siguen una relajación monoexponencial (líneas rojas) con el mismo tiempo característico

Aun así, las medidas de presión diferencial han aportado datos útiles, que se resumen en la Tabla 3.2. A saber, la presión diferencial nos permite obtener la tensión interfacial, a partir de la ecuación de Laplace. También podemos extraer de la evolución temporal de la presión interna, el tiempo que tarda el film en romperse desde su creación,  $\Delta t = t_{ruptura} - t_0$ . Por otro lado, también tenemos, mientras la burbuja aún persiste, la velocidad de cambio de la presión interna en el tiempo,  $\Delta P / \Delta t$ , siendo  $\Delta P$  y  $\Delta t$  la diferencia entre la presión cuando se forma la burbuja ( $P_0$  a  $t_0$ ) y la presión en el momento en que colapsa a  $t_{ruptura}$  (ver Figura 3.10 y 3.11).

Tabla 3. 2: Datos obtenidos a partir de las medidas de presión diferencial

<b>Conc.</b> <b>(mM)</b>	$\Delta t = t_{ruptura} - t_0$ <b>(s)</b>	$\Delta P / \Delta t$ <b>(Pa. s<sup>-1</sup>)</b>	$\gamma' = \left( \frac{P_{ruptura} r_b}{4} \right)$ <b>(mN. m<sup>-1</sup>)</b>	$\gamma = \left( \frac{P_0 r_b}{4} \right)$ <b>(mNm<sup>-1</sup>)</b>
1	44 ± 10	-0,11 ± 0,03	23 ± 2	29 ± 2
10	29 ± 4	-0,0025 ± 0,001	30 ± 2	30 ± 2
25	10 ± 3	-0,06 ± 0,02	27 ± 2	26 ± 4

En la tabla se ve que el tiempo transcurrido entre la formación de burbujas y el colapso ( $\Delta t$ ), es decir la estabilidad de la burbuja, disminuye a medida que aumenta la concentración de tensioactivo. Sin embargo, la estabilidad de las espumas macroscópicas va en la dirección opuesta, aumenta a medida que aumenta la concentración de surfactante. Es evidente que

la estabilidad macroscópica de la espuma no está directamente relacionada con la estabilidad de una sola película o burbuja (aislada) sino que algún otro mecanismo es responsable de la estabilidad global.

En la tabla se calculan dos valores de tensión superficial a partir de las presiones internas, una usando la presión al momento de la ruptura y otra con la presión inmediatamente después de formada la burbuja. Es de hacer notar que para  $c_s = 1$  mM, la tensión superficial calculada utilizando la presión en el momento de la ruptura de la burbuja,  $\gamma'$  en la Tabla 3.2, esta aproximadamente  $6 \text{ mN m}^{-1}$  por debajo de la tensión superficial calculada con  $P_0$ , que a su vez coincide con la tensión de equilibrio ( $\sim 28 \text{ mNm}^{-1}$ ) medida con el método de la placa de Wilhelmy (ver Figura 3.1). En cambio, para las soluciones con concentraciones  $c_s = 10$  y  $25$  mM,  $\gamma \approx \gamma'$  e iguales a la tensión de equilibrio medida por Wilhelmy.

En relación con esta última observación, analicemos ahora la evolución de la presión interna de la burbuja con el tiempo, entre el momento de su creación y el instante en que colapsa. Vimos que la presión cambia solo para  $c_s = 1$  mM y que la evolución sigue la funcionalidad de una biexponencial. La ecuación de Young-Laplace para burbujas esféricas es (tener en cuenta que hay dos interfaces líquido-gas en una burbuja),

$$\Delta P(t) = \frac{4\gamma(t)}{r_b} \quad (3.16)$$

Donde hemos hecho explícita la posible dependencia temporal de la tensión interfacial,  $\gamma(t)$ . Debido a que es una observación experimental que el radio de la burbuja no cambia durante el proceso (si bien el líquido drena, el radio de la burbuja permanece sin cambios), dentro del error experimental, la única explicación que queda, para el cambio en la presión interna, es un cambio en la tensión superficial,  $\gamma(t) = \Delta P(t)r_b/4$ . El primer pensamiento que tuvimos, fue analizar la posibilidad de que estos cambios de tensión superficial sean debido a la dinámica de adsorción del surfactante luego del instante inicial de creación de la burbuja. Vimos antes que la evolución temporal de la tensión superficial, la tensión superficial dinámica, a  $c_s = 1$  mM sigue, para tiempos cortos, un decaimiento exponencial con un tiempo característico de  $0,45 \pm 0,01$  s, tiempo que coincide con el  $\tau_1$  del decaimiento de  $\Delta P(t)$  en la Figura 3.10b. A tiempos grandes, cercanos al equilibrio, la caída de la tensión superficial también se ajusta bien con una exponencial, esta vez con un tiempo característico de  $74 \pm 4$  s, que también está cerca de  $\tau_2$  encontrado para el  $\Delta P(t)$  en la Figura 3.10b,  $\sim 67$  s. Sin embargo, esto podría ser solo una coincidencia. Particularmente porque la tensión superficial calculada usando la ecuación 3.16, en la Tabla 3.2, da un valor  $6 \text{ mN m}^{-1}$  por debajo de la tensión superficial de equilibrio medida en la interfaz solución - aire por medio de la técnica de placa de Wilhelmy. Nuestra segunda hipótesis respecto al cambio de presión interna en la

burbuja a  $c_s = 1 \text{ mM}$  involucra la transición observada a simple vista en los films (Figura 3.6) de CBF a NBF, mencionado anteriormente. En este caso, si se forma una película negra de Newton por drenaje de líquido, la tensión superficial debería evolucionar desde aquella de la solución de tensioactivo a la de un compuesto orgánico,  $\gamma = 22 \text{ mNm}^{-1}$ , un valor muy cercano al  $\gamma' = 23 \text{ mNm}^{-1}$ , en la Tabla 3.2. A partir de estos resultados es que creemos que el tiempo de evolución de la presión interna podría ser una combinación de ambos procesos, la dinámica de adsorción del surfactante y la transición del espesor de la película de CBF a NBF, debido al drenaje.

Para las soluciones más concentradas no se observaron ni los cambios de presión ni la transición del espesor de la película. Las concentraciones de tensioactivo son, en un caso, 10 veces y en el otro 25 veces mayores que para 1 mM, con lo cual, la dinámica de adsorción de tensioactivo es mucho más rápida. Por otro lado, a esas concentraciones se presentan agregados micelares tipo gusano [208] que podrían ser responsables de que no se produzca la transición CBF a NBF. La presencia de agregados grandes en las películas líquidas puede impedir el adelgazamiento de la película y ralentizar el drenaje, estabilizando estéricamente los films. Además, el aumento de la viscosidad en volumen debido a la presencia de estas micelas tipo gusano, ralentiza la velocidad de drenaje. Recuérdese que, independientemente de si el drenaje está controlado por disipación en nodo o en canal, la velocidad va inversamente con la viscosidad (ver §1.3.2, ecuaciones 1.55 y 1.56).

### 3.3. Dinámica de Colapso en Espumas 2D. Self-Organized Criticality (SOC).

Recordemos que uno de nuestros objetivos es el de comprender en mayor profundidad la dinámica de colapso en espumas líquidas, en particular la dinámica colectiva. Como se ha dicho al principio de este capítulo, nuestra hipótesis de partida es que se pueden producir avalanchas de rupturas desencadenadas, al menos en parte, por la liberación de energía durante la ruptura inicial de una sola burbuja, es por ello que realizamos los estudios y análisis anteriores a cerca de rupturas de burbujas aisladas. Veamos ahora la conexión que tienen éstos con la dinámica de colapso en espumas 2D. En este caso las espumas son simplemente una monocapa de burbujas empaquetadas sobre la superficie líquida de la disolución de tensioactivo a analizar.

En la Figura 3.13 mostramos los resultados del sonido captado por uno de los micrófonos (ver § 2.2.2, Figura 2.24) en función del tiempo para una balsa de burbujas estabilizadas con G12 a  $c_s = 1 \text{ mM}$ . En el panel (a) de la figura, se muestra una porción de la señal que muestra sucesivos eventos de ruptura de burbujas en un lapso de 90 segundos,

en los paneles (b) y (c) se realiza una ampliación en una región hasta mostrar una sola señal de sonido correspondiente a la ruptura de una burbuja individual (panel c).

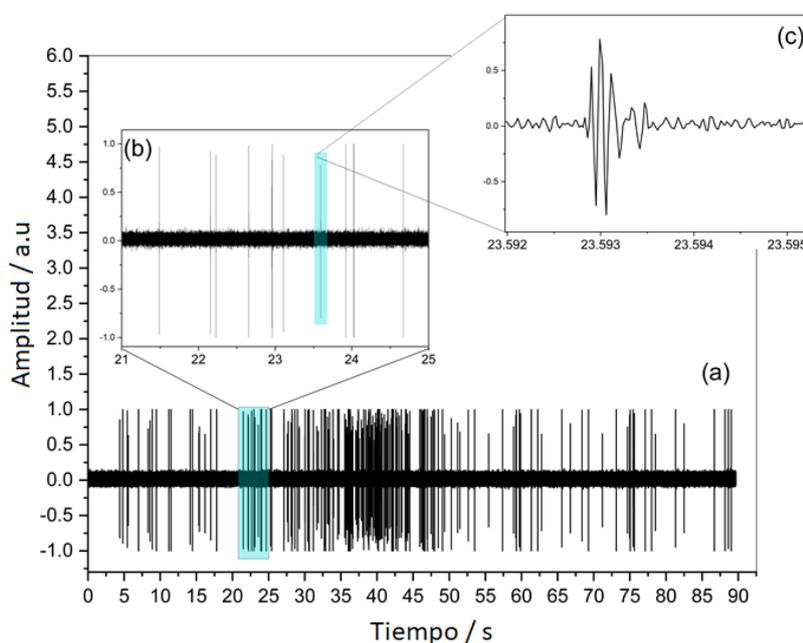


Figura 3. 13: Señales de sonido típicas emitida por una balsa de burbujas colapsando. (a) porción de una señal de aproximadamente 90 segundos. Cada pico es un evento de ruptura de burbujas; (b) zoom de una región que muestra 11 rupturas; (c) zoom de una región con una sola ruptura de burbuja

De la imagen anterior podemos ver la presencia de rupturas de burbujas en avalanchas, debido a la seguidilla de picos presentes en la pista de audio. De dichas pistas, y como se detalló en la sección 2.2.2 de Materiales y Métodos, extrajimos los tiempos en que ocurre cada ruptura utilizando un programa de desarrollo propio (ver §2.2.2, y Apéndice C). Al contar el número de eventos, rupturas, y su distribución temporal, hemos podido hacer estadística sobre la dinámica de colapso en estas espumas.

En el panel (a) de las Figura 3.14, 15 y 16 se presentan las funciones de distribución de tiempos entre dos rupturas sucesivas,  $D(t)$ , como función de "t", donde "t" es el tiempo transcurrido entre dos rupturas sucesivas y  $D(t)$  es el número de burbujas que se rompen en un tiempo  $\leq t$ , después de la ruptura previa de una burbuja, dividido por el número inicial de burbujas. De manera similar, en las Figura 3.14, 3.15 y 3.16 b presentamos la función distribución de los tamaños de las avalanchas,  $D(s)$ , en función del tamaño de la avalancha, "s".  $D(s)$  es el número observado de avalanchas de tamaño "s", dividido por el número total de avalanchas o eventos; "s" es simplemente el número de burbujas involucradas en una avalancha. Se muestran las funciones de distribución para las tres concentraciones de tensoactivo estudiadas,  $c_s = 1$  mM,  $c_s = 10$  y  $25$  mM.

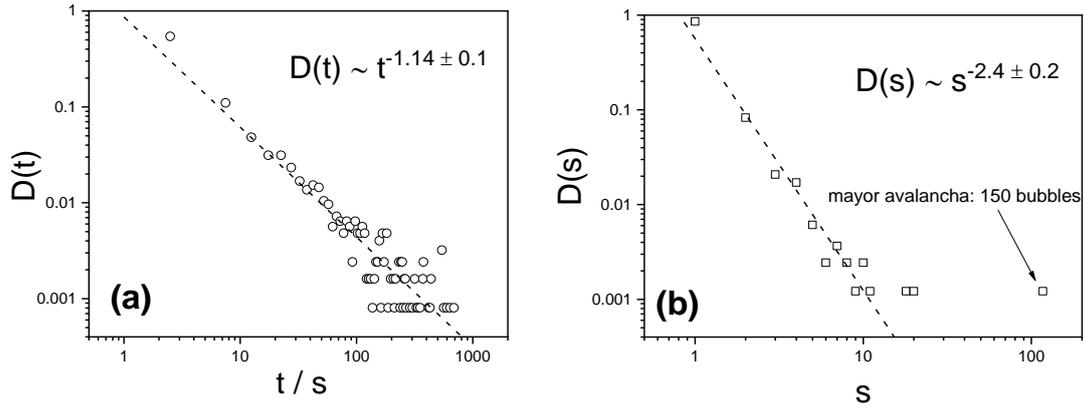


Figura 3. 14: (a) función de distribución de tiempos  $D(t)$ . (b) función de distribución de los tamaños de las avalanchas  $D(s)$ . Ambas son funciones de distribución para la dinámica del colapso de una balsa de burbujas. La concentración de tensoactivo usada para estabilizar las burbujas fue de 1 mM. Los datos se recopilaron sobre 10 mediciones independientes que constan de aproximadamente 200 burbujas

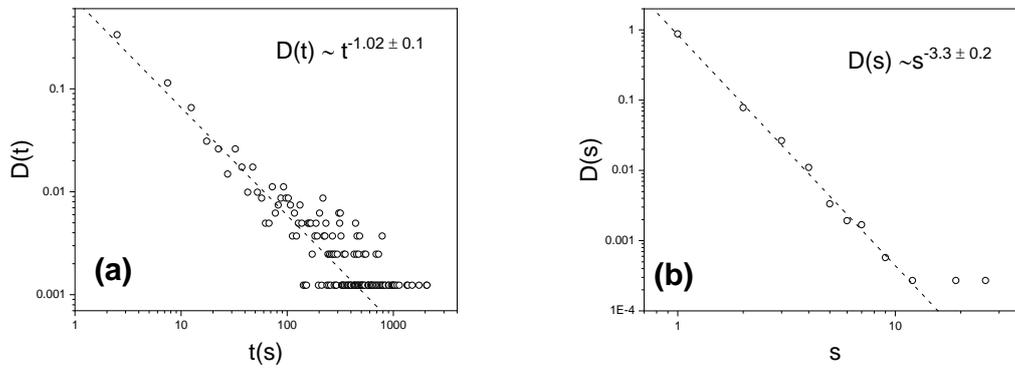


Figura 3. 15: (a) función de distribución de tiempos  $D(t)$ . (b) función de distribución de los tamaños de las avalanchas  $D(s)$ .  $c_s= 10$  mM. Los datos se recopilaron sobre 10 mediciones independientes que constan de aproximadamente 200 burbujas

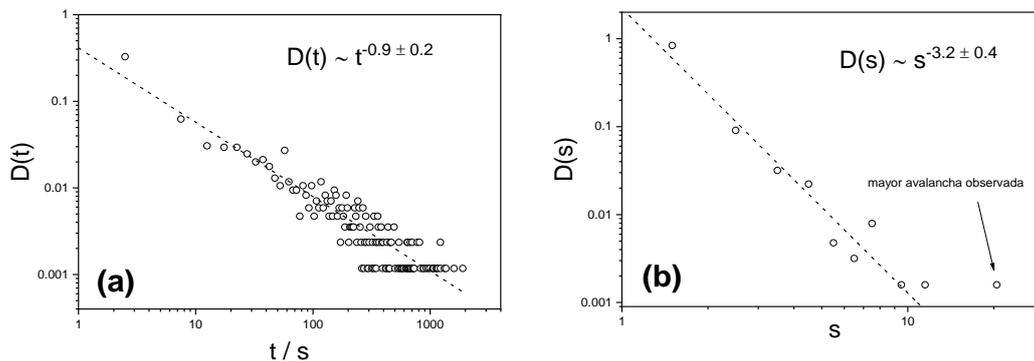


Figura 3. 16: a) función de distribución de tiempos  $D(t)$ . (b) función de distribución de los tamaños de las avalanchas  $D(s)$ .  $c_s= 25$  mM. Los datos se recopilaron sobre 10 mediciones independientes que constan de aproximadamente 200 burbujas

Las dos funciones de distribución,  $D(s)$  y  $D(t)$ , para las tres concentraciones de surfactante, siguen leyes de potencia. Los exponentes de dichas leyes de potencia,  $\alpha$  para

$D(t)$  y  $\beta$  para  $D(s)$ , se condensan en la Tabla 3.3. Nótese que todos los exponentes son menores o iguales a aproximadamente 3, considerando los errores.

Tabla 3. 3: Exponentes de las leyes de potencia encontrados para las funciones de distribución de tamaños y tiempos de avalanchas en las balsas de burbujas

$c_s/mM$	$\alpha, D(t) \sim t^{-\alpha}$	$\beta, D(s) \sim s^{-\beta}$
1	$1,14 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,2$
10	$1,02 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$
25	$0,9 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,4$

Leyes de potencia similares se encuentran en un sinnúmero de fenómenos físicos en apariencia no relacionados, como ser la energía liberada en terremotos, la dinámica en pilas de materiales granulares, en la evolución y extinción de especies, en el alcance de las crisis bursátiles, entre muchos otros. Todos estos sistemas exhiben una dinámica compatible con Criticalidad Auto-Organizada (SOC) [2]. ¿Es posible que las espumas líquidas se auto-organicen en un estado crítico [3,209–212]?

Como se mencionara en la Sección 1.3.3, todos los ingredientes necesarios para observar un comportamiento dinámico tipo SOC pueden reconocerse en la dinámica de ruptura de burbujas en espumas líquidas macroscópicas, a saber, (1) un sistema en estado metaestable conducido lentamente hacia el equilibrio por una fuerza o campo externo, (2) separación de escalas temporales entre la relajación interna y éste campo externo, y (3) la existencia de umbrales para la propagación de la “señal”, por ejemplo una avalancha en una pila de arena. Las espumas son sistemas metaestables que son continuamente impulsadas hacia el estado de equilibrio por medio del drenaje y el coarsening (campo externo lento). Esta dinámica dura de minutos a semanas o incluso meses, pero la relajación interna local, la ruptura de una burbuja, ocurre dentro del rango de fracciones de milisegundos (separación de escalas de tiempo). En espumas la “señal” que nos interesa serán las cascadas de rupturas, su distribución espacial y temporal,  $D(s)$  y  $D(t)$ . Por tanto, parece plausible que las espumas puedan organizarse en un estado dinámico “crítico” [197]. Si la espuma se encuentra en estado SOC, una primera ruptura podría producir avalanchas de rupturas de cualquier tamaño. La dinámica de colapso de la espuma macroscópica será entonces controlada por la dinámica colectiva, independientemente de las características microscópicas de las películas y burbujas líquidas.

Si este es el caso, el tamaño y las densidades de probabilidad temporal de los eventos de rupturas deben seguir leyes de potencia (ver §1.3.3). Para sistemas de tamaño infinito, un exponente  $< 2$  para la ley de potencia implica que el promedio de la distribución no existe, y para exponentes  $< 3$ , la desviación estándar es infinita. En general, y como se dijera en la

sección 1.3.3, para sistemas de tamaño finito, las funciones de distribución, de tamaño de evento ( $s$ ), o la duración, ( $\tau$ ) tiene la forma [142],

$$D(s) \sim s^{-\beta} f(L) \quad (3.17)$$

con un cierto límite inferior,  $s_0$  (en espumas el evento más pequeño involucra solo una burbuja, entonces  $s \geq s_0 = 1$ ). La función  $f(L)$  es cierta función que tiende a 1 cuando el tamaño lineal del sistema,  $L$ , tiende a infinito [142], como se explicara en la sección 1.3.3.

Nuestros resultados, Figuras 3.14, 3.15 y 3.16, muestran distribuciones,  $D(t)$ , que son leyes de potencia con exponentes muy cercanos a 1, independientemente de la concentración de surfactante. Para la función distribución de los tamaños de avalanchas  $D(s)$ , los exponentes están entre 2,4 y 3,3 dependiendo de la concentración de surfactante (Tabla 3.3). Este último comportamiento pareciera indicar una transición de proceso SOC a no-SOC cuando la concentración de surfactante aumenta. Este comportamiento se encontró en un experimento similar realizado por Vandewalle et al. [210], donde usaron como surfactante un detergente comercial a diferentes concentraciones y encontraron para  $D(s)$  exponentes entre 1,5 y 3, y para  $D(t)$  un exponente de  $1 \pm 0,1$ , casi los mismos valores que encontramos aquí.

Ahora, en vista de toda la información disponible, se puede dar una descripción acerca de la dinámica en espumas 2D en relación con lo observado en burbujas individuales.

En las balsas de burbujas, cuando una burbuja se rompe, transfiere a sus vecinas la energía superficial liberada en la ruptura (Figura 3.5), y lo hace en un tiempo dado aproximadamente por  $\tau \approx 5 \times 10^{-4} s$  (Ver Figura 3.9). Recordemos que para todas las concentraciones de tensioactivo, los tiempos característicos de ruptura de la burbuja resultaron prácticamente los mismos. Sin embargo, la energía transportada por la onda de presión emitida por la burbuja cambia apreciablemente con la concentración de surfactante (ver Figura 3.5), por lo tanto, la potencia liberada,  $E/\Delta t$ , y la energía entregada por unidad de tiempo a las burbujas adyacentes a aquella que colapsa, depende de la concentración de tensioactivo. La energía liberada es mayor para  $c_s = 1$  mM que, para las soluciones más concentradas, lo que es consistente con la aparición de grandes avalanchas de rupturas de burbujas (Ver Figura 3.14) en espumas 2D estabilizadas a esta concentración. El hecho de que las películas líquidas para  $c_s = 1$  mM sean más delgadas (ver ec. 3.11 y discusión correspondiente), y por tanto menos estables, que para  $c_s = 10$  y 25, también va en la dirección de espumas macroscópicas menos estables a la concentración más baja a pesar de tener valores similares de tensión superficial y de viscoelasticidad interfacial (Figuras 3.1 y 3.2).

### 3.4. Conclusión

Estudiamos aquí la dinámica de colapso de burbujas individuales analizando la onda de presión emitida cuando se rompen. Encontramos que la frecuencia del sonido emitido varía con el tamaño de la burbuja siguiendo una ley de potencia con un exponente muy cercano a 1,5, independientemente de la concentración de tensioactivo. Esto es compatible con el modelo de Helmholtz para una cavidad resonante.

A partir de las señales sonoras, estimamos la energía liberada en función del tamaño de la burbuja y la concentración de tensioactivo. Descubrimos que la energía aumenta con el tamaño de la burbuja, lo cual se esperaba: la energía de la superficie aumenta con el área de la burbuja. Además, la energía es una función decreciente de la concentración de tensioactivo. Atribuimos este comportamiento a una transformación de la energía superficial en energía cinética del líquido y en calor. Para las soluciones más concentradas, los espesores de película y las viscosidades de volumen son mayores que para la solución más diluida; una gran parte de la energía superficial se transforma en energía cinética del líquido al ser expelido en la ruptura y en disipación en forma de calor, por lo que las ondas de presión transportan menos energía.

Finalmente, usamos estos resultados para explicar la dependencia de la estabilidad de las espumas macroscópicas con la concentración de surfactante. Para  $c_s = 1$  mM, las espumas duran solo unos minutos; para  $c_s = 10$  y  $25$  mM, las espumas son estables durante varias horas. Estas diferencias en estabilidad la atribuimos a las diferencias en la dinámica colectiva. Llegamos a esta conclusión al estudiar la dinámica de la coalescencia en balsas de burbujas. Encontramos que las rupturas de burbujas están correlacionadas espacial y temporalmente. La distribución del tamaño y la duración de los eventos siguen leyes de potencia, lo cual sugiere que estas espumas podrían estar en un estado SOC. Para corroborar definitivamente el escenario SOC, necesitamos demostrar que el límite superior escala con el tamaño del sistema. Algunos resultados preliminares parecen sugerir la existencia de tal dependencia, apoyando la posibilidad del escenario SOC. Si estas espumas se encuentran en un estado crítico, su dinámica será independiente de las características microscópicas de las películas. Los cambios encontrados en los exponentes de las leyes de potencia a medida que aumenta la concentración de surfactante sugieren la posibilidad de una transición de la dinámica SOC a no-SOC al variar las características y propiedades de las películas y las soluciones con las que se forman, como la viscoelasticidad superficial y la viscosidad de volumen, siendo este quizás el origen de las dificultades históricas en los intentos por correlacionar la estabilidad de películas aisladas individuales con la estabilidad de una espuma formada por miles de esas mismas películas líquidas[132].

#### 4. ESPUMAS INTELIGENTES: SISTEMA RESPONSIVO A TEMPERATURA.



## 4.1 Introducción

Las espumas responsivas o "inteligentes" son espumas líquidas cuya estabilidad cambia cuando están sujetas a estímulos externos tales como campos magnéticos y eléctricos, temperatura o luz, entre otros [18,39,213,214]. La capacidad de respuesta de las espumas se logra a través de los sistemas químicos utilizados como estabilizadores de espuma, que pueden responder a los estímulos externos de diferentes maneras. En este capítulo presentamos un estudio sobre un sistema útil para formular espumas responsivas a cambios de temperatura. El sistema químico es un complejo formado por un polielectrolito y un tensioactivo de carga opuesta.

La poli (N-isopropilacrilamida), PNIPAAm, descrito en la sección Materiales y Métodos, es un polímero sintético que experimenta una transición conformacional a una temperatura crítica (LCST) de aproximadamente 38 °C, estando en una conformación de ovillo estadístico por debajo de esta temperatura y colapsando para formar glóbulos compactos por encima de ella. El PNIPAAm es superficialmente activo, es decir se adsorbe espontáneamente en las interfaces agua-aire. Se probó experimentalmente que la transición conformacional también ocurre en interfaces cuando se cruza la temperatura de transición [215,216]. El cambio conformacional en la interfaz produce un cambio notable en la reología superficial, en particular en la elasticidad interfacial; además, la transición es reversible tanto en volumen como en las interfaces. Es por ello que las soluciones acuosas de PNIPAAm se consideraron candidatas para la formulación de espumas "inteligentes" cuya estabilidad podría modularse cambiando la temperatura. Desafortunadamente, la capacidad de las soluciones acuosas de PNIPAAm para formar espuma es pobre, a la vez que la poca espuma formada es inestable [217]. Guillermic et al. [217] trataron de superar este problema mezclando el PNIPAAm con el surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS), con la esperanza de mejorar la espumabilidad y la estabilidad manteniendo a la vez la responsividad de la interfaz a cambios de temperatura. La mezcla SDS/PNIPAAm mejoró ambas, la espumabilidad y la estabilidad, sin embargo, se perdió la capacidad de respuesta térmica de la capa interfacial pues el SDS desplaza el PNIPAAm de la interfaz.

Nosotros hipotetizamos que se podrían formular espumas termosensibles usando complejos polielectrolito/tensioactivo si dicha mezcla estuviera formada por un polielectrolito tipo peine o cepillo, que incorporara las cadenas de PNIPAAm como cadena lateral (los dientes del peine), y usáramos un tensioactivo de carga opuesta de forma tal de anclar el polielectrolito a la interfaz aire-agua por medio de la interacción electrostática entre surfactante y polielectrolito.

Como se describe en la sección Materiales, se sintetizó en nuestro laboratorio un copolieletrolito basado en PNIPAAm y alginato. Este último es un polisacárido cargado negativamente. El copolieletrolito, que llamaremos PECop, tiene como cadena principal al alginato, cuyas cargas interaccionarán con el tensoactivo de carga opuesta, DTAB en nuestro caso, que actuará como ancla electrostática a la interfaz. Debido a que los PNIPAAm se incorporan como cadenas laterales, se especuló que, cuando se mezcla con una molécula de tensoactivo con carga opuesta, se mantendría la capacidad de respuesta a los cambios de temperatura del sistema al tiempo que se lograrían espumas estables por la incorporación de un surfactante.

En lo que sigue presentamos un estudio fisicoquímico de estos sistemas complejos, tanto en volumen como en las interfaces agua-aire, y demostramos su capacidad para formular espumas responsivas a cambios de temperatura.

## 4.2 Caracterización fisicoquímica de los complejos PECop/DTAB en volumen e Interfaces.

### 4.2.1 Comportamiento de fases de las mezclas

En primer lugar, exploramos, visualmente, el comportamiento de fase de las soluciones mixtas de PECop / DTAB en función de la temperatura y la concentración de tensoactivo. A 20°C y para todas las concentraciones de tensoactivo de 0 a 30 mM, las suspensiones fueron estables y no se observó separación de fases. A medida que se fue incrementando la temperatura de 20 a 55°C, se observó separación de fases para concentraciones de tensoactivo entre 8 y 15 mM cuando se cruzó la LCST ( $> \sim 40^\circ\text{C}$ ). Por debajo y por encima de este rango de concentración, los sistemas permanecieron estables (sin precipitados) a todas las temperaturas.

### 4.2.2 Tensión superficial en función de la concentración y la temperatura

Para comprender el comportamiento de las espumas, es imprescindible conocer el comportamiento de los complejos tanto en volumen como en las interfaces. Iniciamos nuestras investigaciones realizando mediciones de la tensión superficial de equilibrio por el método de Wilhelmy (§ 2.2.1, Figura 2.6), en disoluciones acuosas con una concentración creciente de DTAB ( $c_s$ ) y una concentración fija de PECop,  $c_p = 400 \text{ mg L}^{-1}$ , a dos temperaturas, 25 °C y 45 °C, una por debajo y otra por encima de la LCST del co-polieletrolito. Los resultados pueden verse en la Figura 4.1, donde hemos incluido la isoterma de tensión superficial para el DTAB puro.

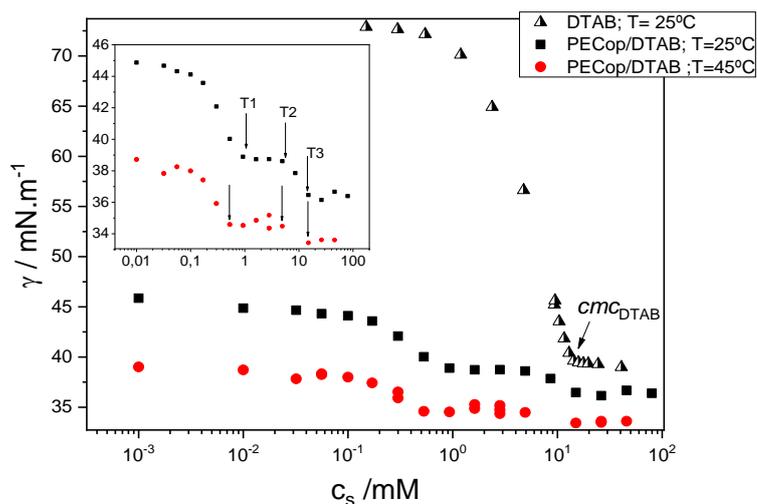


Figura 4. 1: Tensión superficial de mezclas de PECop / DTAB en función de la concentración de DTAB a  $25^\circ\text{C}$  (cuadrados) y  $45^\circ\text{C}$  (círculos). También se muestra la isoterma de tensión superficial para soluciones DTAB puras a  $25^\circ\text{C}$  (triángulos). La concentración crítica de micelas,  $cmc$ , de DTAB se indica en la figura ( $cmc \sim 15 \text{ mM}$ ).

De la figura anterior, es importante primero observar la caída significativa en la tensión superficial causada por el copolímero de alginato-g-PNIPAAm ( $c_s = 0$ ), evidenciando claramente la actividad superficial del PECop, aun sin tensoactivo. La tensión superficial, fue de  $45,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  y  $41,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$  y  $45^\circ\text{C}$ , respectivamente. Con respecto al efecto del DTAB sobre la tensión superficial, la Figura 4.1 muestra la presencia de dos mesetas. Para las mediciones a  $T = 25^\circ\text{C}$ , la primera meseta comienza a una concentración de tensoactivo de aproximadamente  $c_s \sim 0,7 \text{ mM}$  (T1 en la figura) y termina aproximadamente en  $c_s \sim 7 \text{ mM}$  (T2 en la figura). Luego, a medida que  $c_s$  aumenta, la tensión superficial cae hasta que la segunda meseta comienza en T3, que es aproximadamente  $c_s \sim 16 \text{ mM}$ , cerca de la concentración micelar crítica ( $cmc$ ) del tensoactivo puro ( $cmc \sim 15 \text{ mM}$ ). A partir de entonces, la tensión superficial permanece constante hasta la concentración de tensoactivo más alta utilizada,  $c_s \sim 80 \text{ mM}$ . Nótese que se observa un comportamiento similar para  $T = 45^\circ\text{C}$ , aunque en este caso T1 es de aproximadamente  $0,5 \text{ mM}$  mientras que T2 y T3 tienen lugar a concentraciones ligeramente menores que a  $T = 25^\circ\text{C}$ . Más adelante discutiremos el significado de estas mesetas en las isotermas de equilibrio.

En la Figura 4.2 se presentan resultados de tensión superficial en función de la temperatura para diferentes concentraciones de DTAB, en el sistema complejo PECop/DTAB.

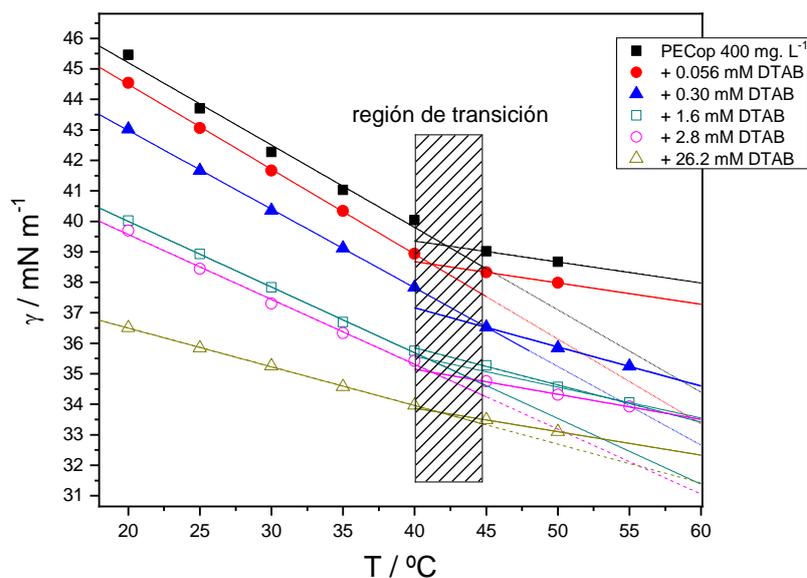


Figura 4. 2: Tensión superficial en función de la temperatura para varias mezclas de PECop / DTAB con una concentración constante de polímero,  $c_p = 400 \text{ mg L}^{-1}$ . Las concentraciones de tensioactivo son:  $c_s = 0$  (cuadrados);  $c_s = 0,056 \text{ mM}$  (círculos);  $c_s = 0.3$  (triángulos);  $c_s = 1,6 \text{ mM}$  (cuadrados abiertos);  $c_s = 2,8 \text{ mM}$  (círculos abiertos);  $c_s = 26,2 \text{ mM}$  (triángulos abiertos).

Primero observamos que la tensión superficial, para una temperatura fija, disminuye con el aumento de la concentración de DTAB, como esperábamos, a todas las temperaturas estudiadas. Además, para  $c_s$  constante, todas las soluciones estudiadas mostraron una disminución lineal con la temperatura, interrumpida por un cambio en la pendiente a cierto valor de  $T$ . Encontramos que las intersecciones entre líneas de diferentes pendientes ocurren a alrededor de 40-45 °C en todos los casos. Esta zona de temperaturas corresponde aproximadamente a la LCST del PECop sin DTAB en volumen, que es ligeramente mayor a la del PNIPAAm ( $\sim 38^\circ\text{C}$ ), mostrando que los sistemas son responsivos en la interfaz con un correlato en la tensión superficial de equilibrio. Nótese que el cambio de pendiente disminuye al aumentar la concentración de surfactante hasta casi desaparecer a  $c_s = 26,2 \text{ mM}$ .

#### 4.2.3 Dispersión de Luz Dinámica y tamaño de agregados.

Se midieron los radios hidrodinámicos,  $R_H$ , de los agregados en función de la temperatura y la concentración de DTAB. Esto se hizo a cuatro ángulos de dispersión diferentes,  $\theta = 30, 60, 90$  y  $120$  grados, en un equipo Malvern 4700 (§2.2, Figura 2.20)). En la Figura 4.3 se muestran las funciones de autocorrelación para varias concentraciones y dos temperaturas, en casi todos los casos se puede ajustar con monoexponenciales usando el análisis de cumulantes (ver §2.2, ec. 2.22). El índice de polidispersidad (PDI, §2.2, ec. 2.23) obtenido del análisis de cumulantes sobre las funciones de autocorrelación de intensidad,

está entre 0,05 y 0,3 para todas las muestras con  $c_s \geq 1,6 \text{ mM}$ . Para las soluciones con  $c_s < 1,6 \text{ mM}$  a  $T = 25^\circ\text{C}$ , el PDI obtenido estuvo entre 0,5 y 1, en esos casos utilizamos el análisis CONTIN para el análisis de los resultados [186,187]. Para las mismas soluciones, pero a  $T > LCST$ , encontramos que el PDI estaba por debajo de 0,3.

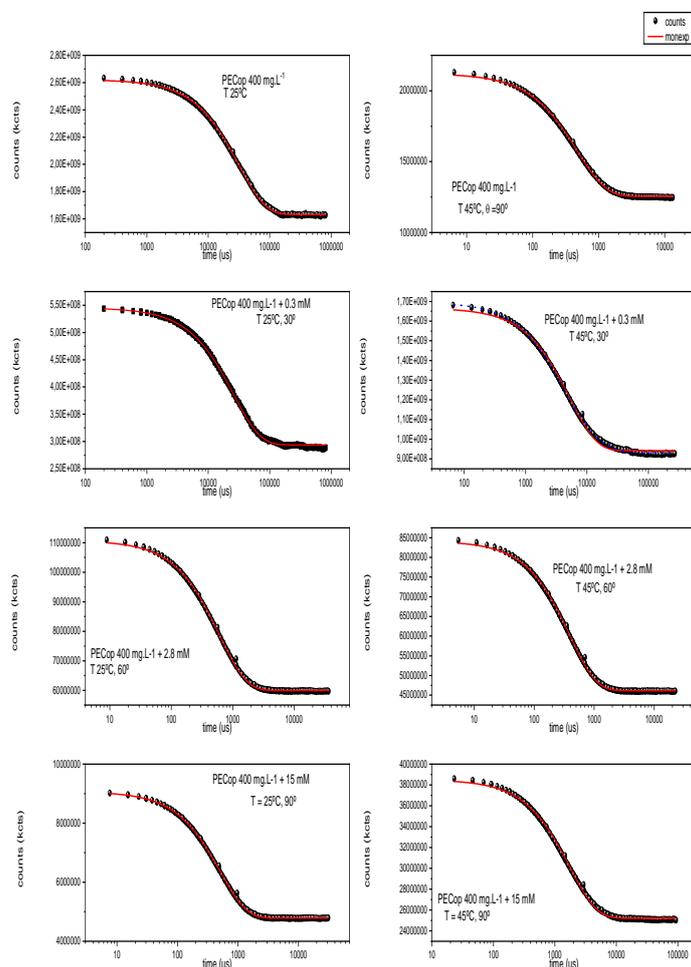


Figura 4. 3: Ejemplos de funciones de autocorrelación y sus ajustes con monoexponenciales. (a) PECop 400 mg.L<sup>-1</sup>, T= 25°C, ángulo de dispersión 90° (b) idem (a) a T= 45°C; (c) PECop 400 mg.L<sup>-1</sup>+ DTAB 0,3 mM , T= 25°C, ángulo de dispersión 30° (d) Idem (c) T= 45°C; (e) PECop 400 mg.L<sup>-1</sup>+ DTAB 2,8 mM, T= 25°C, ángulo de dispersión 60°; (f) idem (e) T= 45°C; (g) PECop 400 mg.L<sup>-1</sup>+ DTAB 15 mM, T= 25°C, ángulo de dispersión 90°; (h) idem (g) T=45°C.

A partir de las funciones de autocorrelación se obtienen los coeficientes de difusión, con los cuales se calcula el radio hidrodinámico usando la ecuación de Stokes-Einstein (§2.2, ec. 2.19). Encontramos que los coeficientes de difusión dependían ligeramente del ángulo de dispersión, los valores usados para calcular  $R_H$  son los extrapolados a  $q=0$  (§2.2, ec. 2.24).

En la Figura 4.4 a se muestran los valores de  $R_H$ , en función de la temperatura, para el polielectrolito solo, de lo cual encontramos una temperatura de transición LCST, de  $38 \pm 2^\circ\text{C}$ , con un  $R_H$  que va desde aproximadamente 1000 nm, por debajo de la LCST, hasta 350 nm, por encima de ella. Esto es un cambio de tamaño de aproximadamente -77%.

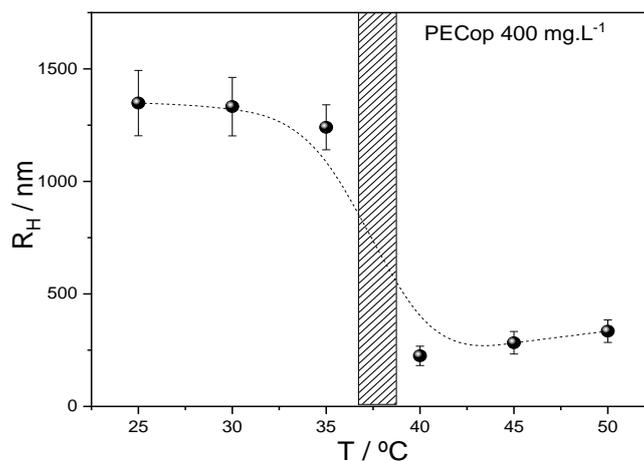


Figura 4. 4: Radio hidrodinámico en función de la temperatura para disoluciones de PECop 400 mg L<sup>-1</sup>

En la Figura 4.5 se presenta el radio hidrodinámico  $R_H$ , en función de la concentración de DTAB, para dos temperaturas, una por encima y otra por debajo de la temperatura de transición.

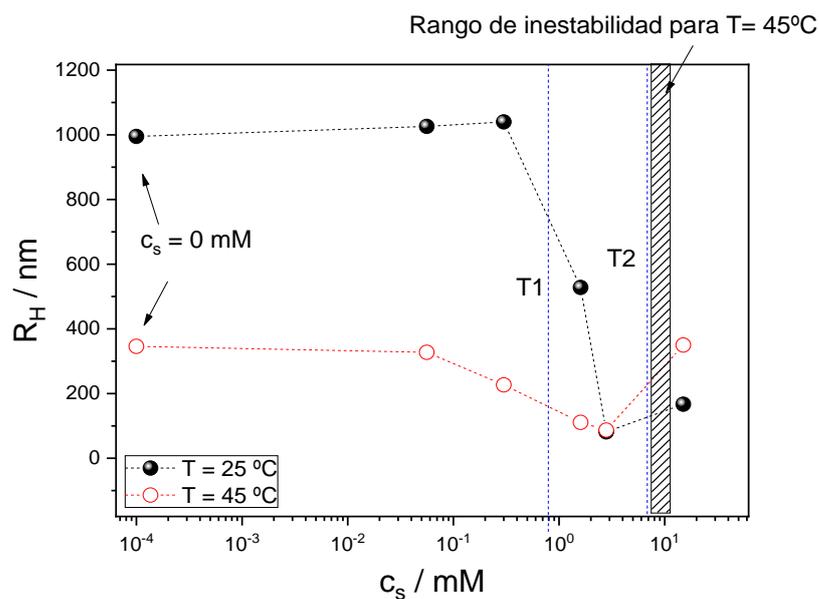


Figura 4. 5: Radios hidrodinámicos obtenidos por DLS, para el sistema PECop 400 mg L<sup>-1</sup> + DTAB, en función de la concentración de surfactante y a dos temperaturas: 25 y 45 °C. En la figura se incluyen las concentraciones T1 y T2 (ver isotermas de tensión superficial) así como la zona de inestabilidad a 45°C.

En la figura observamos que, para todas las mezclas con  $c_s < 0,5$  mM,  $R_H$  disminuye en un factor de aproximadamente 4 cuando  $T$  pasa de 25 a 45°C, es decir cuando cruza la LSCT  $\sim 40^\circ\text{C}$ . Para  $0,5 < c_s < 2,8$  mM, el cambio en  $R_H$ , cuando  $T$  cruza la temperatura de transición, se hace cada vez más pequeño y se vuelve insignificante a una concentración de tensioactivo de aproximadamente 2,8 mM. Para concentraciones mayores o iguales a 2,8 mM, ocurre lo

contrario,  $R_H$  aumenta a medida que la temperatura pasa de 25 a 45 °C. Esto puede verse en Figura 4.6 donde mostramos el cambio de  $R_H$  con  $T$  para  $c_s = 2,8$  mM, donde se da un aumento de tamaño de alrededor del +20%. Este comportamiento se repite para todas las concentraciones de surfactante mayores a 12,8 mM, con un cambio positivo en  $R_H$  mayor a medida que aumenta  $c_s$ .

Nótese que el colapso producido por la adición de tensioactivos en concentraciones superiores a 1,6 mM, a la temperatura más baja ( $T < \text{LSCT}$ ), es equivalente al colapso producido en la solución de PECop sin tensioactivo al cruzar la LCST ( $T > \text{LSCT}$ ).

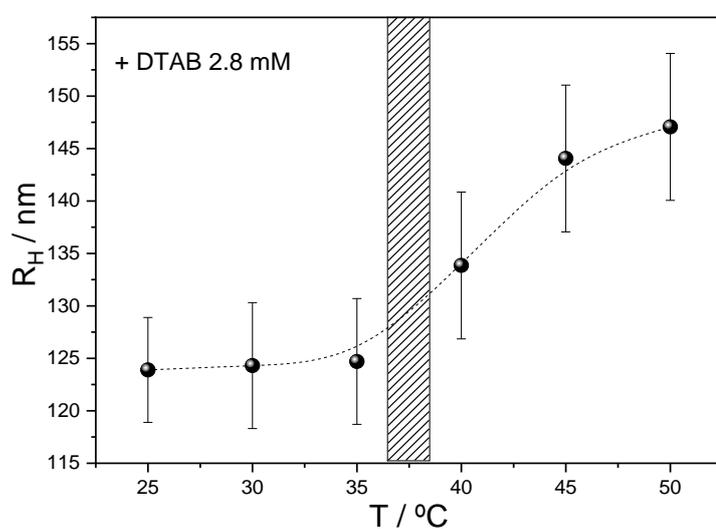


Figura 4. 6: Radio hidrodinámico en función de la temperatura para la mezcla PECop 400 mg L<sup>-1</sup> + DTAB 2,8 mM

#### 4.2.4 Elasticidad y viscosidad compresional superficial.

Como dijéramos ya muchas veces en secciones previas, la estabilidad de las espumas está frecuentemente correlacionada con la elasticidad de compresión superficial [133,218]. En la Figura 4.7 se muestran los módulos elástico,  $E'$  y viscoso,  $E''$  correspondientes a la mezcla de PECop ( $c_p = 400$  mg L<sup>-1</sup>) + DTAB ( $c_s = 1,6$  mM) medidos por oscilación de barreras (baja frecuencia) y por compresión súbita y relajación en Balanza de Langmuir (rango completo de frecuencias mostrado), tal y como se explica en la sección §2.2.1, a 25 y 45 °C.

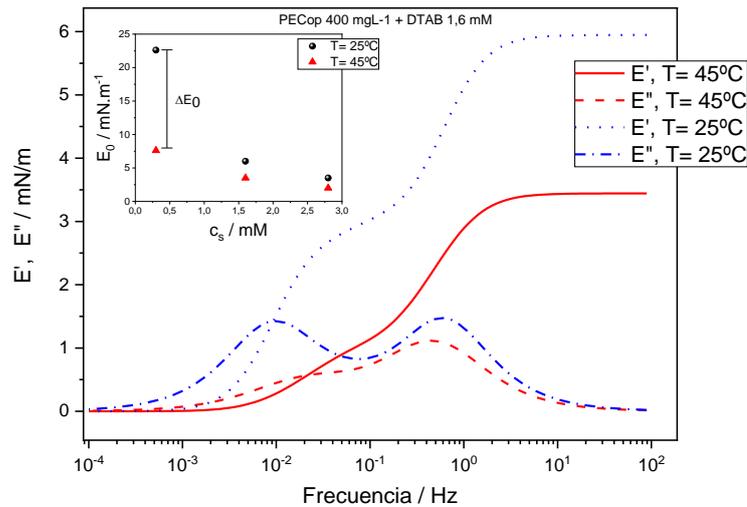


Figura 4. 7: Módulo de compresión de almacenamiento (elástico) y pérdida (viscoso) obtenido a partir de experimentos de compresión escalonada. Los resultados corresponden a PECop 400  $\text{mgL}^{-1}$  + DTAB 1,6 mM. El recuadro muestra el límite de alta frecuencia de la elasticidad,  $E_0$ , en función de la concentración de DTAB

De la figura anterior, y las presentes en el Apéndice D, pudimos observar que, en todos los casos, el módulo elástico,  $E'$  es mayor para la temperatura más baja, y para la concentración más baja de tensioactivo. El módulo superficial de pérdida (viscosidad), mostró un comportamiento similar. En el Apéndice D se muestran resultados adicionales para otras concentraciones de DTAB, todas mostrando las mismas características.

En el recuadro insertado de la Figura 4.7, se representan los valores del módulo elástico en el límite de alta frecuencia ( $E_0$ ), en función de la concentración de tensioactivo, para ambas temperaturas. Obsérvese que el cambio en el límite de alta frecuencia de la elasticidad,  $\Delta E_0$  en la figura, a medida que  $T$  pasa de 25 a 45°C, disminuye con la concentración de tensioactivo.

Nótese además que los módulos elástico y viscoso muestran varias relajaciones ocurriendo a frecuencias distintas. Para  $c_s < 2,8$  mM, están presentes hasta tres tiempos de relajación, mientras que para la mezcla con  $c_s = 2,8$  mM (ver Apéndice C), solo se encontró un tiempo de relajación. En este trabajo de tesis no exploramos en profundidad el origen de estas dinámicas, pero son frecuentes en los procesos de adsorción/desorción asociados a complejos polímero/tensioactivo [219].

### 4.3 Espumas estabilizadas con PECop/DTAB. Estabilidad y dinámica.

Elegimos estudiar espumas estabilizadas con soluciones a una concentración fija de polímero de 400  $\text{mg L}^{-1}$  y mezcladas con DTAB a concentraciones de surfactante de 0,3; 1,6; 2,8 y 20 mM, en un intento por encontrar una correlación entre la estabilidad de la espuma y

los cambios estructurales de los complejos que se observan por DLS. En los experimentos que siguen, la fracción líquida inicial para todas las espumas se fijó en  $\phi_l = 0,25$  y el radio medio de burbuja inicial,  $r_B$ , fue de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ , obtenidas por el método de jeringas (Figura 2.21).

En la Figura 4.8 mostramos resultados de experimentos de dispersión múltiple de luz (Ver sección Métodos). Lo que se mide en estos experimentos es la intensidad de luz relativa transmitida a través de la espuma en función del tiempo. La intensidad relativa se define como:  $I - I_0/I_{final}$ , siendo  $I$  las intensidades de luz transmitida instantánea,  $I_0$  la intensidad de luz inicial;  $I_{final}$  la intensidad de luz final (sin espuma). En estos experimentos, la fibra óptica del UV-vis se colocó en el centro del contenedor de espuma (ver Figura 2.26, §2.2.2), de esta manera, cuando la intensidad relativa alcance el valor 1, significará que la muestra de espuma (espuma + líquido drenado) alcanzó la mitad de su altura inicial. Al tiempo en el que esto ocurre, mostrado con flechas en la figura, lo denominamos  $t_{1/2}$ , y es una medida de la estabilidad de la espuma<sup>15</sup>.

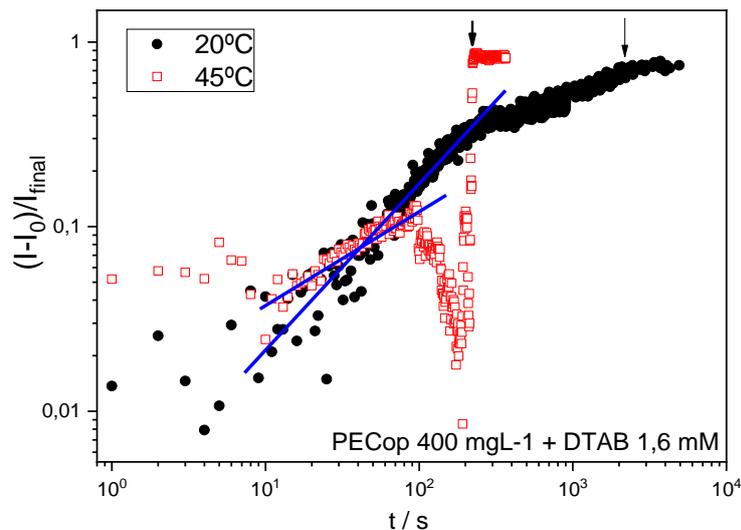


Figura 4. 8: Dispersión de luz múltiple en espumas estabilizadas con una mezcla de PECop 400 mgL<sup>-1</sup> + DTAB 1,6 mM.  $(I - I_0)/I_{final} \sim 1$  corresponde al tiempo de vida medio de la espuma,  $t_{1/2}$

De la figura anterior, y para todas las soluciones estudiadas, obtuvimos los valores de  $t_{1/2}$  para ambas temperaturas, incluidos los resultados obtenidos para las soluciones de DTAB puro a  $c_s = 20$  mM (etiquetadas como 20\*) que usamos como base de comparación. Dichos resultados se presentan en la Tabla 4.1.

<sup>15</sup>  $t_{1/2}$  es el tiempo necesario para que la altura de la espuma disminuya a la mitad de la inicial.

Tabla 4. 1: : Estabilidad de la espuma medida por el tiempo necesario para alcanzar la mitad de la altura inicial de la espuma,  $t_{1/2}$ . 20 \* indica las soluciones de surfactante simple sin polímero. La concentración de polímero para todas las mediciones fue  $c_p = 400 \text{ mg.L}^{-1}$ . El tiempo se da en segundos. Todos los resultados son los valores medios de varios experimentos en los mismos sistemas

$[DTAB]$ (mM)	$t_{1/2}$ (20°C) (s)	$t_{1/2}$ (45°C) (s)	$t_{1/2}(20^\circ\text{C})/t_{1/2}(45^\circ\text{C})$
20*	500	195	~2,6
20	1850	100	~18
2.8	1000	180	~5
1.6	2000	200	~10
0.3	3250	300	~11

Para todas las mezclas, se ve claramente que las espumas son más estables,  $t_{1/2}$  mayores, a  $T = 20^\circ\text{C}$  que a  $T = 45^\circ\text{C}$ . Los sistemas PECop/DTAB con concentraciones de DTAB de  $c_s = 1,6$ ,  $c_s = 0,3$  y  $c_s = 20 \text{ mM}$ , producen las espumas más estables a temperatura baja, siendo ésta entre 10 y 18 veces mayor que a temperatura alta. La espuma más estable se obtuvo para la concentración  $c_s = 0,3 \text{ mM}$ , para la cual  $t_{1/2}$  resultó ser de aproximadamente 54 minutos, cabe aclarar que dichos valores son valores promedio sobre 10 mediciones independientes.

Para todas las espumas a  $T > \text{LCST}$ , se observó que durante el proceso de colapso se producen grandes agujeros dentro del volumen de la espuma, y que una vez que las burbujas comienzan a colapsar, toda la espuma se destruye rápidamente en un proceso cooperativo, con rupturas en cascada, tal y como discutimos en capítulo previo (ver Figura 4.9). Esto también puede verse en la Figura 4.8 en la forma de oscilaciones de la intensidad de la luz para la medición a  $T = 45^\circ\text{C}$  para  $100 < t < 200$  (puntos rojos).

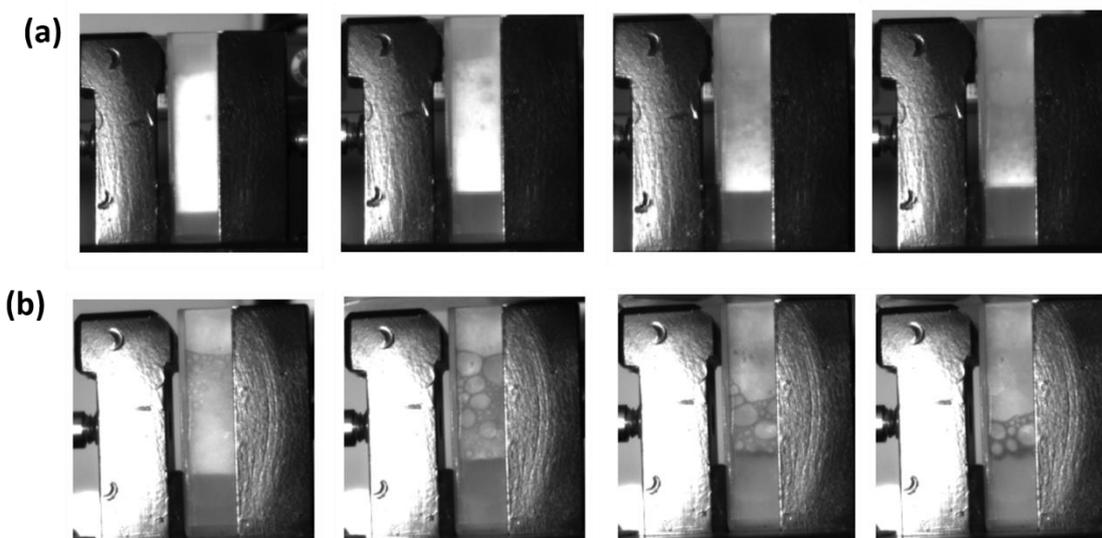


Figura 4. 9: Imágenes obtenidas de espumas en mezclas PECop / DTAB con  $c_p = 400$  ppm y  $c_s = 0,3$  mM a (a)  $T = 20^\circ\text{C}$ , y (b)  $T = 45^\circ\text{C}$

Las curvas de intensidad de luz transmitida (Figura 4.8) nos permiten además obtener información sobre la dinámica de coarsening (ver Figura 2.26, §2.2.2). Habíamos mostrado que la variación temporal de la intensidad de luz transmitida era equivalente a medir la evolución temporal del tamaño de burbuja en una espuma, es decir, el coarsening (§2.2.2, ec. 2.30). Por otro lado, habíamos visto que la dinámica de coarsening suele seguir leyes de escala  $I \sim t^\tau$ . En la Figura 4.8 se muestran las líneas (azules) correspondientes a las leyes de potencia, para  $t$  en la región  $10 < t < 100$  segundos, a ambas temperaturas. Los ajustes dan como resultado:  $I \sim t^{(0,93 \pm 0,2)}$  y  $I \sim t^{(0,53 \pm 0,1)}$  para  $T = 20$  y  $45^\circ\text{C}$  respectivamente. También se observó un cambio en la pendiente que ocurre aproximadamente a  $t = 300$ s para el sistema a  $T = 20^\circ\text{C}$ , en este caso el ajuste da  $I \sim t^{(0,3 \pm 0,1)}$  (para  $300 < t < 3000$ s). A  $t > 300$  s observamos en la pared del recipiente de espuma, que algunas burbujas se rompían, pero que dicho proceso no producía cascadas de eventos como ocurría a  $T = 45^\circ\text{C}$ .

Por último, en la Figura 4.10 se muestran la evolución temporal de la fracción de líquido, por drenaje, de la misma espuma mostrada en la Figura 4.8, recuerde que el volumen del líquido drenado en función del tiempo fue seguido por observación directa con una cámara CCD (ver Figura 2.26, §2.2.2). Se observa claramente que el drenaje es más rápido para  $T = 45^\circ\text{C}$  que para  $T = 20^\circ\text{C}$ , siendo el tiempo característico de drenaje (flechas en la Figura 4.10) aproximadamente 6 veces mayor a  $T = 20^\circ\text{C}$  que para  $T = 45^\circ\text{C}$ . Para otras concentraciones de surfactante, la velocidad de drenaje obtenida fue de 3 a 10 veces mayor a  $45^\circ\text{C}$  que a  $20^\circ\text{C}$ , la diferencia más pequeña correspondió a la concentración  $c_s = 2,8$  mM.

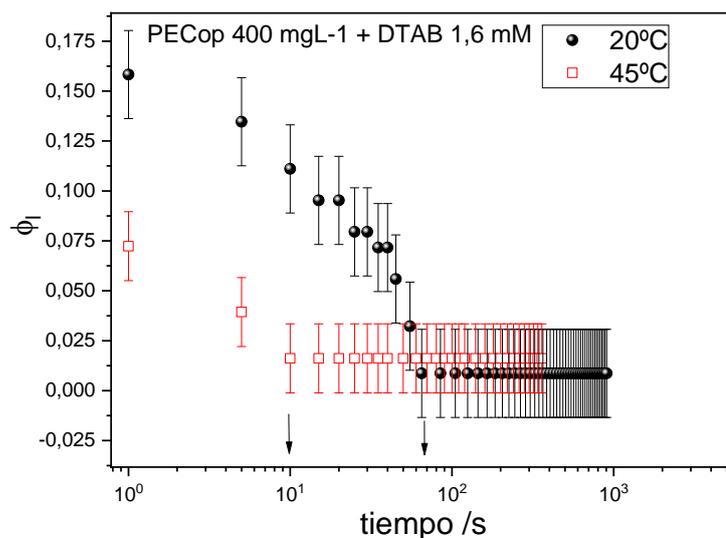


Figura 4. 10: Fracción de líquido en la espuma en función del tiempo para espumas estabilizadas con una mezcla de PECop 400 mgL<sup>-1</sup> + DTAB 1,6 mM. Misma muestra que en la Figura 4.8.

## 4.4 Discusión de los resultados

### 4.4.1 Comportamiento de fases, tensión superficial y Dispersión de luz dinámica.

Para interpretar los resultados de tensión superficial de equilibrio, permítasenos repetir, de forma abreviada, la descripción simplificada que dimos en la Sección §1.4 [32,37,220,221]. Cuando se agrega un tensioactivo de carga opuesta a una solución de polielectrolito, el ion del tensioactivo reemplaza progresivamente los contraiones de polielectrolito, permaneciendo en la vecindad de la cadena macromolecular principal, pero sin estar ligado a ella. Este intercambio iónico está impulsado por la ganancia en entropía producida por la liberación de contraiones pequeños como el Na<sup>+</sup>, por ejemplo. Si se sigue agregando tensioactivo, se alcanza cierta concentración a la cual se produce una agregación cooperativa de las moléculas de surfactante y las cadenas de polielectrolito, dando lugar a un complejo polímero/surfactante en volumen, esta concentración es conocida como la concentración de agregación crítica (*cac*). La *cac* es similar a la *cmc* de un surfactante simple, pero involucra dos especies, surfactante y polielectrolito, y generalmente se produce a concentraciones de 1 a 3 órdenes de magnitud inferiores al *cmc* de las soluciones de surfactante puro. Al igual que la *cmc*, la *cac* puede identificarse como el comienzo de una meseta en la isoterma de tensión superficial [31] [222], tal y como hicieramos en la Figura 4.1 donde identificamos la *cac* como la concentración T1 en dicha figura.

Tras un aumento adicional de la cantidad de tensioactivo, se alcanza el punto de saturación del polímero (T2), a esta concentración todos los sitios de unión presentes en la cadena de polielectrolito han sido ocupados por el surfactante, cualquier exceso de tensioactivo provoca una disminución de la tensión superficial hasta que se alcanza la concentración T3 (ver Figura 4.1). En la mayoría de los sistemas T3 coincide o está muy cerca de la *cmc* del surfactante puro. Por encima de T3, cualquier adición de surfactante conduciría a la formación de micelas libres, que pueden o no dar lugar a complejos tipo collar donde las cadenas de polímeros quedan “decoradas” con micelas en una estructura similar a un collar de perlas [222]. A concentraciones mayores a T3 la tensión superficial permanece constante. Esta descripción es por supuesto algo simplificada, hay muchas características que dependen de los sistemas particulares, por ejemplo, en muchos casos luego de T2 se producen separaciones de fase, los agregados se vuelven muy hidrofóbicos y precipitan. En estos casos es usual encontrar que, si se sigue agregando tensioactivo, estos precipitados se redispersan a la concentración T3.

La descripción previa encaja perfectamente con el comportamiento del sistema PECop/DTAB, tal y como se ve en la Figura 4.1. Para este sistema, el segundo escenario, donde el coloide se vuelve inestable y precipita a  $c_s > T2$ , pero se redispersa a  $c_s > T3$ , se da a la temperatura de 45°C, en una región de concentración entre 8 y 15 mM. Esta última concentración coincide con la *cmc* del tensioactivo (*cmc* ~ 15 mM a  $T = 25^\circ\text{C}$  y *cmc* ~ 16 mM a  $T = 45^\circ\text{C}$  respectivamente [222]) y también con la región de concentración de tensioactivo donde se observa, según los datos de DLS en la Figura 4.5, un incremento de tamaño a medida que  $T$  aumenta sobre la temperatura de transición. Esto indica un cambio en la estructura de los agregados en volumen a  $c_s > T3$ , probablemente la formación de la estructura de collar de perlas que se mencionara previamente.

El efecto de DTAB y la temperatura en la interfaz se ve claramente en la Figura 4.2. Para líquidos puros, las pendientes de la variación de tensión superficial con la temperatura, están relacionadas con la entropía superficial,  $S^s = -\frac{\partial\gamma}{\partial T}$ , y por lo tanto, los cambios en las pendientes  $m$  ( $m = \frac{\partial\gamma}{\partial T}$ ) es una medida de la variación de entropía superficial. Los cambios relativos en las pendientes  $m_r$  en función de la concentración de DTAB, cuando se cruza la temperatura de transición, se muestran en la Figura 4.11. El cambio relativo de pendiente,  $m_r$ , se define como,

$$m_r = \frac{m_{T < LCST} - m_{T > LCST}}{m_{T < LCST}} \quad (4.1)$$

Donde  $m_{T < > LCST}$  representa las pendientes por debajo (<) y por encima (>) del LCST.

Para soluciones de polielectrolitos libres de tensioactivos, la reducción de la pendiente es de aproximadamente el 75%, lo que sugiere una reducción de la entropía superficial a medida que  $T$  se vuelve más alta que la temperatura de transición. Esto se puede racionalizar en términos de los cambios conformacionales que ocurren en las cadenas de polímeros, que van del ovillo estadístico al glóbulo, en la interfaz. A medida que aumenta la concentración de DTAB, se induce un colapso progresivo del polielectrolito a temperaturas inferiores a la LCST. Esto se ve claramente en los datos de DLS, Figura 4.6. Es así como, en la interfaz, los cambios conformacionales observados al cruzar la temperatura de transición son cada vez menos pronunciados. Esto es lo que se observó a partir de los cambios relativos en las pendientes de  $\gamma(T)$  que se muestran en la Figura 4.11. Veremos más adelante que este comportamiento, es decir, el colapso inducido por el tensioactivo, también se correlaciona bien con la disminución de la capacidad de respuesta de la espuma con la temperatura, a medida que aumenta  $c_s$ .

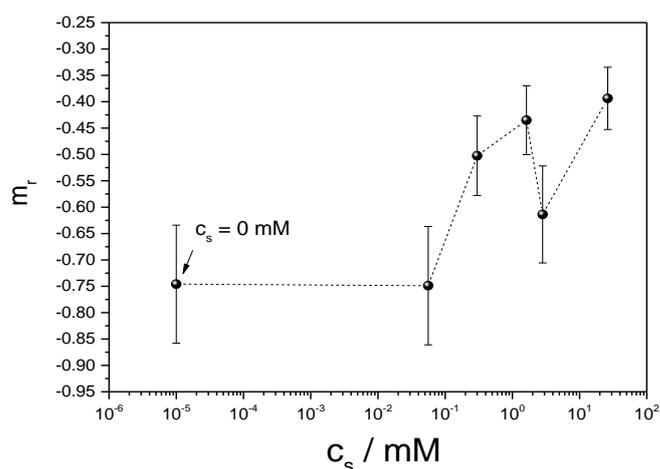


Figura 4. 11: Cambio relativo de las pendientes de tensión superficial con la temperatura, al cruzar la temperatura de transición para cada concentración de tensioactivo.

Respecto a este colapso inducido por el surfactante, es de mencionar que los resultados de DLS son similares a los encontrados para el sistema DTAB/CarboxyMC (corboximetilcelulosa de sodio) [222]. La adición de un tensioactivo con carga opuesta a un polielectrolito flexible produce, a ciertas concentraciones, el colapso del polímero. Los índices de polidispersidad del análisis de cumulantes de las funciones de autocorrelación de DLS ( $PDI < 0,3$ ) indican la formación de agregados bastante monodispersos tanto cuando  $c_s > 1,6 \text{ mM}$  a baja temperatura, como para  $T > LCST$  en todas las concentraciones de surfactante. Como se indica en la referencia [222], la monodispersidad de los agregados es bastante sorprendente si se tiene en cuenta la distribución de tamaños bastante amplia de la cadena de polielectrolitos.

En el sistema estudiado aquí, es claro de los datos de DLS, Figura 4.5, que a la concentración  $c_s = 2,8$  mM, se produce un colapso hidrofóbico de la cadena de polímero de una manera similar a la producida al aumentar  $T$  por encima de la LCST para soluciones de PECop sin DTAB.

El aumento en el tamaño del agregado después del colapso, a medida que aumenta la concentración de DTAB, también se observó en el sistema DTAB/carboxilMC [223], comportamiento asociado a un cambio de estructura de agregados a medida que  $c_s$  aumenta por encima de T2.

#### 4.4.2 Viscoelasticidad superficial, viscosidad de volumen y dinámica en espumas

Intentamos dilucidar el mecanismo involucrado en el cambio de la estabilidad de la espuma cuando la temperatura cambia, y su dependencia con la concentración de surfactante. Primero es necesario discutir la posibilidad de que algún mecanismo en volumen pueda estar en juego en ese proceso. Por ejemplo, los cambios en la estructura de los agregados inducidos por la temperatura y la concentración de surfactante podrían modificar la viscosidad aparente de volumen, lo que a su vez podría afectar la dinámica de la espuma, por ejemplo, podría acelerar o disminuir la velocidad de drenaje, cambiando la estabilidad de la espuma. Es debido a esto que realizamos mediciones de viscosidad relativa,  $\eta_{solución}/\eta_{agua}$ , en las mezclas de PECop/DTAB en función de la concentración de DTAB, y que presentamos en la Figura 4.12

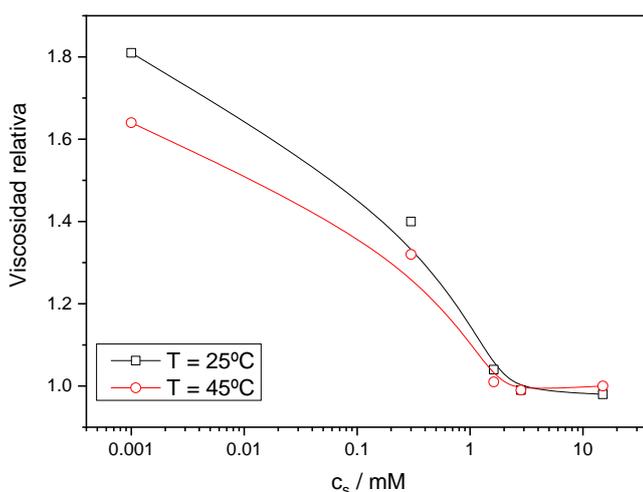


Figura 4. 12: Viscosidad relativa en función de la concentración de DTAB a dos temperaturas,  $T = 25^\circ\text{C}$  y  $T = 45^\circ\text{C}$

Observamos que el cambio máximo de viscosidad aparente ocurre para las soluciones de polímeros libres de surfactante, para el cual la viscosidad cambia en un factor de 1,2 cuando la temperatura pasa de 45 a 25 °C. El efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente es pequeño y, por lo tanto, parecería que no es lo que controla la estabilidad de la espuma. Por otro lado, y con respecto a la dinámica de drenaje, el proceso es más rápido para  $T > LCST$  según vimos en la Figura 4.10, por lo tanto, uno podría pensar que los cambios en el tamaño de los agregados que tienen lugar en el medio confinado dentro de los bordes de Plateau, cuando la temperatura cruza el LCST, podría explicar los cambios observados en los tiempos de drenaje y la estabilidad de la espuma. A este respecto, se puede estimar el tamaño de los bordes de Plateau (canales de líquido entre burbujas adyacentes), mediante (ver §1.3.1) [224],

$$r_{PB} = \sqrt{\phi_l r_B^2} \quad (4.2)$$

Siendo  $r_{PB}$  el radio de los bordes de Plateau.

Para nuestras espumas,  $r_B = 70 \mu m$  y  $\phi_l = 0,25$  para la etapa inicial del proceso de drenaje libre, por lo tanto,  $r_{PB} = 35 \mu m$ , esto es 35 veces más grande que el tamaño del agregado más grande ( $R_H \sim 1 \mu m$ , ver Figura 4.5). Para la etapa final del proceso de drenaje, la fracción líquida era de:  $\phi_l = 0,02$ , con lo cual  $r_{PB}$  toma valores de  $r_{PB} > 10 \mu m$ , valor que es diez veces el del radio hidrodinámico de los agregados. Además, debido al coarsening presente en la dinámica de la espuma,  $r_B$  adoptará valores mayores que el valor inicial de 70  $\mu m$ , lo cual incrementa aún mas (ec. 4.2) el tamaño de los bordes de Plateau. Estos resultados parecen indicar que no es el drenaje el responsable de los cambios en la estabilidad de la espuma con la temperatura; algún otro mecanismo está involucrado en la desestabilización de las espumas cuando la temperatura cruza la LCST.

De los resultados de tensión interfacial (Figura 4.1 y 4.2) es obvio que la temperatura tiene un efecto sobre la tensión superficial de equilibrio, sin embargo, el efecto es moderado y no puede ser responsable del cambio de estabilidad en el régimen de alta temperatura. Otra posible explicación del cambio en la estabilidad de la espuma cuando  $T > LCST$  es que exista una modificación de la reología de la superficie cuando la temperatura cruza la LCST. En la Figura 4.7 es evidente que la elasticidad de compresión cambia en un factor de aproximadamente 3, cuando  $T$  cruza el LCST. Recuérdese que de Gennes (ec. 1.76) propuso que el tiempo característico de nucleación para los “agujeros de surfactante” que llevan a la ruptura de los films, deberían variar con el módulo elástico de compresión y expresó la vida útil de las películas de espuma,  $\tau_c$  como [86,127,131],

$$\tau_c \sim \exp\left(\frac{E_0 a}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

Siendo “a” el área ocupada por molécula de tensoactivo en la interfaz y  $E_0$ , el módulo elástico de compresión en el límite de alta frecuencia. Aunque la ecuación 4.3 es válida solo para fluctuaciones térmicas en películas líquidas aisladas, uno esperaría la formación de espumas más estables para sistemas con módulo elástico alto, como de hecho se observa en nuestros sistemas. En este sentido hacemos notar que la mezcla con  $c_s = 0,3$ , para la cual  $E_0$  es el mayor, ver Figura 4.7, se obtienen las espumas más estables (Tabla 4.1).

A partir de los resultados de reología superficial de compresión, está claro que el colapso de la cadena de polímero inducido ya sea por la concentración de tensoactivo o por la temperatura, tiene un efecto sobre la elasticidad de la superficie. Recordamos que el cambio en el límite de alta frecuencia para la elasticidad a medida que  $T$  cambia, es mayor para las  $c_s$  más pequeños (Figura 4.7) y disminuye a medida que  $c_s$  aumenta, estando esto bien correlacionado con la capacidad de respuesta en estabilidad de las espumas a cambios de temperatura (Tabla 4.1)

Mencionamos en la sección §1.3.2 que la dinámica de coarsening también está influenciada por el módulo elástico de compresión [111,133,218,225]. En los experimentos de dispersión múltiple de luz mostrados en la Figura 4.8, recordemos que la intensidad de luz transmitida  $I(t)$  es proporcional al camino libre medio de transporte de fotones,  $l^*$ , que a su vez, es proporcional al diámetro medio de la burbuja, por lo tanto [226],

$$I(t) \sim l^* \sim r_B(t) \quad (4.4)$$

Para las espumas se demostró que la dinámica de coarsening sigue leyes de potencia,  $r_B \sim t^z$ , con  $z$  entre  $1/3$  y  $1/2$  para las espumas húmedas y secas, respectivamente [227]. En la Figura 4.8 vimos que la evolución en el tiempo de la intensidad de la luz sigue una ley de potencia para ciertos intervalos de tiempo. Sin embargo, en estos experimentos, la evolución temporal de la intensidad de la luz podría depender simultáneamente de la dinámica de drenaje, coarsening y coalescencia y, por lo tanto, el comportamiento observado no puede asignarse exclusivamente a la velocidad de coarsening. Examinemos un poco más en profundidad los resultados de la Figura 4.8. Primero, se debe tener en cuenta que el proceso de drenaje finaliza después de aproximadamente 10 segundos para las espumas a  $T = 45^\circ\text{C}$ , ver Figura 4.10. Para el intervalo de tiempo  $10 < t < 100$  segundos, la ley de potencia es  $I \sim t^{0,52}$ , con un exponente que está muy cerca de  $1/2$ , correspondiente a lo esperado en espumas secas. Para estas espumas, y para  $t > 100$  segundos, observamos rupturas de films

en cascada, que producen grandes agujeros y destruyen rápidamente toda la espuma (ver Figura 4.9). Como se indicó, este comportamiento se puede observar también en las oscilaciones de la intensidad de la luz (Figura 4.8). En el caso de espumas a 20°C, el proceso de drenaje está presente hasta  $t = 80$  s, la intensidad de luz sigue una ley de escala  $I \sim t^{0,93}$  en el periodo de tiempo  $10 < t < 300$ . Por tanto, es imposible separar las contribuciones debido al coarsening y drenaje en este caso. Durante tiempos superiores a 100 segundos, se alcanzó ya la fracción líquida estacionaria, pero, durante aproximadamente 100 segundos más, la ley de potencia se mantiene con el mismo exponente. Durante este período, la fracción líquida es constante y no se observó coalescencia apreciable en las paredes del recipiente de espuma. Por lo tanto, uno podría pensar que, para  $80 < t < 300$ , la variación de  $I$  vs  $t$  es causada principalmente por el coarsening. La dependencia temporal de la intensidad luz cambia de pendiente a  $t \sim 300$  segundos, a partir de allí  $I(t)$  sigue una ley de potencia con exponente igual a 0,3. Un exponente de 1/3 es lo que uno esperaría para el coarsening en espumas húmedas, sin embargo, este no puede ser el caso porque la fracción líquida es aproximadamente 2% e igual (o incluso más baja) que la de las espumas a 45°C. En esta etapa de la dinámica de la espuma, observamos coalescencia, pero la dinámica observada no fue cooperativa, no hay avalanchas, como sí se observó a  $T = 45^\circ\text{C}$ , sino que es continua. En este sentido, este comportamiento apoya la idea del capítulo previo a cerca de la transición entre dinámica cooperativa a no-cooperativa al variar parámetros fisicoquímicos como lo es la elasticidad compresional de superficie.

Resumiendo, en los períodos de tiempo en los que se podría pensar que la dependencia temporal de la intensidad de la luz corresponde al proceso de coarsening, la ley de escala muestra que es más rápida para  $T = 20^\circ\text{C}$  ( $\sim t^{0,93}$ ) que para  $T = 45^\circ\text{C}$  ( $\sim t^{0,5}$ ). Debido a que la dinámica de coalescencia se produce de manera continua para  $T = 20^\circ\text{C}$  y en un proceso cooperativo (cascadas) para  $T = 45^\circ\text{C}$ , concluimos que las diferencias en la estabilidad de la espuma cuando la temperatura pasa la LSCT se deben a las diferentes dinámicas de coalescencia y colapso, que pasa de ser cooperativa a no cooperativa al cambiar la temperatura. A este respecto, si se produce una avalancha de eventos después de la ruptura de una película líquida, es probable que se deba a la perturbación mecánica producida por dicha ruptura en películas y burbujas adyacentes. Dado que esta perturbación es principalmente de naturaleza dilacional (compresional + corte), las burbujas deberían tener una mayor capacidad de resistir la ruptura cuando las películas líquidas tienen elasticidades de compresión superficiales elevadas. Recientemente se demostró una clara correlación entre la elasticidad dilacional de superficie (y el espesor de la película), y la estabilidad de la espuma en un sistema polielectrolito / tensioactivo formado por NaPSS y CTAB [228].

De todos estos resultados, concluimos que la estabilidad de las espumas está controlada por la elasticidad de compresión superficial en el límite de alta frecuencia. Esto depende de la conformación del copolielectrolito, que a su vez depende de la concentración de tensioactivo y la temperatura. La capacidad de cambiar la estabilidad de las espumas con la temperatura sería el resultado del cambio relativo en  $E_0$  cuando  $T$  cruza la LCST, si  $E_0$  cae por debajo de cierto umbral, una ruptura de una sola burbuja puede desencadenar una avalancha de rupturas que destruyen toda la espuma.

Al mismo tiempo, la viscosidad de compresión superficial podría desempeñar un papel en el proceso de colapso al disipar energía y afectar la cooperatividad de la dinámica de ruptura. A este respecto recordamos los datos en el capítulo previo acerca de la energía liberada en la ruptura de burbujas en relación a la energía superficial disipada en forma de calor (Figura 3.5 y discusión asociada).

## 4. 5 Conclusiones

Los esfuerzos previos para producir espumas termorsensibles utilizando mezclas de PNIPAAm y tensioactivos fracasaron porque las moléculas de tensioactivo desplazan al PNIPAAm de la interfaz. [217], anulando el mecanismo de respuesta. Debido a esto, planteamos la hipótesis de que podrían formularse espumas termorresponsivas usando complejos formados por un tensioactivo catiónico y un co-polielectrolito aniónico tipo peine, incorporando el PNIPAAm como cadenas laterales del polielectrolito. Planteamos la hipótesis de que el tensioactivo, con carga opuesta a la del co-polímero, actuaría como un ancla a la interfaz para el polielectrolito, reteniendo la capacidad de respuesta a cambios de temperatura, al mismo tiempo que mejora la espumabilidad y estabilidad de las espumas.

Para ello sintetizamos un co-polielectrolito con estructura tipo cepillo a base de alginato, un polielectrolito cargado negativamente, con PNIPAAm como cadenas laterales, y lo usamos mezclado con DTAB, un tensioactivo catiónico, para anclar el co-polielectrolito a la interfaz y estabilizar las espumas. Demostramos que se pueden formular espumas estables y responsivas, pero solo en un rango muy estrecho de concentraciones de tensioactivo,  $0.3 \leq c_s \leq 1.6$  mM. A concentraciones de tensioactivo por debajo de este intervalo, las espumas no son lo suficientemente estables, a concentraciones más altas de DTAB se pierde la capacidad de respuesta.

A temperaturas por debajo de la LCST del co-polielectrolito, la reducción de la capacidad de respuesta térmica debido al incremento de la concentración de tensioactivo es una consecuencia de los cambios conformacionales producidos en la cadena del copolímero

cuando las moléculas de DTAB se unen a ella. Los complejos PECop/DTAB se vuelven más y más hidrófobos al aumentar  $c_s$ , promoviendo el colapso de la cadena a todas las temperaturas, en este estado colapsado el agregado no puede responder a los cambios de temperatura (ver Figura 4.13).

Los cambios en las estructuras y tamaños de los agregados en la interfaz producen modificaciones en la reología superficial, particularmente en la elasticidad de compresión. Toda la evidencia experimental que tenemos parece apoyar la idea de que los cambios en la elasticidad de compresión de alta frecuencia, aunque sean pequeños, son la causa de la capacidad de respuesta de las espumas estudiadas al modificar la cooperatividad en la dinámica de coalescencia: si se modifica la temperatura,  $E_0$  cae por debajo de cierto umbral, una sola ruptura de burbuja puede desencadenar una avalancha de rupturas que destruyen toda la espuma.

Hasta donde sabemos, nuestro sistema en base a PECop/DTAB es el primer sistema basado en derivados de PNIPAAm utilizado con éxito en la formulación de espumas termosensibles. Una clara ventaja de estos sistemas, es que la respuesta se puede lograr a una temperatura bastante baja ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) en comparación con otros sistemas de respuesta térmica [18], al tiempo que se usan muy bajas concentraciones de surfactante y de polímero, lo que es un bono ambiental para este tipo de sistemas.

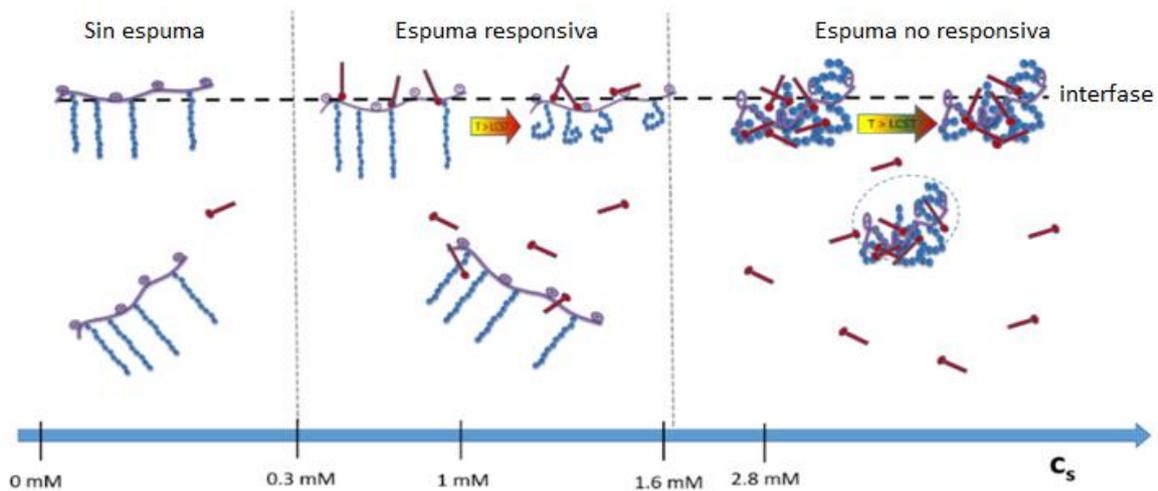


Figura 4. 13: Representación esquemática de ideas resumidas en las conclusiones. La capacidad de respuesta de la espuma se pierde si el copolímero está en estado colapsado debido a la agregación de tensioactivo, esto sucede a  $c_s \geq 1,6$  mM.

## 5 ESPUMAS INTELIGENTES: SISTEMA RESPONSIVO A pH.



## 5.1 Introducción

Con la misma estrategia de formular espumas responsivas usando agentes estabilizantes formados por mezclas de polielectrolitos y tensioactivos, estudiamos en este capítulo un sistema capaz de responder a cambios de pH.

Planteamos la hipótesis de que un sistema sensible al pH podría formularse con ácido poliacrílico (PAA) mezclado con un tensioactivo catiónico, Gemini 12-2-12 (G12). El PAA es un ácido débil (ver sección Materiales), por lo que la carga de los grupos carboxílicos se puede modular cambiando el pH, lo que podría modificar las interacciones con el tensioactivo G12 de carga opuesta; esto a su vez, podría cambiar la estructura y las propiedades de los complejos, tanto en volumen como en las interfaces. Nuestra suposición de partida, al elegir estos sistemas, es que estos cambios podrían tener un correlato en la estabilidad de espumas líquidas formulados con ellos.

En lo que sigue presentaremos resultados de tensión superficial dinámica y de equilibrio, reología superficial y reflectometría de rayos X, usados para caracterizar las interfaces. Luego formulamos espumas con los complejos PAA/G12 a tres pH diferentes (~3, 6 y 11) y estudiaremos la estabilidad de estas espumas mediante dispersión múltiple de luz y cámaras CCD.

Mostraremos que las espumas responden a cambios de pH: son muy estables a pH 3,5 y a concentraciones de tensioactivo tan bajas como  $4 \times 10^{-2}$  mM (1/23 de la *cmc* del G12, véase Figura 3.1). La máxima estabilidad a este pH se alcanza para un intervalo de concentraciones de tensioactivo ( $c_s$ ) de  $0,01 < c_s < 0,5$  mM. A pH 6, los sistemas no forman espumas en absoluto. A pH 11, forman muy poca espuma e inestables. La respuesta al pH es completamente reversible; al agregar ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de sodio (NaOH) para cambiar cíclicamente el pH, obtuvimos espumas cíclicamente estables e inestables. Los datos presentados aquí demuestran sin ambigüedades que el mecanismo de respuesta se debe enteramente a la dinámica interfacial.

## 5.2 Caracterización fisicoquímica de los complejos PAA/G12 en volumen e Interfaces.

### 5.2.1 Comportamiento de fases.

Como hicieramos en el capítulo previo, el primer paso fue observar el comportamiento de fases al mezclar el PAA con el G12, esta vez en función de la concentración de G12 y el pH. Todas las observaciones se condensan en la tabla adjunta Tabla 5.1.

Tabla 5. 1: Comportamiento de fase de las soluciones estudiadas

$c_s$ (mM)	pH 3	pH 6	pH 11
$c_s < 0,05$	Para todo el rango de pH (3 a 11), todas las soluciones son transparentes, homogéneas y no se observa precipitación después de 24 hs.		
$c_s$ próxima pero $> 0,1$	A pH 3,2 las soluciones son homogéneas, translúcidas pero blanquecinas, no aparecen agregados después de 24 hs	Cuando el pH aumenta a 6, la solución se vuelve menos blanquecina, más transparente	A pH 11 son completamente transparentes
$0,2 < c_s < 0,8$	pH 3 el sistema forma precipitados que permanecen en suspensión	Los precipitados vuelven a disolverse recién cuando el pH alcanza un valor cercano a pH = 7,6. En este punto, la solución es lechosa pero homogénea en todo el rango de pH de 7,6 a 11	
$c_s \sim 0,9$ mM (cmc)	A pH 3,2 la formación y precipitación de agregados ocurre instantáneamente	Los precipitados se redisuelven completamente a pH 7,4 o superior	
$c_s > 2$ cmc	Los precipitados no pueden redisolverse incluso a pH 11		

Nótese que el comportamiento de fases del PAA/G12 en disolución acuosa es el típico de las mezclas polielectrolito/tensiactivo, tal y como se describiera en la sección §1.4 de Fundamentos, y también en la discusión del capítulo previo, con algunas particularidades que dependen del pH y de la concentración del surfactante.

### 5.2.2 Tensión superficial de equilibrio.

Al igual que en los dos sistemas estudiados previamente, lo primero que hemos hecho es medir la tensión superficial de equilibrio mediante la técnica de lámina de Wilhelmy, tal y como se describe en la sección de Métodos. En la Figura 5.1 mostramos las isothermas de tensión superficial de las mezclas de PAA/G12 en solución acuosa en función de la concentración de surfactante para tres valores de pH, a saber: 3,5; 6 y 11. En todos los casos la concentración de polímero es la misma y constante,  $c_p = 1$  mg ml<sup>-1</sup>. Incluimos en la figura la isoterma de equilibrio para soluciones de G12 puro (la misma de la Figura 3.1).

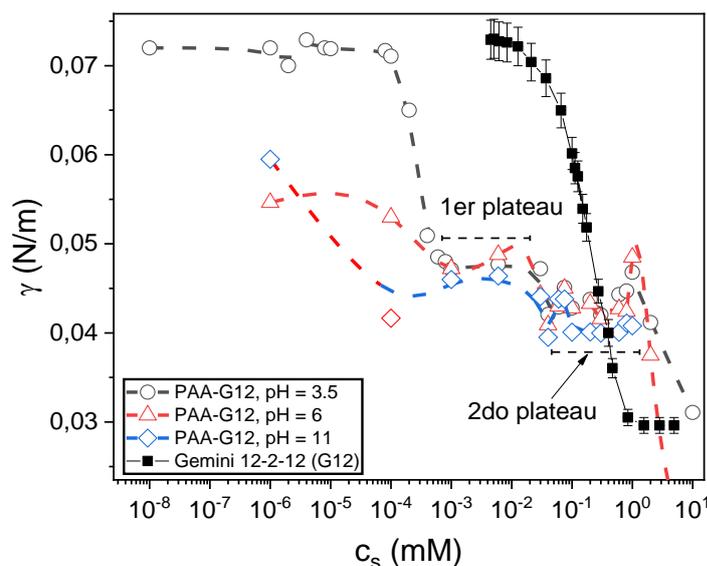


Figura 5. 1: Isothermas de tensión superficial para mezclas de PAA-G12 a diferentes pH, 3,5 (círculos abiertos); 6 (triángulos abiertos) y 11 (diamantes abiertos). Incluimos la isoterma de tensión superficial para las soluciones de G12 sin PAA (cuadrados rellenos)

De la figura anterior, lo primero que llamó nuestra atención fue el efecto sinérgico producido por la adición de tan solo 1 mg/mL de PAA en la tensión superficial de equilibrio. A diferencia de lo que sucedía con el PECop estudiando en el capítulo previo, el PAA no es superficialmente activo en ausencia de tensioactivo, pero en la mezcla, la tensión superficial baja notablemente incluso a concentraciones muy bajas de G12. Por ejemplo, para los tres pH, observamos que la tensión superficial se reduce a aproximadamente  $45 \text{ mN m}^{-1}$  a concentraciones de tensioactivo tan bajas como  $10^{-3} \text{ mM}$ , esto es tres órdenes de magnitud por debajo de la *cmc* del G12. Nótese que, en esta concentración, la solución de G12 libre de PAA tiene una tensión superficial igual a la del agua pura,  $72 \text{ mN.m}^{-1}$ . También observamos diferencias en las isothermas en función del pH, la sinergia aumenta a medida que el pH aumenta de 3,5 a 11, siendo el efecto más pronunciado cuando el pH pasa de 3,5 a 6 que cuando lo hace de 6 a 11. Notamos además la existencia de dos mesetas en las isothermas, la primera se encuentra en el rango de  $10^{-3} < c_s < 0,026 \text{ mM}$ , y la segunda en  $0,03 < c_s < 1 \text{ mM}$  ( $\sim \text{cmc}$ ). Con base en estas isothermas, decidimos estudiar a continuación, mezclas a  $c_s = 10^{-3}$  y  $4 \times 10^{-2} \text{ mM}$ , que corresponden al primer punto y a un punto en el medio de la primera meseta respectivamente; y  $c_s = 0,1$  y  $0,5 \text{ mM}$ , ambos sobre la segunda meseta.

### 5.2.3 Tensión superficial dinámica

Veamos ahora qué sucede con la tensión superficial dinámica. Esta se midió con la técnica de gota pendiente descrito en la Sección Métodos (Figura 2.10). En la Figura 5.2 mostramos los resultados de la tensión superficial dinámica para una mezcla PAA/G12 a  $c_s =$

0,5 mM, y a los tres pH estudiados. Los resultados para las otras concentraciones de tensioactivo son similares, y se pueden consultar en el Apéndice E.

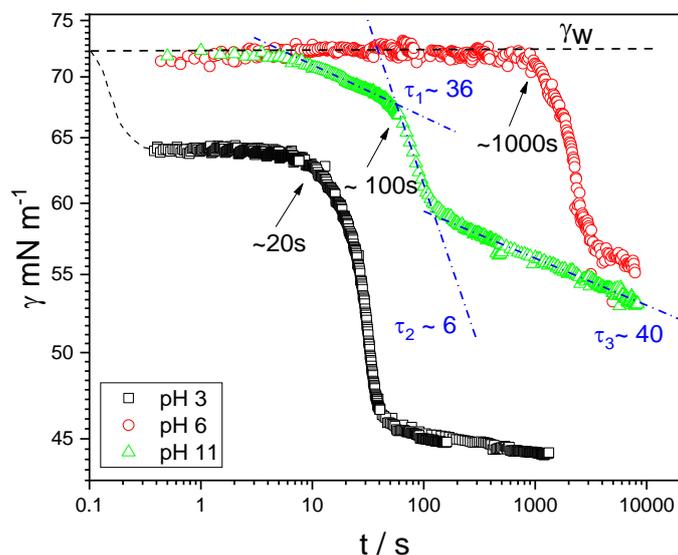


Figura 5. 2: Tensión superficial dinámica para PAA 1 mg mL<sup>-1</sup> mezclado con Gemini 12-2-12 a una concentración de 0,5 mM. Se muestran las curvas para tres pH: pH = 3,5 (cuadrados); pH = 6 (círculos) y pH = 11 (triángulos). Las flechas indican el tiempo de inducción en el que la tensión superficial comienza a disminuir apreciablemente. Las líneas superpuestas a la curva a pH = 11, son ajustes con exponenciales. Identificamos al menos tres procesos con tiempos característicos distintos:  $\tau_1 \sim 36$  s;  $\tau_2 \sim 6$  s y  $\tau_3 \sim 40$  s

Lo primero que observamos es que, para todos los valores de pH, la tensión superficial disminuye apreciablemente solo después de un cierto tiempo de inducción, mostrado por flechas en la Figura 5.2. Este tiempo de inducción depende en gran medida del pH. Dichos tiempos de inducción son de  $t_{ind} \sim 20$  s; 1000 s y 100 s para pH 3,5; 6 y 11 respectivamente.

Es importante destacar que a pH 6 la dinámica es muy lenta respecto a las de pH más alto, pero, al final del proceso de adsorción, el valor de la tensión superficial de equilibrio es prácticamente el mismo para todos los valores de pH (ver Figura 5.1). En los experimentos de tensión superficial dinámica para pH 6 y 11, las mediciones se vieron interrumpidas antes de que se alcanzaran los valores de equilibrio, debido al desprendimiento de la burbuja (era muy difícil mantener la burbuja adherida a la punta del tip durante períodos de tiempo tan prolongados).

A pH 3,5 las curvas comienzan con una tensión superficial de aproximadamente 65 mN m<sup>-1</sup>, valor muy por debajo del correspondiente al agua pura,  $\gamma_w = 72$  mN m<sup>-1</sup>, esto se debe a que el tiempo necesario para formar la burbuja inicial ( $\sim 1$  s) en experimentos de gota pendiente, es mayor que el tiempo característico de adsorción en la primer etapa de la dinámica de adsorción, a este pH. A este respecto, obsérvese que las dinámicas de adsorción

son complejas, se produce en etapas con varios tiempos característicos. Estos tiempos se pueden ajustar con exponenciales, tal y como predice el modelo de Andelman para especies con carga (ver ecuación 1.36), esos ajustes los representamos en la Figura 5.2 como líneas de puntos y guiones en el caso de pH 11, para los cuales los tiempos característicos son:  $\tau_1 \sim 36$  s;  $\tau_2 \sim 6$  s y  $\tau_3 \sim 40$  s (ver también Apéndice E). Para todas las concentraciones y pHs estudiados se observan las mismas características: múltiples procesos de relajación y la presencia de un tiempo de inducción que depende del pH. El tiempo de inducción,  $\tau_1$ , sigue siempre el siguiente orden  $\tau_{1,pH=3} < \tau_{1,pH=11} < \tau_{1,pH=6}$ .

#### 5.2.4 Viscoelasticidad superficial

Como ya mencionamos en varias oportunidades, suele existir una correlación entre la dinámica y la estabilidad de las espumas con la reología interfacial. En Figura 5.3 mostramos los resultados de los experimentos de compresión súbita de barreras en balanza de Langmuir (ver §221), analizados con el algoritmo CONTIN [186, 187] para una mezcla PAA/G12 a pH 3. Los resultados corresponden a una mezcla a  $c_s = 0,1$  mM. En el Apéndice E se incluyen los resultados para otras concentraciones de surfactante. La Figura 5.3b muestra el espectro de relajación,  $H(\tau)$  obtenido haciendo la antitransformada de Laplace, usando CONTIN, a partir de la relajación de tensión superficial luego de una compresión súbita de la interfaz. A partir del espectro de frecuencia  $H(\tau)$  se obtienen los módulos de almacenamiento,  $E'$ , y pérdida,  $E''$ , tal y como explicáramos en la sección Métodos (ecuaciones 2.11 a 2.13), que se muestran en la Figura 5.3a. En la Figura 5.4 se presentan los resultados correspondientes a esta misma mezcla, pero a los pHs 6 y 11.

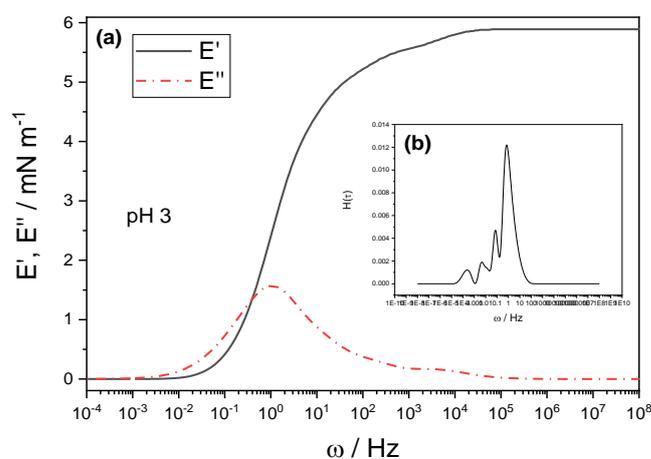


Figura 5. 3: ) Módulo de almacenamiento,  $E'$ , y de pérdida,  $E''$ , medido a partir de experimentos de compresión súbita en una balanza de Langmuir y analizado mediante el algoritmo CONTIN. (b) Espectro de relajaciones  $H(\tau)$

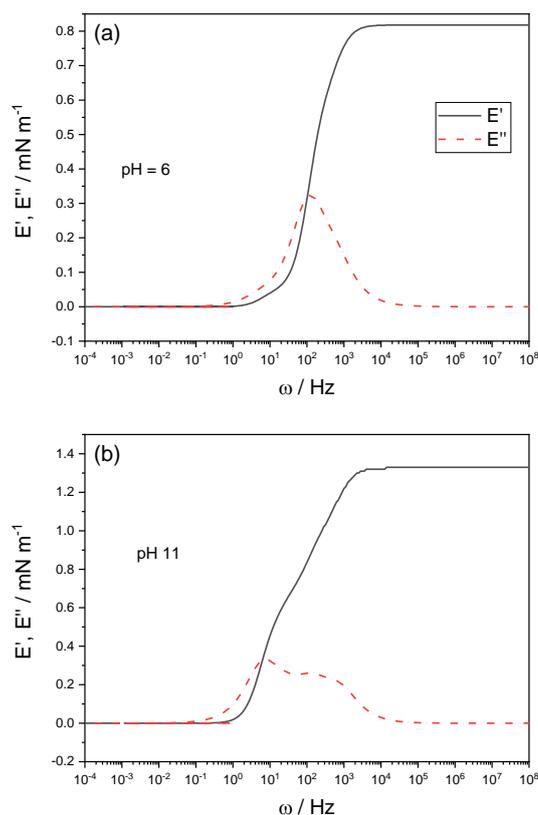


Figura 5. 4: Módulo de almacenamiento,  $E'$ , y de pérdida,  $E''$ , medido a partir de experimentos de compresión súbita en una balanza de Langmuir y analizado mediante el algoritmo CONTIN. (a) pH 6; (b) pH 11

De las figuras anteriores notamos que tanto el módulo elástico como el viscoso disminuyen en un factor de aproximadamente 10 cuando se pasa de pH 3 a pH 6. Los valores de  $E'$  y  $E''$  a pH 11 caen entre estos valores, pero más cerca a aquellos de pH 6.

Éstos resultados son cualitativamente similares a los de la solución  $c_s = 0,5$  mM presentados en el Apéndice E, siendo el módulo elástico en este caso algo menor que el obtenido a pH 3. Más adelante veremos que esto se correlaciona bien con la estabilidad de la espuma.

### 5.2.5 Reflectometría de rayos X (XRR)

Para obtener información sobre la formación de los complejos PAA/G12 en las interfaz y cómo responden a los cambios de pH, realizamos experimentos de Reflectometría de Rayos X (XRR), que anteriormente ya se han utilizado en el estudio de la adsorción de polielectrolito-tensioactivo en interfaces líquido-aire y en relación con la estabilidad de espumas [229–231].

Lo primero que hicimos fue medir la interfaz solución-aire cubierta de una monocapa de G12, sin PAA, a una concentración superior a la *cmc* de forma de asegurar que la interfaz

este saturada. En la Figura 5.5 mostramos los resultados de XRR para G12 a una concentración de 2 mM, que es el doble de la *cmc*.

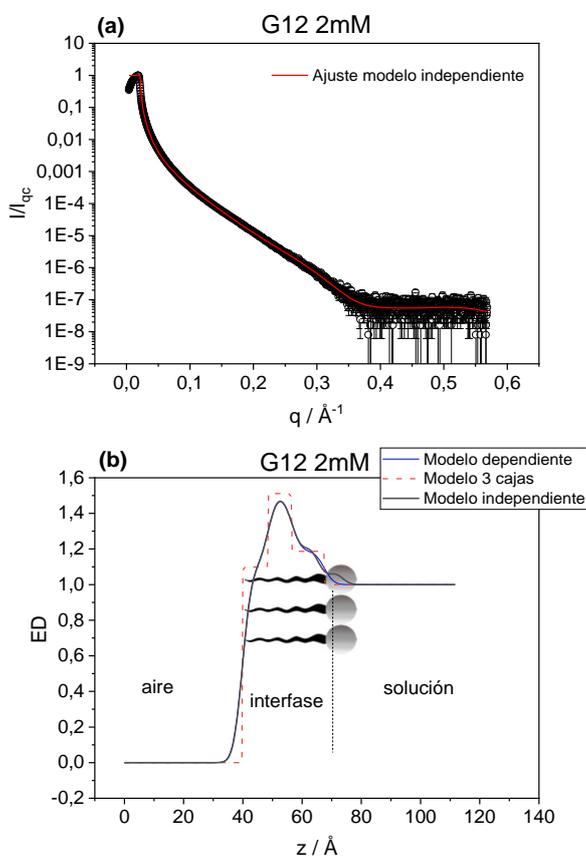


Figura 5. 5: Resultados de XRR para una solución de G12 a una concentración de 2 mM. (a) Reflectividad,  $R = I/I_{Qc}$  vs vector de onda  $q$ . (b) Perfil de densidad de electrones, ED, calculado por antitransformada de Laplace (modelo independiente, línea negra) usando StochFit, y los cálculos usando un modelo de 3 cajas o escalones (línea roja discontinua). Se incluye un esquema de las moléculas del tensioactivo para mostrar como se ubicarían en la interfaz y su relación con el perfil de densidad electrónica (ED).

En el panel (a) de la Figura 5.5 se presenta la reflectividad,  $R = I/I_{Qc}$ , siendo  $I$  la intensidad reflejada desde la interfaz y  $I_{Qc}$  la intensidad reflejada al ángulo crítico de reflexión total (Ver §2.2.1, ecuación 2.14), en función de la componente  $z$  del vector de onda  $q$ . La línea roja es un ajuste modelo-independiente usando StochFit [191], el perfil de densidad electrónica resultante, ED, en la dirección  $z$  (perpendicular a la interfaz) se muestra en la Figura 5.5b, junto con un ajuste usando un modelo de 3 cajas (Ver §2.2.1, ecuaciones 2.15 a 2.16).

El modelo de cajas da un ajuste muy bueno de la curva experimental de reflectometría dando un espesor total para la monocapa de  $(27,5 \pm 0,5) \text{\AA}$ . Si consideramos la primera caja como la región de la cola hidrófoba del G12, esta tendría una longitud de  $(9,1 \pm 0,3) \text{\AA}$ . Si las dos cajas siguientes corresponden a la zona de la cabeza polar del surfactante, esta tendría un espesor, incluidos los contraiones, de  $(18,4 \pm 0,8) \text{\AA}$ . El valor máximo de la

densidad electrónica relativa (ED), con respecto a la densidad electrónica de la solución, es de  $1,51 \pm 6 \times 10^{-3}$  y se encuentra a una distancia, desde el aire, de  $12,4 \text{ \AA}$ . La distancia desde el aire hasta el ED máximo es una estimación más realista para el tamaño de la cola hidrofóbica, y se correlaciona bien con la longitud ( $l$ ) de una cadena alifática de  $n\text{-CH}_2$  en configuración all-trans. Esta longitud se puede calcular [232,233] por  $l = 1,5 + 1,265 n \text{ \AA}$ , dando, para  $n = 12$  (G12),  $l = 15,2 \text{ \AA}$ .

En la Figura 5.6 se muestran los resultados de XRR para PAA 1mg/ml + G12 0,5 mM a pH 3,5; 6 y 11.

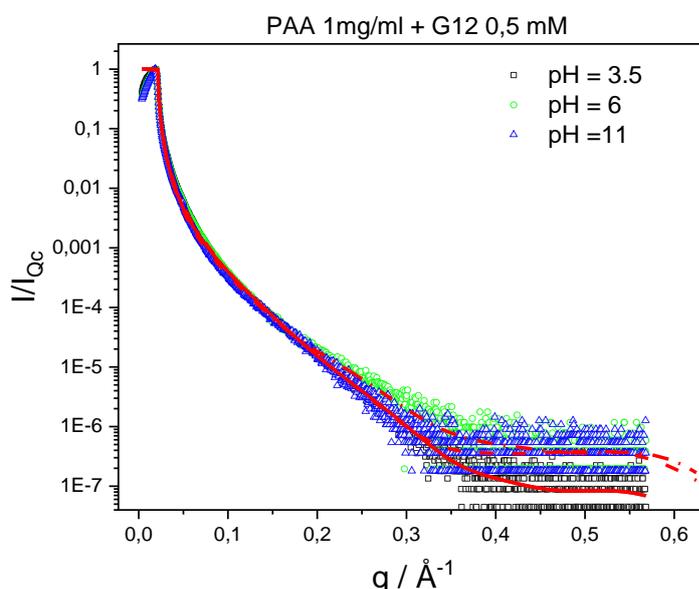


Figura 5. 6: Curvas XRR para PAA 1 mg ml<sup>-1</sup> + G12 0,5 mM para los tres pH estudiados. Las líneas rojas son las curvas de ajuste.

Hemos incluido en la figura las curvas de ajuste utilizando StochFit. Lo primero que notamos es que todas las curvas son similares entre sí, y no dependen mucho del pH. Este comportamiento se reprodujo para todas las concentraciones de tensioactivo estudiadas. Los resultados de los ajustes de las curvas de XRR, para todas las concentraciones, se resumen en la Tabla 5.2.

Tabla 5. 2: Resultados del ajuste de mediciones XRR en la interfaz de la solución de aire para mezclas de PAA – G12

$c_s/mM$	Espesor total / Å	ED	Distancia del aire al máximo ED/Å
$10^{-3}$ $4 \times 10^{-2}$	$48,9 \pm 1$ (pH 3,5) <sup>2</sup>	$1,52$ (pH 3,5) <sup>2</sup>	$17,1$ (pH 3,5) <sup>2</sup>
	$52 \pm 2$ (pH 3,5)	$1,54$ (pH 3,5)	$16$ (pH 3,5)
0,1	$44,5 \pm 1$ (pH 3,5)	$1,52$ (pH 3,5)	$11,3$ (pH 3,5)
	$25,9 \pm 1$ (pH 6)	$1,7$ (pH 6)	$9,6$ (pH 3,5)
	$37,6 \pm 1$ (pH 11)	$1,44$ (pH 11)	$1,42$ (pH 11)
0,5	$45,8 \pm 1$ (pH 3,5)	$1,52$ (pH 3,5)	$12,7$ (pH 3)
	$26,8 \pm 1$ (pH 6)	$1,49$ (pH 6)	$13,1$ (pH 6)
	$28,2 \pm 1$ (pH 11)	$1,44$ (pH 11)	$13,3$ (pH 11)

De estos datos se desprende que el espesor de la capa compleja de PAA/G12,  $\sim 45$  Å a pH 3, es aproximadamente un 60% mayor que el espesor de la monocapa de Gemini puro,  $\sim 27$  Å. Por otro lado, a pH 6, el espesor aparente de la capa compleja es cercano al del G12. Notamos además que el máximo de la densidad electrónica relativa (ED), en todos los casos, es de  $\sim 1,5$ , el mismo valor obtenido para las monocapas de Gemini puro  $\sim 1,51$ . También que la distancia desde el aire a la región con la máxima ED para la capa compleja está entre 10 y 17 Å, valor cercano al de las monocapas de Gemini puras,  $\sim 12,6$  Å. Por último, observamos que el espesor aparente de las capas de PAA/G12 depende del pH siguiendo el orden pH 6 < pH 11 < pH 3,5

Debido a la dinámica interfacial lenta observada en las curvas de tensión superficial dinámica (ver Figura 5.2 y Apéndice E), tratamos de seguir el proceso de adsorción, por medio de XRR. Para todas las soluciones a pH 3,5, eso no fue posible debido al tiempo necesario para preparar los experimentos de XRR y alinear las muestras líquidas, que es de aproximadamente 15 minutos, esto es un tiempo mayor al de la dinámica de adsorción superficial. La única excepción fue la mezcla a  $c_s = 10^{-3}$  M a pH 6 y 11, los resultados a pH 11 se muestran en la Figura 5.7.

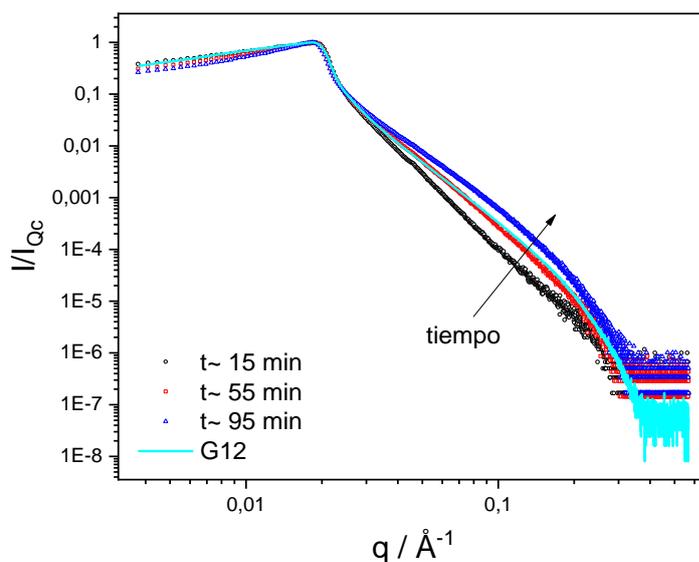


Figura 5. 7: Curvas XRR en función del tiempo para PAA 1 mg/ml + G12 0,1 mM a pH = 11. La primera curva, círculos negros, se obtuvo después de un tiempo de adsorción de aproximadamente 15 minutos (tiempo necesario para preparar los experimentos). La segunda (cuadrados rojos) y la tercera (triángulos azules) se realizan después de 55 y 95 minutos, respectivamente. Se incluyó para la comparación la curva correspondiente a la monocapa de G12 sin polímero (la misma que la figura 5.5 a), línea cian. La gráfica está en escala doble logarítmica y se eliminaron las barras de error para facilitar la visualización

Los resultados del ajuste de las curvas de la Figura 5.7 usando StochFit se muestran en la Tabla 5.3. Vemos que tanto el espesor como la densidad electrónica relativa (ED) aumentan con el tiempo desde valores muy bajos hasta los de equilibrio. Si comparamos los resultados de la Tabla 5.3 con aquellos a la misma concentración de surfactante y pH ( $c_s = 0,1$  y pH 11) de la Tabla 5.2, vemos que los valores son casi los mismos, lo cual es tranquilizador porque corresponden a mediciones independientes en muestras preparadas en diferentes días para la misma mezcla y pH.

Tabla 5. 3: Ajuste de los resultados de las mediciones de XRR para mezclas de PAA/G12 a  $c_s = 0,1$  mM y pH 11, en función del tiempo

Tiempo / min	Espesor total / Å	ED	Distancia del aire al máximo ED / Å
15	$15,3 \pm 0,8$	1,18	14,1
55	$30,0 \pm 0,6$	1,37	13,22
95	$36,9 \pm 0,5$	1,76	12,7

### 5.3 Estabilidad y dinámica de espumas estabilizadas con los complejos PAA/G12

Con las soluciones acuosas de los complejos PAA/G12 se produjeron espumas usando los métodos descritos en la sección correspondiente (Ver §2.2.2, Figura 2.21). Para concentraciones de tensioactivo por debajo de  $4 \times 10^{-2}$  mM, las espumas eran muy inestables a todos los valores de pH. Para el intervalo  $4 \times 10^{-2} \leq c_s \leq 0,5$  mM se producen espumas muy estables solo a pH 3,5, siendo la estabilidad a  $c_s = 0,5$  ligeramente menor que a  $c_s = 0,1$  y  $4 \times 10^{-2}$  mM. Cuando el pH aumenta a 6 o más, la espumabilidad, es decir, la capacidad de producir espumas, es muy baja y la poca espuma que se forma, es muy inestable. Observamos además que la producción y estabilidad de las espumas fueron ligeramente mejores a pH 11 que a pH 6.

En la Figura 5.8 mostramos resultados de experimentos de dispersión de luz múltiple a partir de los cuales seguimos la dinámica de las espumas. Recordemos que la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra de espuma está relacionada con el camino libre medio de los fotones (Ver §2.2.2, ecuación 2.30) y, por lo tanto, puede relacionarse con la dinámica de coarsening, al menos bajo ciertos supuestos.

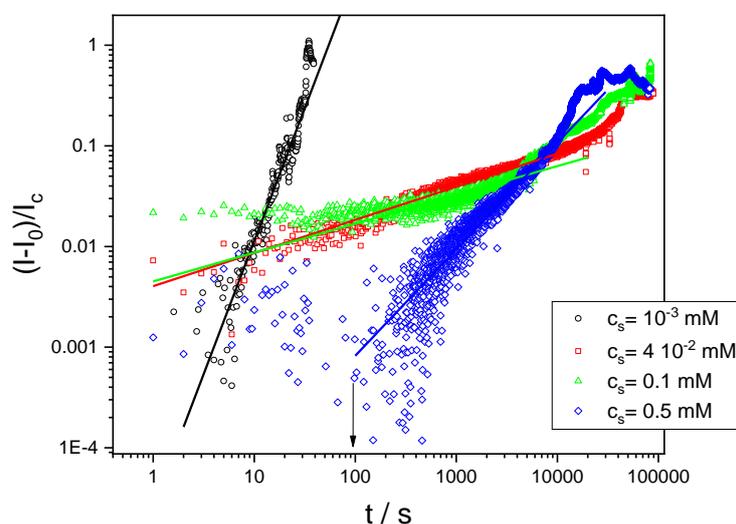


Figura 5. 8: Dinámica de la espuma a partir de experimentos de dispersión múltiple de luz. La abscisa representa la intensidad de luz relativa transmitida a través de la muestra de espuma, el valor =1 corresponde a la luz transmitida a través del recipiente sin espuma. Todas las mediciones se realizaron a pH = 3 y para las 4 concentraciones de tensioactivo estudiadas:  $10^{-3}$  mM (círculos negros);  $4 \times 10^{-2}$  mM (cuadrados rojos); 0,1 mM (triángulos verdes) y 0,5 mM (diamantes azules). Las líneas son ajustes con leyes de escala

De la figura anterior, lo primero que observamos es que las pendientes, en una gráfica log-log, son más pequeñas para las espumas que resultaron más estables, es decir aquellas a  $c_s = 4 \times 10^{-2}$  y 0,1 mM.

Por otro lado, al evaluar la estabilidad y espumabilidad en función del pH, el sistema PAA/G12 es completamente reversible, al menos después de 3 ciclos de cambio de pH: se produjeron espumas a pH 3,5, agregamos luego NaOH para cambiar el pH primero a 6 y luego a 11, intentando en cada paso producir espumas a esos pHs. Después de esto, agregamos HCl llevando el pH de vuelta a 3,5. En cada ciclo de pH evaluamos la capacidad de formar espumas y su estabilidad. Repetimos estos ciclos en la misma muestra tres veces, y encontramos que el comportamiento de las espumas así obtenidas es completamente reversible. En la Figura 5.9 se muestra el proceso para un ciclo.

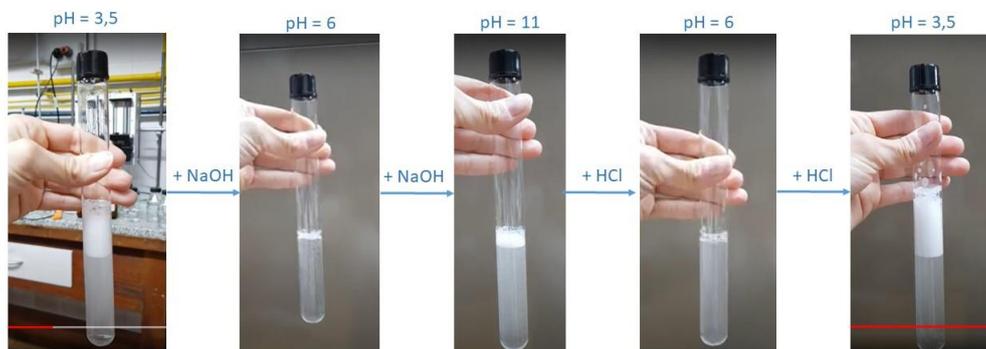


Figura 5. 9: Secuencia de imágenes que muestra la espuma producida inmediatamente después de 20 segundos de agitar el líquido, cada foto corresponde a un paso en el ciclo NaOH-HCl de pH = 3,5 a 11 y viceversa

En la Figura 5.10 mostramos la evolución temporal de la altura relativa de una espuma producida con los complejos PAA/G12 a  $c_s = 0,1$  mM, antes y después de un ciclo NaOH-HCl de pH. Los datos se obtuvieron a partir de la medición directa de la altura de la espuma en el tiempo a partir de las imágenes obtenidas con una cámara CCD, usando el dispositivo descrito en la sección Métodos (Figura 2.26).

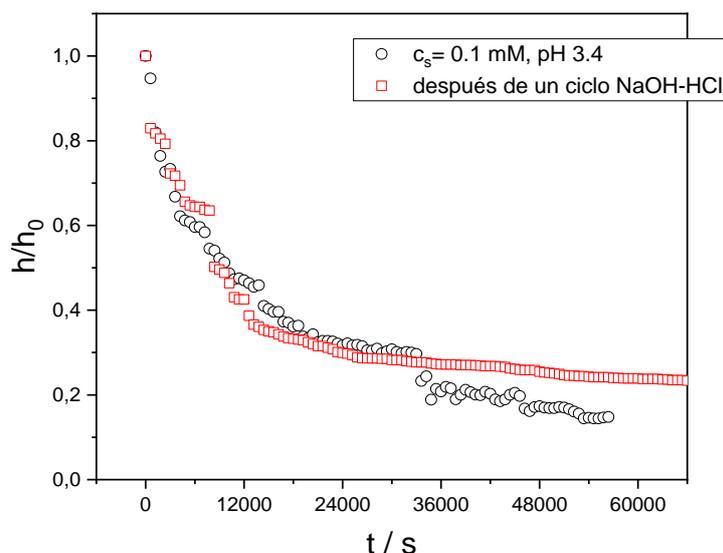


Figura 5. 10: Altura relativa de la espuma,  $h / h_0$  ( $h_0$  es la altura inicial de la espuma) en función del tiempo para la misma muestra antes y después de un ciclo de NaOH - HCl que lleva el pH de 3,4 a 11 y luego vuelve a 3,4.  $c_s = 0,1$  mM

## 5.4 Discusión. Estabilidad de las espumas y Mecanismo de Respuesta a pH

Analicemos ahora el conjunto de resultados que tenemos y su relación con la estabilidad de las espumas y con los mecanismos de respuesta a pH.

A partir de las isothermas de tensión superficial en la Figura 5.1, observamos que la actividad superficial de los complejos es mayor a pH 6 y 11 que a pH 3,5, cuando la concentración de tensioactivo es muy baja. Para este último valor de pH, no se observa actividad superficial hasta que la concentración de surfactante supera los  $2 \times 10^{-4}$  mM, mientras que, a pH 6 y 11, la tensión superficial cae apreciablemente a concentraciones de surfactante tan bajas como  $10^{-6}$  mM (¡un nano molar!). Sin embargo, por encima de  $c_s = 2 \times 10^{-4}$  mM, todos los sistemas alcanzan una meseta con el mismo valor de tensión superficial,  $\sim 47 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , independientemente del pH. A pesar de esto, la estabilidad de las espumas depende del pH, por lo tanto, está claro que la tensión superficial de equilibrio no juega un papel en la dependencia con el pH observada en la estabilidad de la espuma.

Por el contrario, la tensión superficial dinámica, Figura 5.2, muestra una clara dependencia con el pH. Este comportamiento es común a todas las concentraciones de surfactante exploradas aquí. A pH 3,5, la dinámica es rápida, después de solo unos pocos segundos, la tensión superficial comienza a caer apreciablemente. Por su parte, a pH 6, la tensión superficial comienza a disminuir después de un tiempo de inducción muy largo, de

aproximadamente 1000 segundos, para el sistema mostrado en la Figura 5.2. Por último, a pH 11, también se observa un tiempo de inducción aproximadamente de 100 s, pero este es mucho menor al observado a pH 6. A pesar de que estas diferencias en la tensión superficial dinámica sugieren un mecanismo de respuesta al pH para las espumas, no explica la respuesta en estabilidad. La tensión superficial dinámica, recuérdese, está relacionada con la espumabilidad, es decir, la capacidad de producir espumas, pero para explicar la estabilidad necesitamos incluir la reología superficial.

Hemos visto que la viscoelasticidad superficial depende del pH. En la Figura 5.3 mostramos que el módulo de almacenamiento y pérdida de la interfaz cambia en un orden de magnitud cuando el pH cambia de 6 a 3. Sabemos además que la elasticidad dilacional está relacionada con la estabilidad de las películas líquidas [131][30][133]. Al hablar de coalescencia en la sección 1.3.2, vimos que Exerowa y col. [126] y también de Gennes [127] propusieron como modelo que una película aislada de espuma se rompe a través de fluctuaciones térmicas de la concentración de tensioactivo en las interfaces de la película. Estas fluctuaciones podrían producir huecos (es decir, regiones sin surfactante) en las interfaces. Si el tamaño de estos "agujeros" es mayor que un cierto valor crítico (típicamente del orden de la mitad del espesor de la película), el agujero crece y la película se rompe. De Gennes propuso que el tiempo característico de nucleación de los agujeros debería variar exponencialmente con el módulo elástico de compresión,  $E$ , siendo el tiempo de vida de la película líquida,  $\tau_c$

$$\tau_c \sim \exp\left(\frac{E_0 a}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

donde  $a$  es el área ocupada por molécula de surfactante en la interfaz y  $E_0$  es el módulo elástico de compresión en el límite de alta frecuencia. Aunque la expresión previa es válida solo para fluctuaciones térmicas en películas líquidas aisladas, y sabiendo que la dinámica de espumas macroscópicas, formadas por miles de estos films líquidos, es muy compleja [3], con fenómenos cooperativos en juego, tal y como se vio en Capítulo 3 de esta tesis, uno esperaría espumas más estables para sistemas con un módulo elástico grande, como de hecho se observa para nuestros sistemas PAA/G12 a medida que cambiaba el pH (Figura 5.3 y 5.4 en relación a la estabilidad de espumas). Nótese que tanto la tensión superficial dinámica como la viscoelasticidad superficial correlacionan muy bien con la estabilidad de las espumas a diferentes pH, la estabilidad siguiendo el orden: pH 6 < pH 11 < pH 3,5 (Ver Figura 5.9).

Por otro lado, como discutiéramos ya en el Capítulo 4 y en la Sección 1.3.2 (coarsening), también la dinámica de coarsening está influenciada por el módulo elástico de compresión

interfacial [111,133,218,225]. A este respecto, la dependencia temporal en la intensidad de la luz transmitida a través de las muestras de espuma (Figura 5.8), puede usarse para seguir la dinámica de coarsening [115,226,234]. Vimos previamente que la intensidad de luz transmitida  $I(t)$  es proporcional al camino libre medio de transporte de fotones,  $L^*$ , que a su vez, es proporcional al diámetro medio de la burbuja, por lo tanto uno esperaría[226],

$$I(t) \sim L^* \sim r_B(t) \quad (5. 2)$$

Donde para las espumas tridimensionales, se demostró que la dinámica de coarsening sigue leyes de potencia,  $r_B \sim t^z$ , donde  $z = 1/3$  o  $z = 1/2$  para espumas húmedas y secas, respectivamente. De los ajustes con leyes de potencia en la Figura 5.8 obtenemos los exponentes  $z$  que se detallan en la Tabla 5.4.

Tabla 5. 4: Valores del exponente  $z$  para las diferentes soluciones estudiadas

<b>Solución de PAA – G12</b>	<b>Z</b>
$10^{-3}$	$2,64 \pm 0,10$
$4 \times 10^{-2}$	$0,33 \pm 0,01$
0,1	$0,29 \pm 0,02$
0,5	$1,06 \pm 0,03$

De los resultados anteriores vemos que para las concentraciones intermedias de tensioactivo,  $c_s = 4 \times 10^{-2}$  y 0,1 mM,  $z \sim 1/3$ , como se esperaba para la dinámica de coarsening en espumas húmedas. Recordemos que las espumas en estas concentraciones de tensioactivo eran las más estables. Por otro lado, el valor de  $z$  para  $c_s = 10^{-3}$  mM y para  $c_s = 0,5$  son mayores que  $1/3$ . En estos experimentos, la evolución temporal de la intensidad de la luz podría depender simultáneamente de la dinámica de drenaje, coarsening y coalescencia, por lo que el comportamiento observado no puede asignarse exclusivamente a la velocidad de coarsening.

Vimos que las espumas a  $c_s = 10^{-3}$  mM son inestables y que desaparecen después de unos segundos, por lo tanto, en este caso, estamos tratando con la dinámica de coalescencia en lugar de la de coarsening, lo cual explica el valor tan alto del exponente ,  $z \sim 3$ .

Para  $c_s = 0,5$  mM, las espumas son estables pero el mecanismo de estabilización parece diferente al de  $c_s = 4 \times 10^{-2}$  y 0,1 mM. Observe que para  $c_s = 0,5$  mM, en la Figura 5.8 existe un cierto tiempo durante el cual la intensidad de luz permanece constante (indicado por una flecha en dicha figura); esto se debe a una dinámica de drenaje muy lenta. Recuerde que a esta concentración de surfactante hay agregados visibles en volumen a pH 3,5 (véase Tabla 5.1), esos agregados podrían detener o ralentizar el drenaje de líquido a través de los bordes de Plateau, estabilizando las espumas, de allí la observación del tiempo de inducción observado. Cuando se alcanza el estado estacionario en el perfil vertical de fracción de

líquido, es decir, cuando cesa el drenaje, observamos las dinámicas de coalescencia y coarsening, el valor de  $z \sim 1$  refleja una combinación de ambas dinámicas.

Analicemos ahora los resultados de XRR. El espesor de la monocapa de G12 adsorbida a la interfaz agua-aire, calculada como la distancia desde la interfaz con el aire al máximo de densidad electrónica, ED, es de entre 13 y 17 Å, con y sin PAA, y concuerda perfectamente con la reflectometría de neutrones en monocapas de DTAB [235] (Recordemos que el G12 está formado por dos moléculas de DTAB unidas en la cabeza polar por un grupo etilo, véase sección Materiales). En equilibrio y a un pH dado, todas las mezclas estudiadas, independientemente de la concentración de tensioactivo, tienen características similares: las curvas pueden ajustarse bastante bien mediante un modelo de 3 a 4 cajas, correspondiendo las dos primeras cajas (desde el aire) perfectamente bien con la cola y la cabeza del tensioactivo, respectivamente (ver Figura 5.5). La otra región, en la dirección hacia el volumen de la disolución, se asigna a la capa interfacial de polímero, al PAA. A partir de los datos de XRR, hemos demostrado que el espesor total, considerando todas las cajas, para el G12 es de aproximadamente 25 Å, y para la capa compleja PAA/G12 de ~ 50 Å. Recuerde que el PAA no tiene actividad superficial, al menos a la concentración aquí utilizada (1 mg ml<sup>-1</sup>), por lo que su presencia en la interfaz es consecuencia de su interacción con el tensioactivo. La adsorción de moléculas de G12 en la interfaz actúa anclando el polímero a la región interfacial, a través de interacciones electrostáticas y/o hidrófobas. Esta imagen del proceso de adsorción del complejo PAA/G12, en un mecanismo por pasos, como se ve en las curvas de tensión superficial dinámica (Figura 5.2), se ve claramente en los resultados de XRR. Particularmente, en la Figura 5.7, donde vemos la evolución temporal de la interfaz en el proceso de adsorción. Este proceso, para la mezcla PAA/G12, pasa por un estado que da lugar a una interfaz con las mismas características de las interfaces de G12 puro (ver Figura 5.7 y comparar las curvas en  $t = 55$  min y la de G12 puro). Este mecanismo de dos pasos se observó y se informó anteriormente para otros complejos polielectrolito/tensioactivo [219].

Lo mencionado anteriormente permite comprender el mecanismo involucrado en la modulación de la estabilidad de las espumas con el pH. Al cambiar el pH, cambiamos y modulamos la interacción polielectrolito-surfactante. A pH 3,5, el PAA está más protonado (~ 90%), las cadenas poliméricas están menos hidratadas y, por lo tanto, son más hidrófobas (por eso la solución es lechosa, recordadar la descripción de las fases), la interacción electrostática con las cabezas polares del G12, de carga positiva, es más débil, el tamaño de los agregados es menor (pero más densos pues están menos hidratados) y la dinámica de adsorción es más rápida. Ocurre lo contrario a medida que aumenta el pH. A pH > 6, aproximadamente el 90% de los grupos carboxílicos en el PAA están desprotonados, la interacción electrostática con las moléculas de G12 es más fuerte y los agregados están más

hidratados (por eso la disolución se vuelve transparente a medida que aumenta el pH). Los complejos tienen una menor tendencia a adsorberse en la interfaz y la dinámica se ralentiza. Sin embargo, a pesar de las diferentes dinámicas de adsorción, y debido a la sinergia en la adsorción de ambas especies, siguiendo el proceso de dos pasos mencionado anteriormente, las capas complejas en el equilibrio final, son bastante similares, un hecho que queda demostrado por las isotermas de tensión superficial (Figura 5.1) y también por XRR en la Figura 5.6.

## 5.5 Conclusiones

Previamente se han producido espumas cuya estabilidad es sensible al pH [24]. Binks y col. [236] tuvieron éxito en la formulación de espumas responsivas al pH utilizando partículas sólidas, esféricas de poliestireno (PS) cubiertas con PAA como estabilizador, un sistema similar al nuestro. Sin embargo, hasta donde sabemos, no se han formulado espumas sensibles al pH con complejos de polielectrolito-tensioactivo, siendo nuestro sistema PAA/G12 el primero en ser reportado. Estos sistemas, en bases a mezclas polielectrolito/tensioactivo, permiten el uso de concentraciones muy bajas de tensioactivo y polímero, lo que es ventajoso tanto económica como medioambientalmente. Pudimos producir espumas muy estables estabilizándolas con mezclas de PAA/G12 en concentraciones de tensioactivo tan bajas como  $4 \times 10^{-2}$  mM. Las espumas estabilizadas con PAA/G12 no solo responden al pH; la respuesta es completamente reversible. Por medio de estudios de tensión superficial dinámica, de reología superficial y reflectometría de rayos X, demostramos que el mecanismo de respuesta al pH se debe completamente a la dinámica interfacial. Primero, el proceso de adsorción que cambia rápidamente la tensión superficial es responsable de la formación inicial de la espuma (espumanbilidad), mientras que la elasticidad superficial de compresión explica la estabilidad. Tanto la velocidad de adsorción de los complejos en la interfaz líquido-aire como la viscoelasticidad de la superficie se modifican por el pH, estando la capacidad de respuesta en la estabilidad de la espuma al pH bien correlacionada con esta dinámica interfacial y no con la actividad superficial de equilibrio. Este mecanismo de respuesta al pH, controlada por dinámica interfacial, contrasta con el mecanismo de estabilización y respuesta al pH del sistema basado en partículas coloidales de PS/PAA, que mencionáramos antes. En este último caso, la respuesta se debe a que, a  $\text{pH} > 6$ , las partículas de PS/PAA se vuelven hidrófilas y no se adsorben en las interfaces. Por el contrario, los complejos PAA/G12 son tensioactivos a todos los valores de pH, dando los mismos valores de tensión superficial de equilibrio, sin embargo, la dinámica del proceso de adsorción que lleva al equilibrio depende, y es muy diferente, al cambiar el pH



# CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.



Este trabajo de tesis tenía al comenzar dos objetivos centrales. El primero era aportar al entendimiento de los fenómenos cooperativos en el proceso y la dinámica de coalescencia y colapso en espumas macroscópicas, bajo la hipótesis de Criticalidad Autoorganizada (SOC). El segundo objetivo era la formulación de espumas responsivas o inteligentes, capaces de ser moduladas mediante estímulos externos. Ambos objetivos están acoplados, el entendimiento de las dinámicas cooperativas, sus mecanismos, nos permitiría operar en ellos de forma de modularlos y controlarlos para la formulación de espumas inteligentes cuya estabilidad pueda ser variada a voluntad con un agente externo que opere sobre dichos mecanismos.

Respecto al primero de los objetivos demostramos en el Capítulo 3 que, al menos para el sistema allí estudiado, un tensiactivo simple, la dinámica de colapso de las espumas sigue leyes de potencia que son compatibles con las dinámicas SOC. Vimos que variando un parámetro de dinámica interfacial, la elasticidad superficial de compresión, se produce en apariencia, una transición de dinámica SOC a no-SOC. Este resultado es importante ya que explicaría las dificultades históricas al tratar de correlacionar la estabilidad de films líquidos aislados con la estabilidad global de espumas formadas por miles de esos mismos films. La ambigüedad en los resultados reportados al respecto, donde en ciertos casos la correlación es clara, como sucede en el sistema PAA/G12, y en muchos otros todo lo contrario, podría deberse a que, en los primeros la espuma no está en un estado crítico mientras en los segundos, sí lo estaría. Si nuestra espuma puede auto organizarse en un estado crítico, cuya dinámica es independiente de las propiedades microscópicas de los films, todo intento de correlacionar estas propiedades con la estabilidad de una espuma se hacen imposibles. Sin embargo, si al variar cierto parámetro del sistema, nuestra espuma sale del estado crítico, su dinámica ya no estará controlada por fenómenos colectivos, y será posible correlacionar la propiedad microscópica de los films individuales, por ejemplo, la viscoelasticidad interfacial, con la estabilidad global de la espuma.

Respecto a SOC y la dinámica en espumas, sin embargo, quedan aspectos importantes por dilucidar a futuro. En principio, si bien la evidencia presentada en el Capítulo 3 respecto al escenario SOC es sólida en nuestra opinión, sería necesario estudiar el efecto del tamaño del sistema, el tamaño de la balsa de burbujas, en el cutoff de las leyes de escala (ecuación 3.17), para confirmar que el escenario SOC es correcto. Lamentablemente, el tiempo necesario para realizar el tipo de experimentos mostrados en el Capítulo 3, es enorme. Para cada punto mostrado en los gráficos de dicho capítulo, se necesita hacer mucha estadística, repetir decenas de veces el mismo experimento. Además, cambiar de tamaño el sistema, implica rediseñar el setup de los experimentos de sonido, trabajo que quedará para una segunda etapa. Por otro lado, falta corroborar los resultados obtenidos en balsas de burbujas,

que son espumas 2D o cuasi-2D, en espumas 3D. Para ello, la única técnica accesible, además de la tomografía de neutrones, que nos permitiría seguir las dinámicas al interior de una espuma, es la de Diffusion Wave Spectroscopy (DWS), que introdujimos en la sección 2.2.2, ecuación 2.31. El costo de un equipo DWS comercial es inabordable con los subsidios disponibles en Argentina. En el plan original de esta tesis estaba planteada la posibilidad de desarrollar un tal equipo en nuestro laboratorio. Sin embargo, el tiempo que esto hubiera insumido, los riesgos de fracasar en el desarrollo, sumado a los costos, también difíciles de cubrir, para la adquisición de un auto-correlador de intensidades, nos hizo desistir de tal empresa. El estudio de la dinámica cooperativa y los procesos SOC en espumas 3D, quedará para un trabajo futuro.

El segundo objetivo central de esta tesis era la formulación y estudio de espumas inteligentes. En los Capítulos 4 y 5 presentamos dos de estos sistemas, uno responsivo a temperatura y el otro a pH. Es importante destacar aquí, que estos sistemas se formularon en base a complejos polielectrolitos/tensioactivos de cargas opuestas, siendo ambos sistemas los primeros en ser reportados en la literatura (ver lista de publicaciones). Esto complejos presentan una enorme ventaja debido a la sinergia en las propiedades interfaciales entre ambos componentes. Esto hace que se puedan formular espumas utilizando muy bajas concentraciones tanto de tensioactivo como de polímero, recuérdese que, por ejemplo, el sistema PAA/G12, es superficialmente activo incluso a concentración de surfactante tan pequeñas como el nano molar. Obviamente esto implica una ventaja económica y ambiental respecto a otros sistemas químicos estabilizantes.

Respecto al trabajo futuro en espumas inteligentes, téngase en cuenta que, en el caso del sistema responsivo a pH, la adición de NaOH y HCl para cambiar el pH con el fin de modular la estabilidad de la espuma no es realmente conveniente si se desea repetir los ciclos sin límite. La adición de ácidos y bases en ciclos repetidos aumentaría continuamente la fuerza iónica, cambiaría la composición del sistema y eventualmente afectaría el comportamiento del sistema. Para superar este problema, planeamos explorar a futuro el uso de sales de difenil yondonio en la formulación de estos sistemas [54]. Estas sales son generadores de fotoácidos; se fotolizan con luz ultravioleta generando un ácido que, en solución acuosa, provoca una disminución del pH. Por lo tanto, podríamos, en principio, cambiar el sistema sensible al pH por una espuma sensible a la luz. Otra estrategia para producir una espuma sensible a la luz podría ser aprovechar el efecto de la concentración de surfactante sobre la estabilidad de la espuma observado en el sistema PAA/G12, formulando los complejos con moléculas azoTab [55] u otros tensioactivos fotosensibles [56]. La adición de un polielectrolito a este tipo de tensioactivos podría producir espumas más estables manteniendo la respuesta de estabilidad a la luz.

Un comentario similar cabe en el caso de los complejos PECop/DTAB que son responsivos con temperatura. La temperatura no es un parámetro fácil de cambiar cuando se manejan volúmenes grandes de espuma. Es por ello que convendría cambiar el estímulo externo por, por ejemplo, un campo magnético/eléctrico o luz. En este sentido, el sistema PECop/DTAB podría transformarse en responsivo a la luz por adición o bien de partículas de carbón o, algo más caro, de oro. En ambos casos, si el sistema se iluminara con luz de la frecuencia adecuada, se induciría un calentamiento, un aumento la temperatura local, produciendo la transición del PECop, y transformando la responsividad con  $T$  a una con luz. En un trabajo futuro se explorarán estas ideas.



# APÉNDICES



## Apéndice A: Software de control del sistema de Jeringas para la producción de espumas.

#C code

```
#include <string.h>
```

```
#include <stdio.h>
```

```
#include <windows.h>
```

```
#include <time.h>
```

```
#include <conio.h>
```

```
#include <stdlib.h>
```

```
// gcc bomba.cpp -o bomba.exe
```

```
char fecha[80];
```

```
int movimiento; // letra r o s para saber q movimiento quiero
```

```
bool reciproco;
```

```
float diametro; // diametro jeringa
```

```
float volumen;
```

```
float area;
```

```
float radio; //el radio en cm
```

```
float recorrido;
```

```
float volmax;
```

```
int ciclos;
```

```
float caudal;
```

```
float velocidad;
```

```
float relacion=2;
```

```
float caudal1;
```

```
float volumen1;
```

```
float relacion_corregida;
```

```
float volumen_liquido;
```

```
float fraccion_liquido;
```

```
char parametros[5];
```

```
char caudal_en_letras[32];
```

```
char volumen_en_letras[32];
```

```
char ciclos_en_letras[32];
```

```

char diametro_en_letras[32];
char caudal1_en_letras[32];
char volumen1_en_letras[32];

//bomba 0
char orden00[]="0 phn 1\r";
char orden01[]="0 fun lps\r";
char orden02[]="0 phn 2\r";
char orden03[]="0 fun rat\r";
char orden04[32]="0 rat "; // modificar OK
char orden05[32]="0 vol "; // modificar OK
char orden06[32]="0 dir "; // modificar
char orden07[]="0 phn 3\r";
char orden08[]="0 fun rat\r";
char orden09[32]="0 rat "; // modificar OK
char orden10[32]="0 vol "; // modificar OK
char orden11[32]="0 dir "; // modificar
char orden12[]="0 phn 4\r";
char orden13[32]="0 fun lop "; // modificar ok
char orden14[]="0 phn 5\r";
char orden15[]="0 fun stp\r";

//bomba 1
char orden10[]="1 phn 1\r";
char orden11[]="1 fun lps\r";
char orden12[]="1 phn 2\r";
char orden13[]="1 fun rat\r";
char orden14[32]="1 rat "; // modificar OK
char orden15[32]="1 vol "; // modificar OK
char orden16[32]="1 dir "; // modificar
char orden17[]="1 phn 3\r";
char orden18[]="1 fun rat\r";
char orden19[32]="1 rat "; // modificar OK
char orden110[32]="1 vol "; // modificar OK
char orden111[32]="1 dir "; // modificar OK
char orden112[]="1 phn 4\r";

```

```

char orden113[32]="1 fun lop "; // modificar OK
char orden114[]="1 phn 5\r";
char orden115[]="1 fun stp\r";

char nro_puerto[]="\\\\.\\.";
char orden_a_escribir[32];
char TempChar;
char SerialBuffer[256];
DWORD dwEventMask;
BOOL Status;
HANDLE puerto_com; // Handle to the Serial port
DWORD NoBytesRead;

void leer_configuracion()
{
char contenido_archivo[32];
FILE *archivo;
archivo= fopen("N_COM.txt","r");
fseek (archivo, 0, SEEK_END);
int tamaño_archivo=ftell(archivo);
//printf("el archivo tiene %i bits\n",tamaño_archivo);
int m=0;
fseek (archivo, 0, SEEK_SET);
while (m<tamaño_archivo)
{
contenido_archivo[m]=getc(archivo);
m++;
}
contenido_archivo[m]=NULL;
strcat(nro_puerto,contenido_archivo);
//printf("%s\n",nro_puerto);
}

void preguntar_movimiento()
{
printf("Movimiento reciproco (r) o sincronico (s)?\n");
scanf("%c",&movimiento);
}

```

```

//printf("%i\n",movimiento);

while (movimiento!=114 && movimiento!=115)
    {   scanf("%c",&movimiento);
        printf("Movimiento reciproco (r) o sincronico (s)?\n");
    }

if (movimiento==114) {
    reciproco=true;
}

else if (movimiento==115) {
    reciproco=false;
}
}

void preguntar_diametro() {
    printf("diametro de la jeringa en mm?\n");

    scanf("%f",&diametro);
// printf("El diametro elegido es: %4.2f mm\n\n", diametro);
    radio=diametro/20;
}

void preguntar_volumen()
{
    printf("Cual es el volumen total (ml)?\n");
    scanf("%f",&volumen);
    if (reciproco==1)
    {
        printf("Cual es el volumen de liquido (ml)?\n");
        scanf("%f",&volumen_liquido);
    }
    fraccion_liquido=volumen_liquido/volumen;
// printf("El volumen elegido es: %4.2f ml\n\n", volumen);
    area=3.14*radio*radio;
    volmax=area*10;
// printf("el radio es %4.2f y el area es %4.2f\n\n",radio,area);
    recorrido=volumen/area;
}

```

```

// printf("el recorrido es %4.2f\n\n",recorrido);

while(recorrido> 10) { printf("El volumen es excesivo! (Volumen maximo admitido %4.2f)\n",volmax);
    printf("Que volumen le quiere mandar (ml)?\n");
    scanf("%f",&volumen);
    recorrido=volumen/area;
    // printf("el recorrido es %4.2f\n\n",recorrido);
    }
}

void preguntar_velocidad()
{
//calculo el caudal maximo
float caudal_max=3.14*radio*radio*1082; //caudal maximo en cm3/h
printf("Que caudal quiere? (caudal maximo posible: %4.0f ml/h)\n",caudal_max-1);
scanf("%f",&caudal);
velocidad = caudal/(3.14*radio*radio); // da en cm/h
//printf("%f\n",velocidad);

while(velocidad>1082)
{
    printf("Que caudal quiere? (CAUDAL MAXIMO: %f ml/h) \n",caudal_max-1);
    scanf("%f",&caudal);
    velocidad = caudal/(3.14*radio*radio);
}

}

void preguntar_puerto()
{
    printf("En que puerto esta bomba? Ejemplo com1 \n\n",nro_puerto);
    scanf("%s",&nro_puerto);
    printf("el puerto elegido es %s\n", nro_puerto);
}

void preguntar_ciclos()
{
    printf("Cuantos ciclos desea realizar?\n");
    scanf("%i",&ciclos);
}

```

```

}
void convertir_a_letras()
{
    int o=sprintf(diametro_en_letras,"%4.2f",diametro);
    int q=sprintf(caudal_en_letras,"%4.0f",caudal);
    int p=sprintf(volumen_en_letras,"%4.2f",volumen);
    int r=sprintf(ciclos_en_letras,"%i",ciclos);
    int s=sprintf(caudal1_en_letras,"%4.0f",caudal1);
    int t=sprintf(volumen1_en_letras,"%4.2f",volumen1);
}

void concatenar_ordenes()
{
    strcat(orden04,caudal_en_letras);
    strcat(orden04, " mh\r");
    strcat(orden05,volumen_en_letras);
    strcat(orden05, " \r");
    // printf("%s",orden05);
    strcpy(orden09,orden04);
    strcpy(orden010,orden05);
    strcat(orden013,ciclos_en_letras);
    strcat(orden013, " \r");

    strcat(orden14,caudal1_en_letras );
    strcat(orden14, " mh\r");
    strcat(orden15,volumen1_en_letras);
    strcat(orden15, " \r");
    // printf("%s",orden15);
    strcpy(orden19,orden14);
    strcpy(orden110,orden15);
    strcat(orden113,ciclos_en_letras);
    strcat(orden113, " \r");
}

void abrir_puerto()
{
    /*
    printf("\n\n +=====+");
    printf("\n | Serial Transmission (Win32 API) |");

```

```

printf("\n +=====+\n");
*/
/*----- Opening the Serial Port -----*/

puerto_com = CreateFile( nro_puerto,          // Name of the Port to be Opened
                        GENERIC_READ | GENERIC_WRITE,  // Read/Write Access
                        0,          // No Sharing, ports cant be shared
                        NULL,       // No Security
                        OPEN_EXISTING,      // Open existing port only
                        0,          // Non Overlapped I/O
                        NULL);        // Null for Comm Devices

if (puerto_com == INVALID_HANDLE_VALUE) {
    printf("\n  Error! - Port %s can't be opened", nro_puerto);
    exit (EXIT_FAILURE);
}

else {
    // printf("\n  Puerto %s abierto\n ", nro_puerto);
}

/*----- Setting the Parameters for the SerialPort -----*/
DCB dcbSerialParams = { 0 };          // Initializing DCB structure
dcbSerialParams.DCBlength = sizeof(dcbSerialParams);

Status = GetCommState(puerto_com, &dcbSerialParams); //retrieves the current settings

if (Status == FALSE)
    printf("\n  Error! in GetCommState()");

dcbSerialParams.BaudRate = CBR_19200; // Setting BaudRate = 9600
dcbSerialParams.ByteSize = 8;        // Setting ByteSize = 8
dcbSerialParams.StopBits = ONESTOPBIT; // Setting StopBits = 1
dcbSerialParams.Parity = NOPARITY;   // Setting Parity = None

```

```
Status = SetCommState(puerto_com, &dcbSerialParams); //Configuring the port according to settings in DCB
```

```
if (Status == FALSE)
```

```
{  
    printf("\n Error! in Setting DCB Structure");  
}
```

```
else
```

```
{ /*  
    printf("\n Setting DCB Structure Successfull\n");  
    printf("\n Baudrate = %d", dcbSerialParams.BaudRate);  
    printf("\n ByteSize = %d", dcbSerialParams.ByteSize);  
    printf("\n StopBits = %d", dcbSerialParams.StopBits);  
    printf("\n Parity = %d", dcbSerialParams.Parity); */  
}
```

```
/*----- Setting Timeouts -----*/
```

```
COMMTIMEOUTS timeouts = { 0 };
```

```
timeouts.ReadIntervalTimeout = 50;  
timeouts.ReadTotalTimeoutConstant = 50;  
timeouts.ReadTotalTimeoutMultiplier = 10;  
timeouts.WriteTotalTimeoutConstant = 50;  
timeouts.WriteTotalTimeoutMultiplier = 10;
```

```
if (SetCommTimeouts(puerto_com, &timeouts) == FALSE)
```

```
    printf("\n Error! in Setting Time Outs");
```

```
else
```

```
{  
    //printf("\n\n Setting Serial Port Timeouts Successfull");  
}
```

```
}
```

```
void escribir_puerto() {
```

```
/*----- Writing a Character to Serial Port-----*/
```

```
DWORD dNoOFBytestoWrite; // No of bytes to write into the port
```

```

DWORD dNoOfBytesWritten = 0;    // No of bytes written to the port
// printf("\n la orden a escribir es: %s\n",orden_a_escribir);
dNoOFBytestoWrite = strlen(orden_a_escribir); // Calculating the no of bytes to write into the port
// printf("el tamaño de la orden es: %i\n", dNoOFBytestoWrite);
Status = WriteFile(puerto_com,    // Handle to the Serialport
                  orden_a_escribir,    // Data to be written to the port
                  dNoOFBytestoWrite, // No of bytes to write into the port
                  &dNoOfBytesWritten, // No of bytes written to the port
                  NULL);

if (Status == TRUE)
{
    // printf("\n\n  %s - Written to %s", orden_a_escribir, nro_puerto);
}
else
    printf("\n\n  Error %d in Writing to Serial Port", GetLastError());

void leer_puerto()
{
    int i = 0;
    /*----- Setting Receive Mask -----*/

    Status = SetCommMask(puerto_com, EV_RXCHAR); //Configure Windows to Monitor the serial
device for Character Reception

    if (Status == FALSE)
        printf("\n\n  Error! in Setting CommMask");
    else {}
        // printf("\n\n  Setting CommMask successfull");

    /*----- Setting WaitComm() Event -----*/

    // printf("\n\n  Waiting for Data Reception");

```

received                   Status = WaitCommEvent(puerto\_com, &dwEventMask, NULL); //Wait for the character to be

```
/*----- Program will Wait here till a Character is received -----*/
```

```
if (Status == FALSE)
```

```
{
```

```
    printf("\n  Error! in Setting WaitCommEvent()");
```

```
}
```

```
else //If WaitCommEvent()==True Read the RXed data using ReadFile();
```

```
{
```

```
    // printf("\n\n  Characters Received");
```

```
    do
```

```
        {
```

```
            Status = ReadFile(puerto_com, &TempChar, sizeof(TempChar),  
&NoBytesRead, NULL);
```

```
            SerialBuffer[i] = TempChar;
```

```
            if(TempChar==63) { printf("%c ERROR EN LA ORDEN  
%s",TempChar,orden_a_escribir); exit (EXIT_FAILURE);}
```

```
            i++;
```

```
        }
```

```
    while (NoBytesRead > 0);
```

```
/*-----Printing the RXed String to Console-----*/
```

```
// printf("\n\n  ");
```

```
/*  int j =0;
```

```
  for (j = 0; j < i-1; j++)  {          // j < i-1 to remove the duplicated last character
```

```
    if(SerialBuffer[j]=63)  {  printf("\nERROR en la orden: %s\n",orden_a_escribir);  }
```

```
  }*/
```

```
}
```

```
}
```

```
void cerrar_puerto()
```

```
{
```

```
  CloseHandle(puerto_com); //Closing the Serial Port
```

```
  printf("\n CHAUUU \n");
```

```
  getch();
```

```

}
void ordenar_reciproco()
{
    strcpy(orden_a_escribir,orden00);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden01);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden02);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden03);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden04);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden05);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden06);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden07);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden08);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden09);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden010);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden011);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden012);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden013);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden014);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden015);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
}

```

```
//cambio bomba
```

```
strcpy(orden_a_escribir,orden10);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden11);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden12);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden13);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden14);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden15);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden16);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden17);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden18);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden19);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden110);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden111);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden112);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden113);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden114);  
escribir_puerto(); leer_puerto();  
strcpy(orden_a_escribir,orden115);  
escribir_puerto(); leer_puerto();
```

```
}
```

```

void ordenar_sincronico()
{
    strcpy(orden_a_escribir,orden00);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden03);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden04);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden05);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden06);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden02);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden015);
    escribir_puerto(); leer_puerto();

    strcpy(orden_a_escribir,orden10);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden13);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden14);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden15);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden16);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden12);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
    strcpy(orden_a_escribir,orden115);
    escribir_puerto(); leer_puerto();
}

void obtener_fecha()
{
    time_t rawtime;
    struct tm * timeinfo;

```

```

time (&rawtime);
timeinfo = localtime (&rawtime);
strftime (fecha,80,"[%Y-%m-%d][%H.%M.%S %p]",timeinfo);
}
void guardar_info()
{
    char nombre_archivo[]=".\\Datos\\Configuracion_del_";
    strcat(nombre_archivo,fecha);
    strcat(nombre_archivo,".txt");
    FILE * archivo_info;
    archivo_info=fopen(nombre_archivo,"w");
    fprintf(archivo_info,"%s\n",fecha);
    fprintf(archivo_info,"%s","Tipo de movimiento: ");
    if(reciproco==1) {fprintf(archivo_info,"reciproco\n");}
    else fprintf(archivo_info,"%s","sincronico\n");
    fprintf(archivo_info,"%s","Diametro jeringa: ");
    fprintf(archivo_info,"%4.2f mm\n",diametro);
    fprintf(archivo_info,"%s","Volumen: ");
    fprintf(archivo_info,"%4.2f ml\n",volumen);
    fprintf(archivo_info,"%s","Caudal: ");
    fprintf(archivo_info,"%4.0f ml/h\n",caudal);
    fprintf(archivo_info,"%s","Ciclos: ");
    fprintf(archivo_info,"Cantidad de ciclos: %i\n",ciclos);
    if(reciproco==0)
    {
        fprintf(archivo_info,"Relacion Q1/Q0: %4.3f\n",relacion_corregida);
    }
    else fprintf(archivo_info,"La fraccion de liquido es: %4.3f\n",fraccion_liquido);
    fclose(archivo_info);
}
void concatenar_diametro()
{
    strcpy(orden_a_escribir,"0 dia ");
    strcat(orden_a_escribir,diametro_en_letras);
    strcat(orden_a_escribir," * 1 dia ");
    strcat(orden_a_escribir,diametro_en_letras);
}

```

```

strcat(orden_a_escribir, "\r");
}
void preguntar_relacion()
{
    while(relacion>1)
    {
        printf("Que relacion de caudales quiere? [Q1/Q0 entre 0-1]\n");
        scanf("%f",&relacion);
    }
    caudal1=caudal*relacion;
    caudal1=(int)caudal1;
    relacion_corregida=caudal1/caudal;
    volumen1=volumen*relacion_corregida;
    // printf("\n\n La relacion elegida es: %f\n La relacion corregida es %f\n El caudal 0 es %f\n El caudal 1 es %4.2f\n El volumen 1 es %4.2f\n",relacion,relacion_corregida,caudal,caudal1,volumen1);
}
void leer_conf_dia()
{
    char contenido_archivo[32];
    FILE *archivo;
    archivo= fopen("diametro.txt","r");
    fseek (archivo, 0, SEEK_END);
    int tamaño_archivo=ftell(archivo);
    //printf("el archivo tiene %i bits\n",tamaño_archivo);
    int m=0;
    fseek (archivo, 0, SEEK_SET);
    while (m<tamaño_archivo)
    {
        contenido_archivo[m]=getc(archivo);
        m++;
    }
    contenido_archivo[m]=NULL;

    strcat(diametro_en_letras,contenido_archivo);
    diametro=atof(diametro_en_letras);
    radio=diametro/20;

```

```

//printf("el diametro en letras es %s y en float %f:\n",diametro_en_letras,diametro);
//printf("%s\n",nro_puerto);
}
int main()
{
leer_configuracion();
abrir_puerto();
leer_conf_dia();
printf("\n\n      HOLIS\n\n");
obtener_fecha();
preguntar_movimiento();

preguntar_volumen();
preguntar_velocidad();
if(reciproco==true)
{ volumen1=volumen;
caudal1=caudal;
preguntar_ciclos();
relacion=1;

}
else
{
ciclos=1;
preguntar_relacion();
}
convertir_a_letras();
concatenar_ordenes();
if (reciproco==true)
{
strcat(orden06,"inflr"); //la bomba 0 arranca inyectando
strcat(orden011,"wdr\r");
strcat(orden16,"wdr\r"); //la bomba 1 arranca chupando
strcat(orden111,"inflr");
}
else

```

```

{
    strcat(orden06,"in\r"); //la bomba 0 arranca inyectando
    strcat(orden16,"in\r"); //la bomba 1 arranca inyectando
}
concatenar_diametro();

escribir_puerto();
leer_puerto();
if (reciproco==1)
{
    ordenar_reciproco();

    printf("\nLos ajustes seleccionados son: \n Movimiento: RECIPROCO \n Diametro Jeringa: %4.2f \n Volumen:
%4.2f ml \n Caudal: %4.2f ml/h \n Ciclos: %i \n",diametro,volumen,caudal,ciclos);

    printf("\n+=====+ \n|| Verifique
que la jeringa de la bomba 0 esté en su máximo volumen
||\n+=====+ \n");

    printf("\n+=====+ \n|| Verifique que la
jeringa de la bomba 1 esté en su mínimo volumen
||\n+=====+ \n");

    printf("\nPresiones una tecla para continuar...\n");
    getch();
}
else
{
    ordenar_sincronico();

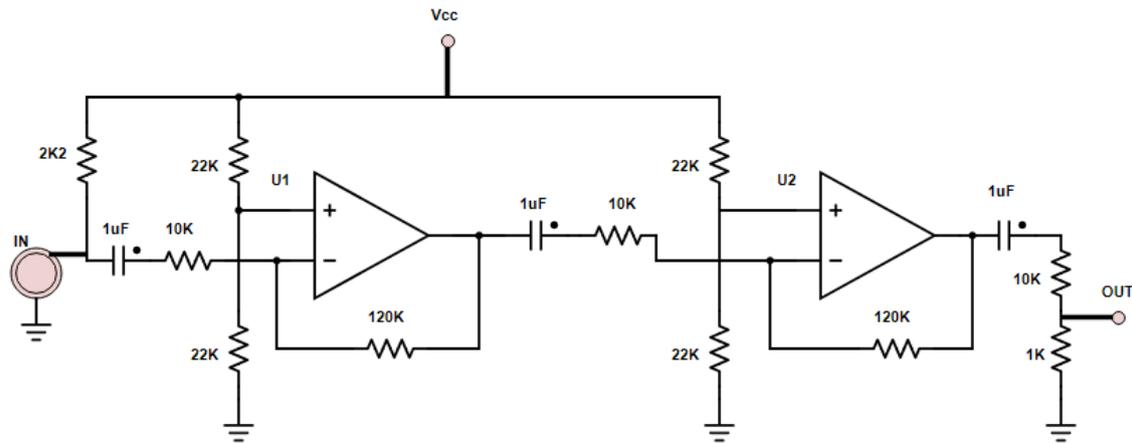
    printf("\nLos ajustes seleccionados son: \n Movimiento: SINCRONICO \n Diametro Jeringa: %4.2f \n
Volumen: %4.2f ml \n Caudal: %4.2f ml/h \n Relacion Q1/Q0: %4.3f\n",diametro,volumen,caudal,relacion);

    printf("\n+=====+ \n|| Verifique que
ambas jeringas estén en su máximo volumen
||\n+=====+ \n");

    printf("\nPresiones una tecla para continuar...\n");
    getch();
}
strcpy(orden_a_escribir,"0 run * 1 run\r");
escribir_puerto();
guardar_info();
cerrar_puerto();
return 0;
}

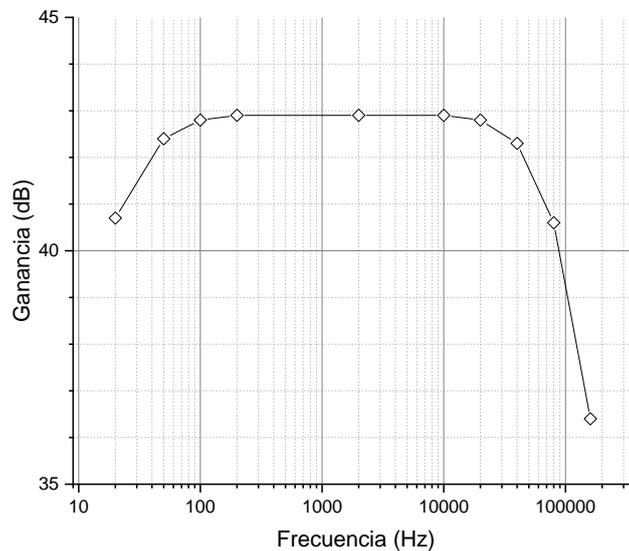
```

## Apéndice B: Circuito amplificador de sonido



M.S.-B- 1: Circuito amplificador

El circuito amplificador utiliza el chip TL082 de Texas Instruments con una ganancia de 12 en dos etapas, lo que da una ganancia total de 144. El amplificador que estamos empleando tiene un ancho de banda de 4 MHz. Esto significa que en la configuración que estamos usando, para cada etapa, la frecuencia de corte es de aproximadamente 400 kHz. Debido al diseño del amplificador, la respuesta es plana, con menos de 3dB de desviación, entre 20 Hz y 80 kHz y con menos de 0,5 dB de desviación, entre 50 Hz y 30 kHz.



M.S.-B- 2.: Respuesta amplificada en función del tiempo

## Apéndice C: Código fuente para del programa raft de burbujas

### #C code.

```
#include <string.h>
#include <stdio.h>
#include <windows.h>
#include <time.h>
#include <conio.h>
#include <stdlib.h>

// wavefiles must be in 44.1kHz 16bits stereo uncompressed .wav, this program does not read the file header,
// just skips it.
// usage example: compiledprogram.exe file.wav 0.2
// where compiledprogram stands for the name given to the executable, file.wav is the sound file and 0.2 is the
// threshold
// minimum difference of time between events is set in line 150
//--Xlinker --stack=1073741824 for big files

char file_name[32];
char file_name_right_output[128];
char file_name_left_output[128];

long file_size;
int number_of_samples;
char char_threshold[32];
float threshold=0.2;

float right_events_times[16384];
float left_events_times[16384];
float right_events_times_filtered[16384];
float left_events_times_filtered[16384];

int right_events_number;
int left_events_number;
int right_events_number_filtered;
int left_events_number_filtered;

int main(int argc, char *argv[])
{
    strcpy(file_name,argv[1]);
    printf("File to be opened is: %s\n",file_name);
    if (argc==3) {
        strcpy(char_threshold,argv[2]);
        threshold=atof(char_threshold);
    }
    printf("The threshold is %f\n",threshold);

    FILE *File;
    File= fopen(file_name,"rb");
    fseek (File, 0, SEEK_END); // busco el final
    file_size=ftell(File);
    printf("Size of file is: %i\n",file_size);

    int temp_char;
    int right_byte_1;
    int right_byte_2;
    int left_byte_1;
    int left_byte_2;
    int sample_n=0;

    int int_value_right_channel;
    int int_value_left_channel;
    float float_value_right_channel;
    float float_value_left_channel;
```

```

float right_time;
float left_time;

fseek (File, 0, SEEK_SET);
int position_in_file=0;
while (position_in_file<file_size)
{
    temp_char=getc(File);
    if (position_in_file%10000000==0)
        {
            //printf(" %f",100*(float)position_in_file/(float)file_size);
            printf(".");
        }

if(position_in_file>43)
{
    if (position_in_file%4==0)
        {
            right_byte_1=temp_char;
        }
    else if (position_in_file%4==1)
        {
            right_byte_2=temp_char;
        }
    else if (position_in_file%4==2)
        {
            left_byte_1=temp_char;
        }
    else
        {
            left_byte_2=temp_char;

int_value_right_channel=right_byte_1+right_byte_2*256;
if (int_value_right_channel>=32768) {int_value_right_channel=int_value_right_channel-65536;}
int_value_left_channel=left_byte_1+left_byte_2*256;
if (int_value_left_channel>=32768) {int_value_left_channel=int_value_left_channel-65536;}

float_value_right_channel=(float)int_value_right_channel/32768;
float_value_left_channel=(float)int_value_left_channel/32768;

if(float_value_right_channel>threshold || float_value_right_channel<-threshold)
{
    right_events_times[right_events_number]=(float)sample_n/44100;
    right_events_number++;
}
if(float_value_left_channel>threshold || float_value_left_channel < -threshold)
{
    left_events_times[left_events_number]=(float)sample_n/44100;
    left_events_number++;
}
    sample_n++;
}
}

position_in_file++;
if(right_events_number>16000 || left_events_number > 16000)
{
    printf("Threshold %f has been surpassed too many times, please choose a bigger
threshold\n",threshold);
    exit(EXIT_FAILURE);
}
}

```

```

printf("\nThreshold has been exceeded %i times for right channel and %i times for
left\n",right_events_number,left_events_number);

strcpy(file_name_right_output,file_name);
strcat(file_name_right_output,"_");
strcat(file_name_right_output,"t_right.txt");

strcpy(file_name_left_output,file_name);
strcat(file_name_left_output,"_");
strcat(file_name_left_output,"t_left.txt");

FILE * File_right_output;
File_right_output=fopen(file_name_right_output,"w");

FILE * File_left_output;
File_left_output=fopen(file_name_left_output,"w");

float t_temporal_right=-1;
float t_temporal_left=-1;
for(int k=0; k<right_events_number; k++)
{
    if((right_events_times[k]-t_temporal_right) > 0.001) // if events are more than a millisecond apart, this should
be adjusted
    { // printf("%f - %f: %f\n",right_events_times[k],t_temporal_right,right_events_times[k]-t_temporal_right);
      t_temporal_right=right_events_times[k];
      right_events_times_filtered[right_events_number_filtered]=right_events_times[k];
      right_events_number_filtered++;
    }
}

for (int a=0; a<left_events_number;a++)
{
    if(left_events_times[a]-t_temporal_left > 0.001)
    { // printf("%f - %f: %f\n",left_events_times[k],t_temporal_left,left_events_times[k]-t_temporal_left);
      t_temporal_left=left_events_times[a];
      left_events_times_filtered[left_events_number_filtered]=left_events_times[a];
      left_events_number_filtered++;
    }
}

printf("%i bubbles have been detected for right channel and %i for the left one
\n",right_events_number_filtered,left_events_number_filtered);

fprintf(File_right_output,"%i have been detected with a threshold of %f\n\ttime\tbubble
number\n",right_events_number_filtered,threshold);
for (int c=0; c<right_events_number_filtered; c++)
{
    fprintf(File_right_output,"%f\t%i\n",right_events_times_filtered[c],c+1);
}

fclose(File_right_output);

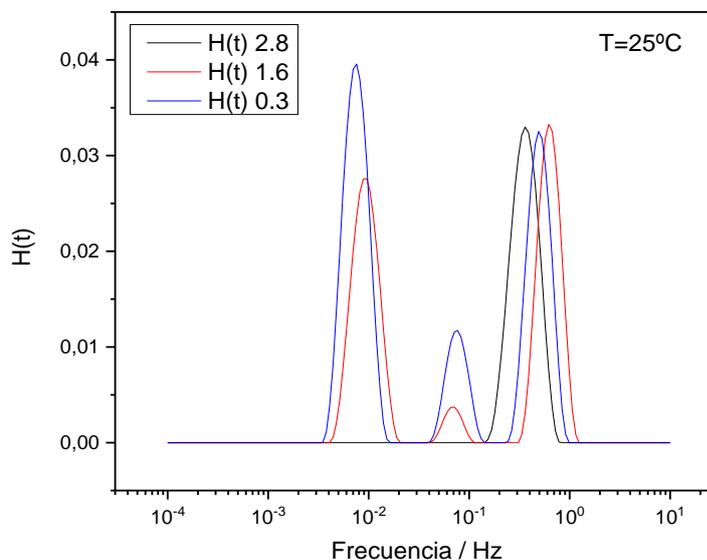
fprintf(File_left_output,"%i have been detected with a threshold of %f\n\ttime\tbubble
number\n",left_events_number_filtered);
for (int c=0; c<left_events_number_filtered; c++)
{
    fprintf(File_left_output,"%f\t%i\n",left_events_times_filtered[c],c+1);
}

fclose(File_left_output);

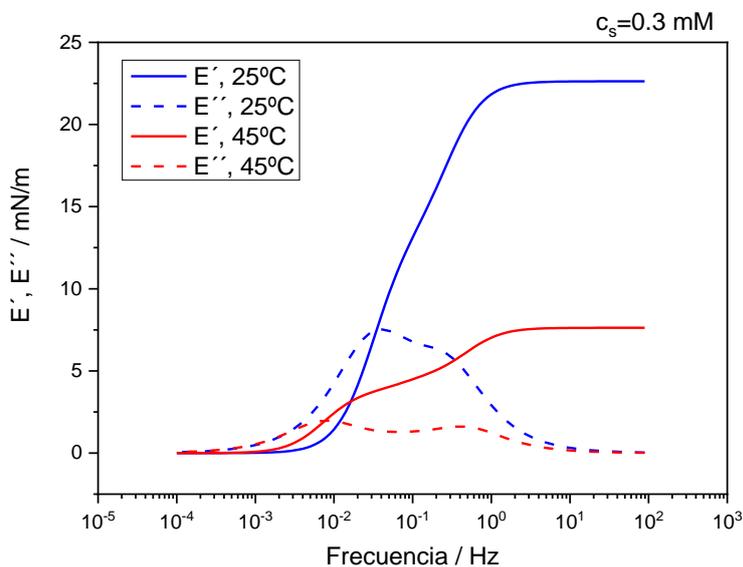
return 0;
}

```

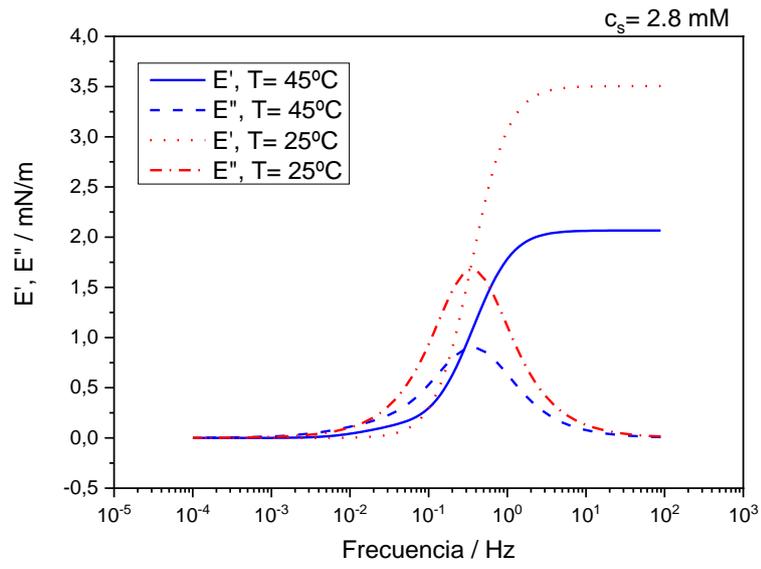
## Apéndice D: Resultados adicionales para el sistema PECop/DTAB



M.S.-D- 1:  $H(\tau)$  para las tres soluciones estudiadas: Cop-L 400 mg.L-1 + DTAB 0,3 mM; + DTAB 1,6 mM y DTAB + 2,8 mM. Tenga en cuenta que hay tres tiempos de relajación característicos para  $c_s < 2,8$  mM y que son casi iguales. Para  $c_s = 2,8$ , solo hay un tiempo de relajación. El hecho de que los tiempos de relajación obtenidos de la transformación inversa de Laplace coincidan para todos los sistemas, que fueron preparados y medidos de forma independiente, indica que el procedimiento matemático es, al menos, consistente

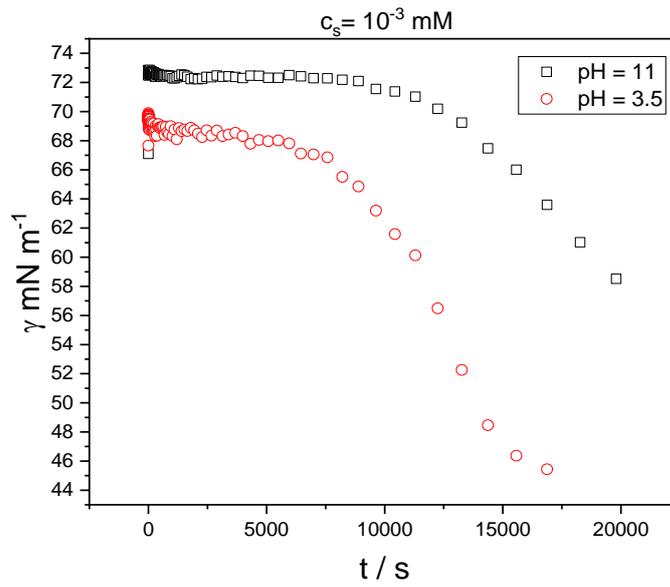


M.S.-D- 2: Módulo de superficie de almacenamiento y pérdida de la mezcla Cop-L 400 mg. L-1 / DTAB 0,3 mM

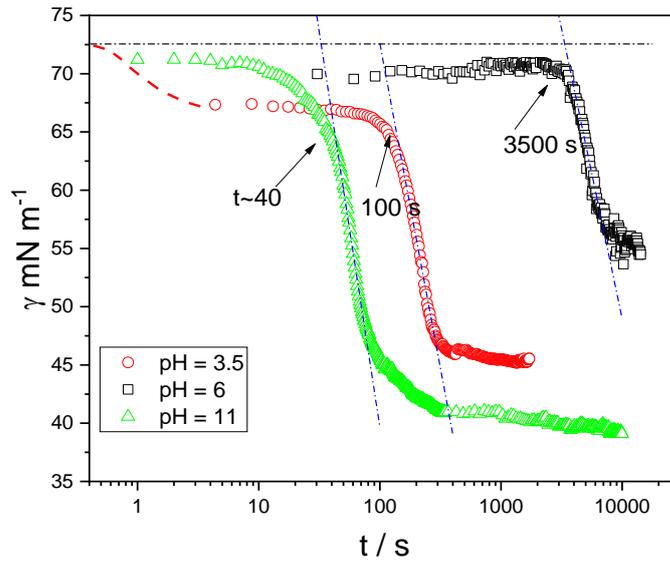


M.S.-D- 3: Módulo de superficie de almacenamiento y pérdida de la mezcla Cop-L 400 mg. L-1 / DTAB 2,8 mM

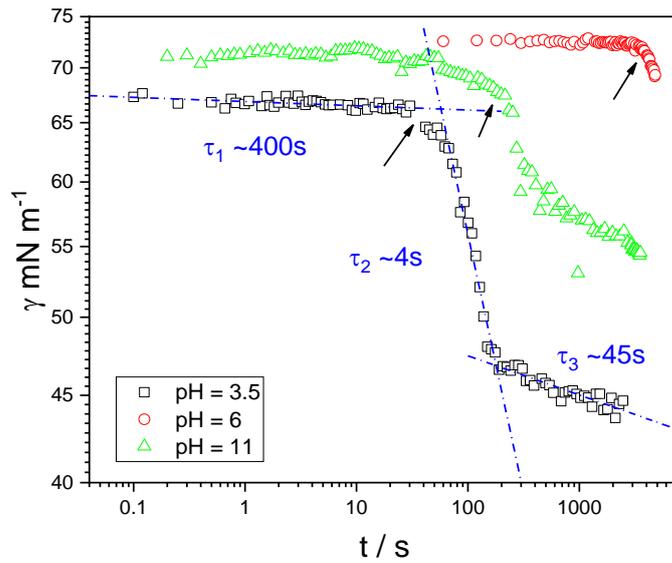
## Apéndice E: Resultados adicionales sistema PAA/G12



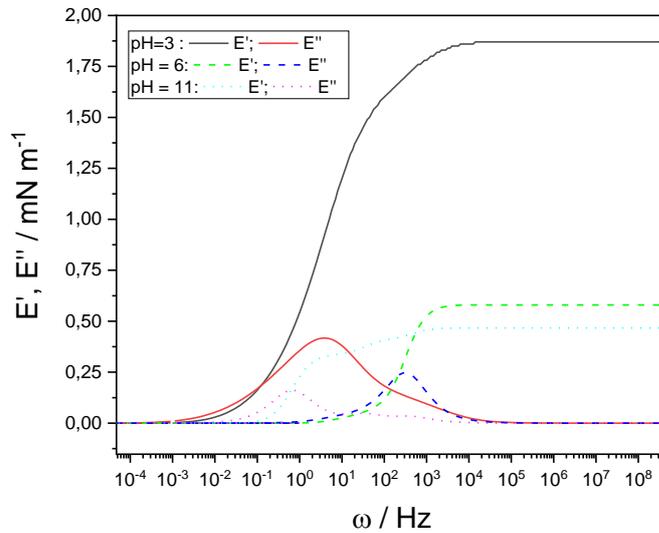
M.S.-E- 1: Tensión superficial dinámica para PAA/G12,  $c_p = 1 \text{ mg. ml}^{-1}$ ,  $c_s = 10^{-3} \text{ mM}$ . pH=3,5 (círculos rojos); pH= 11 (cuadrados negros)



M.S.-E- 2: Tensión superficial dinámica para PAA/G12,  $c_p = 1 \text{ mg. ml}^{-1}$ ,  $c_s = 4 \times 10^{-2} \text{ mM}$ . pH=3,5 (círculos rojos); pH= 6 (cuadrados negros); pH= 11 (triángulos verdes). Las líneas son ajustes con exponenciales



M.S.-E- 3: Tensión superficial dinámica,  $c_p = 1 \text{ mg. ml}^{-1}$ ,  $c_s = 0,1 \text{ mM}$ . pH = 3,5 (cuadrados); pH = 6 (círculos) y pH = 11 (triángulos). Las flechas indican el tiempo de inducción en el que la tensión superficial comienza a disminuir apreciablemente. Las líneas superpuestas a la curva a pH = 3,5 son ajustes con exponenciales. Identificamos al menos tres procesos con tiempos característicos distintos:  $\tau_1 \sim 400 \text{ s}$ ,  $\tau_2 \sim 4 \text{ s}$  y  $\tau_3 \sim 45 \text{ s}$



M.S.-E- 4: Almacenamiento,  $E'$ , y pérdida,  $E''$ , módulo de experimentos de compresión por pasos.  $C_p = 1 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $c_s = 0,5 \text{ mM}$



## Bibliografía

- [1] C. Hill, J. Eastoe, Foams: From nature to industry, *Adv. Colloid Interface Sci.* 247 (2017) 496–513. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.013>.
- [2] H.J. Jensen, *Self-Organized Criticality Emergent Complex Behavior in Physical and Biological Systems*, London, 1998.
- [3] H.A. Ritacco, Complexity and self-organized criticality in liquid foams. A short review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 285 (2020) 102282. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102282>.
- [4] W. Thomson, On the division of space with minimum partitional area, *Acta Math.* 11 (1887) 121–134. <https://doi.org/10.1007/BF02612322>.
- [5] D. Weaire, R. Phelan, A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces, *Philos. Mag. Lett.* 69 (1994) 107–110. <https://doi.org/10.1080/09500839408241577>.
- [6] W. Drenckhan, S. Hutzler, Structure and energy of liquid foams, *Adv. Colloid Interface Sci.* 224 (2015) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.05.004>.
- [7] J. Zhou, P.G. Ranjith, W.A.M. Wanniarachchi, Different strategies of foam stabilization in the use of foam as a fracturing fluid, *Adv. Colloid Interface Sci.* 276 (2020) 102104. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102104>.
- [8] W. Drenckhan, H. Ritacco, A. Saint-Jalmes, A. Saugey, P. McGuinness, A. van der Net, D. Langevin, D. Weaire, Fluid dynamics of rivulet flow between plates, *Phys. Fluids.* 19 (2007) 102101. <https://doi.org/10.1063/1.2757153>.
- [9] D. Langevin, On the rupture of thin films made from aqueous surfactant solutions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 275 (2020) 102075. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102075>.
- [10] S. Zhang, D. Sun, X. Dong, C. Li, J. Xu, Aqueous foams stabilized with particles and nonionic surfactants, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 324 (2008) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.03.020>.
- [11] A. Cooper, M.W. Kennedy, Biofoams and natural protein surfactants, *Biophys. Chem.* 151 (2010) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2010.06.006>.
- [12] A. Bureiko, A. Trybala, N. Kovalchuk, V. Starov, Current applications of foams formed from mixed surfactant-polymer solutions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 222 (2015) 670–677. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.001>.
- [13] A.-L. Fameau, S. Lam, A. Arnould, C. Gaillard, O.D. Velev, A. Saint-Jalmes, Smart Nonaqueous Foams from Lipid-Based Oleogel, *Langmuir.* 31 (2015) 13501–13510. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03660>.
- [14] Y. Zhu, X. Pei, J. Jiang, Z. Cui, B.P. Binks, Responsive Aqueous Foams Stabilized by Silica Nanoparticles Hydrophobized in Situ with a Conventional Surfactant, *Langmuir.* 31 (2015) 12937–12943. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03681>.
- [15] Y. Zhu, J. Jiang, Z. Cui, B.P. Binks, Responsive aqueous foams stabilised by silica nanoparticles hydrophobised in situ with a switchable surfactant., *Soft Matter.* 10 (2014) 9739–45. <https://doi.org/10.1039/c4sm01970a>.
- [16] A.L. Fameau, A. Carl, A. Saint-Jalmes, R. Von Klitzing, Responsive aqueous foams, *ChemPhysChem.* 16 (2015) 66–75. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402580>.
- [17] A. Carl, R. von Klitzing, R. von Klitzing, Smart Foams: New Perspectives Towards Responsive Composite Materials, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 11290–11292. <https://doi.org/10.1002/anie.201105399>.
- [18] A.L. Fameau, A. Saint-Jalmes, F. Cousin, B. Houinsou Houssou, B. Novales, L. Navailles, F. Nallet, C. Gaillard, F. Boué, J.P. Douliez, Smart foams: Switching reversibly between ultrastable and unstable foams, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 8264–8269. <https://doi.org/10.1002/anie.201102115>.
- [19] P. Brown, C.P. Butts, J. Cheng, J. Eastoe, C.A. Russell, G.N. Smith, Magnetic emulsions with responsive surfactants, *Soft Matter.* 8 (2012) 7545. <https://doi.org/10.1039/c2sm26077h>.

- [20] E. Blanco, S. Lam, S.K. Smoukov, K.P. Velikov, S.A. Khan, O.D. Velev, Stability and Viscoelasticity of Magneto-Pickering Foams, *Langmuir*. 29 (2013) 10019–10027. <https://doi.org/10.1021/la4014224>.
- [21] E. Chevallier, A. Saint-Jalmes, I. Cantat, F. Lequeux, C. Monteux, Light induced flows opposing drainage in foams and thin-films using photosurfactants, *Soft Matter*. 9 (2013) 7054–7060. <https://doi.org/10.1039/c3sm50258a>.
- [22] J. Tang, P.J. Quinlan, K.C. Tam, Stimuli-responsive Pickering emulsions: recent advances and potential applications., *Soft Matter*. 11 (2015) 3512–29. <https://doi.org/10.1039/c5sm00247h>.
- [23] O.A. Yeshchenko, N. V. Kutsevol, A.P. Naumenko, Light-Induced Heating of Gold Nanoparticles in Colloidal Solution: Dependence on Detuning from Surface Plasmon Resonance, *Plasmonics*. 11 (2016) 345–350. <https://doi.org/10.1007/s11468-015-0034-z>.
- [24] S. Fujii, Y. Nakamura, Stimuli-Responsive Bubbles and Foams Stabilized with Solid Particles, *Langmuir*. 33 (2017) 7365–7379. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01024>.
- [25] Y. Zhu, T. Fu, K. Liu, Q. Lin, X. Pei, J. Jiang, Z. Cui, B.P. Binks, Thermoresponsive Pickering Emulsions Stabilized by Silica Nanoparticles in Combination with Alkyl Polyoxyethylene Ether Nonionic Surfactant, *Langmuir*. 33 (2017) 5724–5733. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00273>.
- [26] Y. Liu, P.G. Jessop, M. Cunningham, C.A. Eckert, C.L. Liotta, Switchable surfactants, *Science* (80-. ). 313 (2006) 958–960. <https://doi.org/10.1126/science.1128142>.
- [27] S. Lam, E. Blanco, S.K. Smoukov, K.P. Velikov, O.D. Velev, Magnetically Responsive Pickering Foams, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 13856–13859. <https://doi.org/10.1021/ja205065w>.
- [28] E. Chevallier, A. Mamane, H.A. Stone, C. Tribet, F. Lequeux, C. Monteux, Pumping-out photo-surfactants from an air-water interface using light, *Soft Matter*. 7 (2011) 7866–7874. <https://doi.org/10.1039/c1sm05378g>.
- [29] S. Fujii, M. Mochizuki, K. Aono, S. Hamasaki, R. Murakami, Y. Nakamura, pH-Responsive Aqueous Foams Stabilized by Hairy Latex Particles, *Langmuir*. 27 (2011) 12902–12909. <https://doi.org/10.1021/la203062b>.
- [30] D. Langevin, Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties, *Adv. Colloid Interface Sci.* 88 (2000) 209–222. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00045-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00045-2).
- [31] E. Guzmán, S. Llamas, A. Maestro, L. Fernández-Peña, A. Akanno, R. Miller, F. Ortega, R.G. Rubio, Polymer–surfactant systems in bulk and at fluid interfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 233 (2016) 38–64. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.11.001>.
- [32] L. Piculell, Understanding and Exploiting the Phase Behavior of Mixtures of Oppositely Charged Polymers and Surfactants in Water, *Langmuir*. 29 (2013) 10313–10329. <https://doi.org/10.1021/la401026j>.
- [33] N. Kristen-Hochrein, A. Laschewsky, R. Miller, R. von Klitzing, Stability of Foam Films of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Mixtures: Effect of Isoelectric Point, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 14475–14483. <https://doi.org/10.1021/jp206964k>.
- [34] C.D. Bain, P.M. Claesson, D. Langevin, R. Meszaros, T. Nylander, C. Stubenrauch, S. Titmuss, R. von Klitzing, Complexes of surfactants with oppositely charged polymers at surfaces and in bulk, *Adv. Colloid Interface Sci.* 155 (2010) 32–49. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.01.007>.
- [35] E.D. Goddard, K.P. Ananthapadmanabhan, Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, CRC Press, Boca Raton, 1993. <https://doi.org/10.1080/01932699408943565>.
- [36] J.C.T. (Jan C.T. Kwak, ed., Polymer-surfactant systems. Surfactant Science Series vol 77., M. Dekker, New York, 1998.
- [37] D. Langevin, Complexation of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in aqueous solutions., 2009.
- [38] M.S. Lencina, E. Fernández Miconi, M.D. Fernández Leyes, C. Domínguez, E. Cuenca, H.A. Ritacco, Effect of surfactant concentration on the responsiveness of a thermoresponsive

- copolymer/surfactant mixture with potential application on “Smart” foams formulations, *J. Colloid Interface Sci.* 512 (2018) 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.090>.
- [39] A.L. Fameau, S. Fujii, Stimuli-responsive liquid foams: From design to applications, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.08.005>.
- [40] J. Huang, F. Cheng, B. P. Binks, H. Yang, pH-Responsive Gas–Water–Solid Interface for Multiphase Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 15015–15025. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09790>.
- [41] R. Hooke, On holes (black film) in soap bubbles, 1672.
- [42] I. Newton, *Optics*, London, 1704. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [43] J.W. Gibbs, On the equilibrium of heterogeneous substances, 1887. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-16.96.441>.
- [44] J. Plateau, *Statique experimentalle et theoryque des liquides soumis aux seules forces moleculaires*, 1873.
- [45] B. V. Derjaguin, A.S. Titijevskaya, Static and kinetic stability of free films and froths, *Prog. Surf. Sci.* 43 (1993) 74–82. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90015-N](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90015-N).
- [46] B. V. Derjaguin, A.S. Titievskaja, A. Il., A.D. Malkina, Investigations of the forces of interaction of surfaces in different media and their application to the problem of colloid stability., in: 1954: pp. 18–24.
- [47] E.M. Duyvis, *The equilibrium thickness of free liquid films. (Thesis)*, University Utrecht, 1962.
- [48] A. Scheludko, D. Exerowa, Über den elektrostatischen und van der Waalsschen zusätzlichen Druck in wässrigen Schaumfilmen., in: 1960: p. 168:24.
- [49] A. Scheludko, D. Exerowa, Über den elektrostatischen Druck in Schaumfilmen aus wässrigen Elektrolytlösungen., in: 1959: p. 165:148.
- [50] J. Lyklema, K.J. Mysels, A study of double layer repulsion and van der Waals attraction in soap films., in: *J Am Chem*, 1965: p. 87:2539.
- [51] D. Weaire, S. Hutzler, *The Physics of Foams*, Clarendon, 1999.
- [52] D. Langevin, *Emulsions, Microemulsions and Foams*, Springer International Publishing, Cham, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-55681-5>.
- [53] J. Reade, On a permanent soap-bubble, illustrating the colours of thin plates., 1837.
- [54] T. Birch, *History of the Royal Society of London. For improving of NATURAL KNOWLEDGE, from its first rise.*, Univ. Gante. (1757).
- [55] J.W. Draper, *Experiments on endosmosis.*, 1836.
- [56] J.W. Draper, *Gaseous diffusion.*, 1837.
- [57] J.G. Leidenfrost, *De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus.*, 1756.
- [58] J.W. Gibbs, *Collected Works.*, Longmans, 1928.
- [59] E.. Lucassen-Reynders, A. Cagna, J. Lucassen, Gibbs elasticity, surface dilational modulus and diffusional relaxation in nonionic surfactant monolayers, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 186 (2001) 63–72. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00483-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00483-6).
- [60] A.W. Rücker, On black soap films., *Nature.* (1877).
- [61] A.W. Rücker, On the range of molecular forces., *J Chem Soc*, 1888.
- [62] A.W. Reinold, A.W. Rücker, On the thickness of soap films., *Proc Roy S*, 1877.
- [63] A.W. Reinold, A.W. Rücker, On the electrical resistance of thin liquid films, with a revision of Newton’s table of colours., *Phil Trans*, 1881.
- [64] A.W. Reinold, A.W. Rücker, The limiting thickness of liquid films., *Phil Trans*, 1883.
- [65] A.W. Reinold, A.W. Rücker, On the relation between the thickness and the surface tension of liquid films., *Phil Trans*, 1886.

- [66] A.W. Reinold, A.W. Rücker, On the thickness and electrical resistance of thin liquid films., *Phil Trans*, 1893.
- [67] E.S. Johannott, Thickness of the black spot in liquid films, *Philos. Mag. J. Sci.* 47 (1899) 501–522. <https://doi.org/10.1080/14786449908621292>.
- [68] A.S.C. Lawrence, *Soap Films: A Study of Molecular Individuality*, Universidad de Wisconsin - Madison, 1929.
- [69] A.S.C. Lawrence, Soap films and colloidal behavior, *J Phys Chem.* (1930).
- [70] A.S.C. Lawrence, *Stability in soap films.*, 1930.
- [71] G.D. Miles, J. Ross, L. Schedlovsky, Film drainage: a study of the flow properties of films of solutions of detergents and the effect of added materials., *J Am Oil Ch*, 1950.
- [72] M. Van der Temple, J. Lucassen, E.H. Lucassen-Reynders, Application of surface thermodynamics to Gibbs elasticity, *J Phys Chem*, 1965.
- [73] A. Prins, C. Arcuri, M. Van den Tempel, Elasticity of thin liquid films., *J Colloid*, 1967.
- [74] B. V. Derjaguin, Theory of particles interaction in presence of double electric layers and aggregation stability of lyophobic colloids and disperse systems (Original in Russian)., *Bull Acad*, 1937.
- [75] B. V. Derjaguin, A theory of interaction of particles in presence of electric double layers and the stability of lyophobic colloids and disperse systems., 1939.
- [76] B. V. Derjaguin, On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols., 1940.
- [77] B. V. Derjaguin, L.D. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes., in: 1941: pp. 14–633.
- [78] E.J.W. Verwey, Theory of the stability of lyophobic colloids, *J. Phys. Colloid Chem.* 51 (1947) 631–636. <https://doi.org/10.1021/j150453a001>.
- [79] J.T.G. Overbeek, Black soap films, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1178–1183. <https://doi.org/10.1021/j100838a017>.
- [80] D.R. Exerowa, P.M. Kruglíakov, *Foam and foam films: theory, experiment, application*, 1st ed., Elsevier Science B.V, Amsterdam, 1998. [https://doi.org/10.1016/S1383-7303\(98\)80004-5](https://doi.org/10.1016/S1383-7303(98)80004-5).
- [81] A. Scheludko, D. Platikanov, E. Manev, Disjoining pressure in thin liquid films and the electromagnetic retardation effect of the molecule dispersion interactions., in: 1965: p. 40:253.
- [82] M.N. Jones, K.J. Mysels, P.C. Scholten, Stability and some properties of second black film., in: 1966: p. 62:1336.
- [83] G. Gochev, D. Platikanov, R. Miller, Chronicles of foam films, *Adv. Colloid Interface Sci.* 233 (2016) 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.08.009>.
- [84] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena. Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer, 2002.
- [85] J. Eastoe, J.S. Dalton, Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface, *Adv. Colloid Interface Sci.* 85 (2000) 103–144. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00017-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00017-2).
- [86] A.F.H. Ward, L. Tordai, Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 453–461. <https://doi.org/10.1063/1.1724167>.
- [87] X. Li, R. Shaw, G.M. Evans, P. Stevenson, A simple numerical solution to the Ward-Tordai equation for the adsorption of non-ionic surfactants, *Comput. Chem. Eng.* 34 (2010) 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.08.004>.
- [88] X. Li, R. Shaw, G.M. Evans, P. Stevenson, A simple numerical solution to the Ward-Tordai equation for the adsorption of non-ionic surfactants, *Comput. Chem. Eng.* 34 (2010) 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.08.004>.

- [89] R. Miller, S.S. Dukhin, G. Kretzschmar, On the theory of adsorption kinetics of ionic surfactants at fluid interfaces, *Colloid Polym. Sci.* 263 (1985) 420–423. <https://doi.org/10.1007/bf01410392>.
- [90] R.P. Borwankar, D.T. Wasan, The kinetics of adsorption of ionic surfactants at gas-liquid surfaces, *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 199–201. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)85217-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)85217-4).
- [91] C.A. MacLeod, C.J. Radke, Surfactant Exchange Kinetics at the Air/Water Interface from the Dynamic Tension of Growing Liquid Drops, *J. Colloid Interface Sci.* 166 (1994) 73–88. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1273>.
- [92] C.A. MacLeod, C.J. Radke, Charge Effects in the Transient Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid Interfaces, *Langmuir*. 10 (1994) 3555–3566. <https://doi.org/10.1021/la00022a031>.
- [93] H. Diamant, G. Ariel, D. Andelman, Kinetics of surfactant adsorption: the free energy approach, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 183–185 (2001) 259–276. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00553-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00553-2).
- [94] H. Diamant, D. Andelman, Kinetics of Surfactant Adsorption at Fluid–Fluid Interfaces, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13732–13742. <https://doi.org/10.1021/jp960377k>.
- [95] H. Ritacco, D. Langevin, H. Diamant, D. Andelman, Dynamic surface tension of aqueous solutions of ionic surfactants: Role of electrostatics, *Langmuir*. 27 (2011) 1009–1014. <https://doi.org/10.1021/la103039v>.
- [96] D. Langevin, Rheology of Adsorbed Surfactant Monolayers at Fluid Surfaces, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 46 (2013) 47–65. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010313-141403>.
- [97] E.M.L. L. D. Landau, *Theory of Elasticity*, Pergamon, 1951.
- [98] L. Kramer, Theory of Light Scattering from Fluctuations of Membranes and Monolayers, *J. Chem. Phys.* 55 (2004) 2097–2105. <https://doi.org/10.1063/1.1676380>.
- [99] V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, 1962.
- [100] J. Lucassen, *Dynamic properties of free liquid films and foams.*, New York, 1981.
- [101] A. Maestro, W. Drenckhan, E. Rio, R. Höhler, Liquid dispersions under gravity: Volume fraction profile and osmotic pressure, *Soft Matter*. 9 (2013) 2531–2540. <https://doi.org/10.1039/c2sm27668b>.
- [102] I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer, A. Saint-Jalmes, R. Flatman, *Foams: Structure and Dynamics*, OUP Oxford, 2013. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199662890.001.0001>.
- [103] A. Saint-Jalmes, Physical chemistry in foam drainage and coarsening, *Soft Matter*. 2 (2006) 836–849. <https://doi.org/10.1039/b606780h>.
- [104] J.J. Bikerman, *Foams*, Springer-Verlag Berlin, New York, 1973.
- [105] A.A. Zick, G.M.J. Homsy, *Fluid Mech*, in: 1982: pp. 13–115.
- [106] R.E. Larson, J.J.L. Higdon, *Phys. Fluids*, in: 1989: pp. 1–38.
- [107] S.A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H.A. Stone, A Generalized View of Foam Drainage: Experiment and Theory, *Langmuir*. (2000) 6327–6341.
- [108] S.A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H.A. Stone, Foam drainage: Experiments and a New Model. In *Foams and Films*, (1999).
- [109] S.J. Cox, G. Bradley, S. Hutzler, D. Weaire, Vertex corrections in the theory of foam drainage, *J. Phys. Condens. Matter*. 13 (2001) 4863–4869. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/21/314>.
- [110] D. Langevin, Aqueous foams: A field of investigation at the Frontier between chemistry and physics, *ChemPhysChem*. 9 (2008) 510–522. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700675>.
- [111] W. Kloek, T. van Vliet, M. Meinders, Effect of Bulk and Interfacial Rheological Properties on Bubble Dissolution, *J. Colloid Interface Sci.* 237 (2001) 158–166. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7454>.
- [112] E. Rio, W. Drenckhan, A. Salonen, D. Langevin, Unusually stable liquid foams, *Adv. Colloid*

- Interface Sci. 205 (2014) 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.023>.
- [113] A. Maestro, O.S. Deshmukh, F. Mugele, D. Langevin, Interfacial Assembly of Surfactant-Decorated Nanoparticles: On the Rheological Description of a Colloidal 2D Glass, (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00632>.
- [114] A. Maestro, E. Rio, W. Drenckhan, D. Langevin, A. Salonen, Foams stabilised by mixtures of nanoparticles and oppositely charged surfactants: Relationship between bubble shrinkage and foam coarsening, *Soft Matter*. 10 (2014) 6975–6983. <https://doi.org/10.1039/c4sm00047a>.
- [115] H. Ritacco, Playing with Liquid Foams: Learning Physical Chemistry, *J. Chem. Educ.* 85 (2009) 1667. <https://doi.org/10.1021/ed085p1667>.
- [116] Z. Briceño-ahumada, D. Langevin, On the influence of surfactant on the coarsening of aqueous foams, 244 (2017) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.11.005>.
- [117] W.W. Mullins, The statistical self-similarity hypothesis in grain growth and particle coarsening, 1341 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.336528>.
- [118] J.A. Glazier, Grain Growth in Three Dimensions Depends on Grain Topology, 70 (1993) 2170–2173.
- [119] K. Feitosa, D.J. Durian, Gas and liquid transport in steady-state aqueous foam, 316 (2008) 309–316. <https://doi.org/10.1140/epje/i2007-10329-6>.
- [120] H.M. Princen, Osmotic Pressure of Foams and Highly Concentrated Emulsions. 1. Theoretical Considerations, (1986) 519–524. <https://doi.org/10.1021/la00070a023>.
- [121] R. Farajzadeh, R. Krastev, P.L.J. Zitha, Foam film permeability: Theory and experiment, *Adv. Colloid Interface Sci.* 137 (2008) 27–44. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.08.002>.
- [122] S. Hilgenfeldt, S.A. Koehler, H.A. Stone, Dynamics of Coarsening Foams: Accelerated and Self-Limiting Drainage, (2001) 4–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.4704>.
- [123] G.L. Thomas, R.M.C. De Almeida, F. Graner, Coarsening of three-dimensional grains in crystals, or bubbles in dry foams, tends towards a universal, statistically scale-invariant regime, (2006) 21–24. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.021407>.
- [124] A. Vrij, Possible Mechanism for the Spontaneous Rupture of Thin, Free Liquid Films, *Discuss. Faraday Soc.* 42 (1966) 23–33. <https://doi.org/10.1039/DF9664200023>.
- [125] D. Exerowa, P.M. Kruglykov, *Foam and Foam Films*, 1998.
- [126] D. Exerowa, D. Kashchiev, D. Platikanov, Stability and permeability of amphiphile bilayers, *Adv. Colloid Interface Sci.* 40 (1992) 201–256. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80077-B](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80077-B).
- [127] P.-G. de Gennes, Some remarks on coalescence in emulsions or foams, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 5449–5450. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00170-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00170-1).
- [128] C. Stubenrauch, R. Miller, Stability of foam films and surface rheology: An oscillating bubble study at low frequencies, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 6412–6421. <https://doi.org/10.1021/jp049694e>.
- [129] E. Santini, F. Ravera, M. Ferrari, C. Stubenrauch, A. Makievski, J. Krägel, A surface rheological study of non-ionic surfactants at the water-air interface and the stability of the corresponding thin foam films, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 298 (2007) 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.004>.
- [130] V. Bergeron, Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films, *Langmuir*. 13 (1997) 3474–3482. <https://doi.org/10.1021/la970004q>.
- [131] D. Langevin, Bubble coalescence in pure liquids and in surfactant solutions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.03.005>.
- [132] D. Monin, A. Espert, A. Colin, A New Analysis of Foam Coalescence: From Isolated Films to Three-Dimensional Foams, *Langmuir*. 16 (2000) 3873–3883. <https://doi.org/10.1021/la981733o>.
- [133] D. Georgieva, A. Cagna, D. Langevin, Link between surface elasticity and foam stability, *Soft Matter*. 5 (2009) 2063. <https://doi.org/10.1039/b822568k>.

- [134] K. Khristov, D. Exerowa, G. Minkov, Critical capillary pressure for destruction of single foam films and foam: effect of foam film size, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 210 (2002) 159–166. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00377-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00377-1).
- [135] V. Carrier, A. Colin, Coalescence in Draining Foams, *Langmuir*. 19 (2003) 4535–4538. <https://doi.org/10.1021/la026995b>.
- [136] A.-L. Biance, A. Delbos, O. Pitois, How Topological Rearrangements and Liquid Fraction Control Liquid Foam Stability, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 068301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.068301>.
- [137] P. Bak, C. Tang, K. Wiesenfeld, Self-organized criticality: An explanation of the  $1/f$  noise, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 381–384. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.381>.
- [138] H.J. Jensen, *Self-Organized Criticality: Emergent Complex Behaviour in Physical and Biological Systems.*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [139] J.M. Carlson, J.S. Langer, Properties of earthquakes generated by fault dynamics, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2632–2635. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.2632>.
- [140] J.M. Carlson, J.S. Langer, Mechanical model of an earthquake fault, *Phys. Rev. A.* 40 (1989) 6470–6484. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.40.6470>.
- [141] Z. Olami, H.J.S. Feder, K. Christensen, Self-organized criticality in a continuous, nonconservative cellular automaton modeling earthquakes, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1244–1247. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1244>.
- [142] G. Pruessner, *Self-Organized Criticality: Theory, Models and Characterization.*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge - New York - Melbourne - Madrid, 2012. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-15123-1\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-15123-1_10).
- [143] K. Holmberg, Bo Jönsson, Bengt Kronberg, Björn Lindman, *Surfactant-Polymer Systems*, in: *Surfactants Polym. Aqueous Solut.*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2003: pp. 277–303.
- [144] K. Kogej, Association and structure formation in oppositely charged polyelectrolyte-surfactant mixtures, *Adv. Colloid Interface Sci.* 158 (2010) 68–83. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.04.003>.
- [145] A.L. MARGOLIN, S.F. SHERSTYUK, V.A. IZUMRUDOV, A.B. ZEJIN, V.A. KABANOV, Enzymes in polyelectrolyte complexes. The effect of phase transition on thermal stability, *Eur. J. Biochem.* 146 (1985) 625–632. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1985.tb08697.x>.
- [146] D.W. Deamer, The first living systems: a bioenergetic perspective, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 61 (1997) 239–261.
- [147] W. Gilbert, Origin of life: The RNA world, *Nature*. 319 (1986) 618. <https://doi.org/10.1038/319618a0>.
- [148] J. Fundin, W. Brown, Polymer/Surfactant Interactions. Sodium Poly(styrene sulfonate) and CTAB Complex Formation. Light Scattering Measurements in Dilute Aqueous Solution, *Macromolecules*. 27 (1994) 5024–5031. <https://doi.org/10.1021/ma00096a026>.
- [149] J. Xia, H. Zhang, D.R. Rigsbee, P.L. Dubin, T. Shaikh, Structural elucidation of soluble polyelectrolyte-micelle complexes: intra- vs interpolymer association, *Macromolecules*. 26 (1993) 2759–2766. <https://doi.org/10.1021/ma00063a019>.
- [150] Y. Li, J. Xia, P.L. Dubin, Complex Formation between Polyelectrolyte and Oppositely Charged Mixed Micelles: Static and Dynamic Light Scattering Study of the Effect of Polyelectrolyte Molecular Weight and Concentration, *Macromolecules*. 27 (1994) 7049–7055. <https://doi.org/10.1021/ma00102a007>.
- [151] J.-F.F. Berret, B. Vigolo, R. Eng, P. Hervé, I. Grillo, L. Yang, Electrostatic self-assembly of oppositely charged copolymers and surfactants: A light, neutron, and X-ray scattering study, *Macromolecules*. 37 (2004) 4922–4930. <https://doi.org/10.1021/ma0498722>.
- [152] S. Trabelsi, S. Guillot, H. Ritacco, F. Boué, D. Langevin, Nanostructures of colloidal complexes formed in oppositely charged polyelectrolyte/surfactant dilute aqueous solutions, *Eur. Phys. J. E.* 23 (2007) 305–311. <https://doi.org/10.1140/epje/i2006-10192-y>.

- [153] J.F. Berret, G. Cristobal, P. Hervé, J. Oberdisse, I. Grillo, Structure of colloidal complexes obtained from neutral/polyelectrolyte copolymers and oppositely charged surfactants, *Eur. Phys. J. E.* 9 (2002) 301–311. <https://doi.org/10.1140/epje/i2002-10063-7>.
- [154] D. Li, M.S. Kelkar, N.J. Wagner, Phase Behavior and Molecular Thermodynamics of Coacervation in Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Systems: A Cationic Polymer JR 400 and Anionic Surfactant SDS Mixture, *Langmuir*. 28 (2012) 10348–10362. <https://doi.org/10.1021/la301475s>.
- [155] M. Štěpánek, J. Hajduová, K. Procházka, M. Šlouf, J. Nebesářová, G. Mountrichas, C. Mantzaridis, S. Pispas, Association of Poly(4-hydroxystyrene)- block -Poly(Ethylene oxide) in Aqueous Solutions: Block Copolymer Nanoparticles with Intermixed Blocks, *Langmuir*. 28 (2012) 307–313. <https://doi.org/10.1021/la203946s>.
- [156] K. Bodnár, E. Fegyver, M. Nagy, R. Mészáros, Impact of Polyelectrolyte Chemistry on the Thermodynamic Stability of Oppositely Charged Macromolecule/Surfactant Mixtures, *Langmuir*. 32 (2016) 1259–1268. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04431>.
- [157] A. Naderi, P.M. Claesson, M. Bergström, A. Dédinaité, Trapped non-equilibrium states in aqueous solutions of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants: effects of mixing protocol and salt concentration, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 253 (2005) 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.123>.
- [158] A. Bilalov, U. Olsson, B. Lindman, Complexation between DNA and surfactants and lipids: phase behavior and molecular organization, *Soft Matter*. 8 (2012) 11022. <https://doi.org/10.1039/c2sm26553b>.
- [159] E.D. Goddard, R.B. Hannan, Polymer/surfactant interactions, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54 (1977) 561–566. <https://doi.org/10.1007/BF03027636>.
- [160] H. Ritacco, D. Kurlat, D. Langevin, Properties of Aqueous Solutions of Polyelectrolytes and Surfactants of Opposite Charge: Surface Tension, Surface Rheology, and Electrical Birefringence Studies, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 9146–9158. <https://doi.org/10.1021/jp034033n>.
- [161] H. Ritacco, D.H. Kurlat, Critical aggregation concentration in the PAMPS (10%)/DTAB system, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 218 (2003) 27–45. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00551-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00551-4).
- [162] Y. Lapitsky, M. Parikh, E.W. Kaler, Calorimetric Determination of Surfactant/Polyelectrolyte Binding Isotherms †, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 8379–8387. <https://doi.org/10.1021/jp0678958>.
- [163] K. Hayakawa, J.P. Santerre, J.C.T. Kwak, Study of surfactant-polyelectrolyte interactions. Binding of dodecyl- and tetradecyltrimethylammonium bromide by some carboxylic polyelectrolytes, *Macromolecules*. 16 (1983) 1642–1645. <https://doi.org/10.1021/ma00244a017>.
- [164] J. Liu, N. Takisawa, K. Shirahama, H. Abe, K. Sakamoto, Effect of Polymer Size on the Polyelectrolyte–Surfactant Interaction, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 7520–7523. <https://doi.org/10.1021/jp971198l>.
- [165] M. Almgren, P. Hansson, E. Mukhtar, J. Van Stam, Aggregation of Alkyltrimethylammonium Surfactants Aqueous Poly(styrenesulfonate) Solutions, *Langmuir*. 8 (1992) 2405–2412. <https://doi.org/10.1021/la00046a011>.
- [166] E.D. Goddard, Polymer—surfactant interaction part II. Polymer and surfactant of opposite charge, *Colloids and Surfaces*. 19 (1986) 301–329. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(86\)80341-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80341-9).
- [167] P. Hansson, M. Almgren, Interaction of C<sub>n</sub>TAB with Sodium (Carboxymethyl)cellulose: Effect of Polyion Linear Charge Density on Binding Isotherms and Surfactant Aggregation Number, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9038–9046. <https://doi.org/10.1021/jp953637r>.
- [168] P. Hansson, M. Almgren, Large C<sub>12</sub>TAB Micelles Formed in Complexes with Polyvinylsulfate and Dextran Sulfate, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16694–16703. <https://doi.org/10.1021/j100045a032>.

- [169] P. Hansson, M. Almgren, Polyelectrolyte-Induced Micelle Formation of Ionic Surfactants and Binary Surfactant Mixtures Studied by Time-Resolved Fluorescence Quenching, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16684–16693. <https://doi.org/10.1021/j100045a031>.
- [170] P. Hansson, M. Almgren, Interaction of Alkyltrimethylammonium Surfactants with Polyacrylate and Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution: Phase Behaviour and Surfactant Aggregation Numbers, *Langmuir*. 10 (1994) 2115–2124. <https://doi.org/10.1021/la00019a017>.
- [171] B. Cabane, R. Duplessix, Decoration of semidilute polymer solutions with surfactant micelles, *J. Phys.* 48 (1987) 651–662. <https://doi.org/10.1051/jphys:01987004804065100>.
- [172] T. Wallin, P. Linse, Monte Carlo Simulations of Polyelectrolytes at Charged Micelles. 1. Effects of Chain Flexibility, *Langmuir*. 12 (1996) 305–314. <https://doi.org/10.1021/la950362y>.
- [173] M. Goswami, J.M. Borreguero, P.A. Pincus, B.G. Sumpter, Surfactant-Mediated Polyelectrolyte Self-Assembly in a Polyelectrolyte-Surfactant Complex, *Macromolecules*. 48 (2015) 9050–9059. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02145>.
- [174] A.W.. G.A.P. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Edition, 1997. [wiley.com/en-us/Physical+Chemistry+of+Surfaces%2C+6th+Edition-p-9780471148739](http://wiley.com/en-us/Physical+Chemistry+of+Surfaces%2C+6th+Edition-p-9780471148739).
- [175] R. Zana, Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 97 (2002) 205–253. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00069-0).
- [176] C.G. Gomez, M. Rinaudo, M.A. Villar, Oxidation of sodium alginate and characterization of the oxidized derivatives, *Carbohydr. Polym.* 67 (2007) 296–304. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.05.025>.
- [177] T. Salomonsen, H.M. Jensen, F.H. Larsen, S. Steuernagel, S.B. Engelsen, Alginate monomer composition studied by solution- and solid-state NMR – A comparative chemometric study, *Food Hydrocoll.* 23 (2009) 1579–1586. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.11.009>.
- [178] M.M. Soledad Lencina, Z. Iatridi, M.A. Villar, C. Tsitsilianis, Thermoresponsive hydrogels from alginate-based graft copolymers, *Eur. Polym. J.* 61 (2014) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.09.011>.
- [179] C. Monteux, R. Mangeret, G. Laibe, E. Freyssingas, V. Bergeron, G. Fuller, Shear Surface Rheology of Poly( N -isopropylacrylamide) Adsorbed Layers at the Air–Water Interface, *Macromolecules*. 39 (2006) 3408–3414. <https://doi.org/10.1021/ma052552d>.
- [180] Y. Xia, X. Yin, N.A.D. Burke, H.D.H. Stöver, Thermal Response of Narrow-Disperse Poly( N -isopropylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*. 38 (2005) 5937–5943. <https://doi.org/10.1021/ma050261z>.
- [181] J.D. Debord, L.A. Lyon, Synthesis and Characterization of pH-Responsive Copolymer Microgels with Tunable Volume Phase Transition Temperatures, *Langmuir*. 19 (2003) 7662–7664. <https://doi.org/10.1021/la0342924>.
- [182] N. Bagalkot, A.A. Hamouda, O.M. Isdahl, Dynamic interfacial tension measurement method using axisymmetric drop shape analysis, *MethodsX*. 5 (2018) 676–683. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.06.012>.
- [183] J.D. Berry, M.J. Neeson, R.R. Dagastine, D.Y.C. Chan, R.F. Tabor, Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry, *J. Colloid Interface Sci.* 454 (2015) 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.012>.
- [184] A. Daerr, A. Mogne, *Pendent\_Drop: An ImageJ Plugin to Measure the Surface Tension from an Image of a Pendent Drop*, (2016).
- [185] V.E. Cuenca, M. Fernández Leyes, R.D.D.D. Falcone, N.M. Correa, D. Langevin, H.H.A. Ritacco, M. Fernández-Leyes, R.D.D.D. Falcone, N.M. Correa, D. Langevin, H.H.A. Ritacco, M. Fernández Leyes, R.D.D.D. Falcone, N.M. Correa, D. Langevin, H.H.A. Ritacco, Interfacial dynamics and its relations with “negative” surface viscosities measured at water-air interfaces covered with a cationic surfactant, *Langmuir*. 35 (2019) 8333–8343. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00534>.
- [186] S.W. Provencher, A constrained regularization method for inverting data represented by linear

- algebraic or integral equations, *Comput. Phys. Commun.* 27 (1982) 213–227.  
[https://doi.org/10.1016/0010-4655\(82\)90173-4](https://doi.org/10.1016/0010-4655(82)90173-4).
- [187] S.W. Provencher, CONTIN : A GENERAL PURPOSE CONSTRAINED REGULARIZATION PROGRAM FOR INVERTING NOISY LINEAR ALGEBRAIC AND INTEGRAL EQUATIONS, *Comput. Phys. Commun.* 27 (1982) 229–242.
- [188] H. Kiessig, *Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen*, (1930).
- [189] J. Daillant, A. Gibaud, *X-ray and Neutron Reflectivity. Lecture Notes in Physics*, (n.d.).
- [190] L.G. Parrat, *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, 95 (1954).
- [191] S.M. Danauskas, D. Li, M. Meron, B. Lin, K.Y.C. Lee, Stochastic fitting of specular X-ray reflectivity data using StochFit, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 1187–1193.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808032445>.
- [192] R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, n.d.
- [193] K. Schatzel, *Correlation Techniques in Dynamic Light Scattering*, 213 (1987) 193–213.
- [194] B.J. Frisken, Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data, 40 (2001) 4087–4091.
- [195] P.J. Wilde, Interfaces: Their role in foam and emulsion behaviour, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 5 (2000) 176–181. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00056-X](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00056-X).
- [196] W. Drenckhan, A. Saint-Jalmes, The science of foaming, *Adv. Colloid Interface Sci.* 222 (2015) 228–259. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.04.001>.
- [197] D. Mazzone, R. Dannenberg, Audacity [software], (2015). [audacityteam.org](http://audacityteam.org).
- [198] D.J. Durian, D.A. Weitz, D.J. Pine, Multiple light-scattering probes of foam structure and dynamics, *Science* (80-. ). 252 (1991) 686–688. <https://doi.org/10.1126/science.252.5006.686>.
- [199] A. Ishimaru, *Wave propagation and scattering in random media and rough surfaces*, 1991.
- [200] P.E. Wolf, G. Maret, E. Akkermans, R. Maynard, Optical coherent backscattering by random media : an experimental study, *J. Phys.* 49 (1988) 63–75.  
<https://doi.org/10.1051/jphys:0198800490106300>.
- [201] G. Maret, P.E. Wolf, Multiple light scattering from disordered media. The effect of brownian motion of scatterers, *Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter.* 65 (1987) 409–413.  
<https://doi.org/10.1007/BF01303762>.
- [202] D.J. Pine, D.A. Weitz, X. Zhu, J. E. Herbolzheimer, Diffusing-wave spectroscopy : dynamic light scattering multiple scattering limit, 51 (2014) 2101–2127.
- [203] D. Langevin, F. Monroy, Marangoni stresses and surface compression rheology of surfactant solutions. Achievements and problems, *Adv. Colloid Interface Sci.* 206 (2014) 141–149.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.01.006>.
- [204] M. Nilsson, C. Cabaleiro-Lago, A.J.M. Valente, O. Söderman, Interactions between Gemini Surfactants, 12- s -12, and  $\beta$ -cyclodextrin As Investigated by NMR Diffusometry and Electric Conductometry, *Langmuir.* 22 (2006) 8663–8669. <https://doi.org/10.1021/la061220e>.
- [205] D.E. Spiel, Acoustical Measurements of Air Bubbles Bursting at a Water Surface: Bursting Bubbles as Helmholtz Resonators, *J. Geophys. Res.* 97 (1992) 11443–11452.  
<https://doi.org/10.1029/92JC00982>.
- [206] F.E.C. Culick, Comments on a Ruptured Soap Film, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 1128–1129.  
<https://doi.org/10.1063/1.1735765>.
- [207] F. Müller, R. Stannarius, Comparison of the rupture dynamics of smectic bubbles and soap bubbles, *Liq. Cryst.* 36 (2009) 133–145. <https://doi.org/10.1080/02678290802699300>.
- [208] A. Bernheim-Groswasser, R. Zana, Y. Talmon, Sphere-to-Cylinder Transition in Aqueous Micellar Solution of a Dimeric (Gemini) Surfactant, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 4005–4009.  
<https://doi.org/10.1021/jp994301a>.
- [209] H. Ritacco, F. Kiefer, D. Langevin, Lifetime of Bubble Rafts: Cooperativity and Avalanches,

- Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 244501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.244501>.
- [210] N. Vandewalle, J.F. Lentz, S. Dorbolo, F. Brisbois, Avalanches of popping bubbles in collapsing foams, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 179–182. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.179>.
- [211] N. Vandewalle, J.F. Lentz, Cascades of popping bubbles along air/foam interfaces, *Phys. Rev. E* 64 (2001) 021507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.021507>.
- [212] W. Müller, J.-M. di Meglio, Avalanches in draining foams, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) L209–L215. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/21/101>.
- [213] A.L. Fameau, F. Cousin, R. Derrien, A. Saint-Jalmes, Design of responsive foams with an adjustable temperature threshold of destabilization, *Soft Matter.* 14 (2018) 2578–2581. <https://doi.org/10.1039/c8sm00190a>.
- [214] A.L. Fameau, A. Arnould, M. Lehmann, R. Von Klitzing, Photoresponsive self-assemblies based on fatty acids, *Chem. Commun.* 51 (2015) 2907–2910. <https://doi.org/10.1039/c4cc09842k>.
- [215] L.T. Lee, B. Jean, A. Menelle, Effect of temperature on the adsorption of poly(N-isopropylacrylamide) at the air-solution interface, *Langmuir.* 15 (1999) 3267–3272. <https://doi.org/10.1021/la981531s>.
- [216] C. Monteux, R. Mangeret, G. Laibe, E. Freyssingeas, V. Bergeron, G. Fuller, C. Engineering, S.U. V, D. Physique, E. Normale, S. De Lyon, V. Recci, V. No, V. Re, M. Recci, V. January, Shear Surface Rheology of Poly ( N -isopropylacrylamide ) Adsorbed Layers at the Air - Water Interface, (2006) 3408–3414.
- [217] R.M. Guillermic, A. Saint-Jalmes, Dynamics of poly-nipam chains in competition with surfactants at liquid interfaces: From thermoresponsive interfacial rheology to foams, *Soft Matter.* 9 (2013) 1344–1353. <https://doi.org/10.1039/c2sm26666k>.
- [218] D. Georgieva, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, D. Langevin, On the Possible Role of Surface Elasticity in Emulsion Stability, *Langmuir.* 25 (2009) 5565–5573. <https://doi.org/10.1021/la804240e>.
- [219] H.A. Ritacco, J. Busch, Dynamic Surface Tension of Polyelectrolyte/Surfactant Systems with Opposite Charges: Two States for the Surfactant at the Interface, *Langmuir.* 20 (2004) 3648–3656. <https://doi.org/10.1021/la036097v>.
- [220] S.E. Friberg, Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. E.D.Goddard and K.P. Ananthapadmanabhan (eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1993, pp. 1-427, \$169.95, *J. Dispers. Sci. Technol.* 15 (1994) 399–399. <https://doi.org/10.1080/01932699408943565>.
- [221] J.C.T. Kwak, *Polymer-surfactant systems.*, New York, 1998.
- [222] E.D. Goddard, Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects, *J. Colloid Interface Sci.* 256 (2002) 228–235. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8066>.
- [223] S. Guillot, D. McLoughlin, N. Jain, M. Delsanti, D. Langevin, Polyelectrolyte surfactant complexes at interfaces and in bulk, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) S219–S224. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/1/328>.
- [224] E. Rio, A.-L. Biance, Thermodynamic and Mechanical Timescales Involved in Foam Film Rupture and Liquid Foam Coalescence, *ChemPhysChem.* 15 (2014) 3692–3707. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402195>.
- [225] M.B.. Meinders, T. van Vliet, The role of interfacial rheological properties on Ostwald ripening in emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 108–109 (2004) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.005>.
- [226] D.J. Durian, D.A. Weitz, D.J. Pine, Scaling behavior in shaving cream, *Phys. Rev. A.* 44 (1991) R7902–R7905. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.44.R7902>.
- [227] N. Isert, G. Maret, C.M. Aegerter, Coarsening dynamics of three-dimensional levitated foams: From wet to dry, *Eur. Phys. J. E.* 36 (2013) 116. <https://doi.org/10.1140/epje/i2013-13116-x>.
- [228] F. Schulze-Zachau, B. Braunschweig, Structure of Polystyrenesulfonate/Surfactant Mixtures at

- Air–Water Interfaces and Their Role as Building Blocks for Macroscopic Foam, *Langmuir*. 33 (2017) 3499–3508. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00400>.
- [229] Heptano (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>): estructura, propiedades y usos, (n.d.). <https://www.lifeder.com/heptano/#Usos>.
- [230] Formaldehído, (n.d.). <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia15.pdf>.
- [231] H. Ritacco, P.-A. Albouy, A. Bhattacharyya, D. Langevin, Influence of the polymer backbone rigidity on polyelectrolyte–surfactant complexes at the air/water interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5243–5251. <https://doi.org/10.1039/b004657o>.
- [232] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2nd ed., Wiley, Somerset. NJ, 1980.
- [233] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed., Academic Press, AMSTERDAM • BOSTON • HEIDELBERG • LONDON • NEW YORK • OXFORD PARIS • SAN DIEGO SAN FRANCISCO • SINGAPORE • SYDNEY • TOKYO, 2011.
- [234] M.U. Vera, A. Saint-Jalmes, D.J. Durian, Scattering optics of foam, *Appl. Opt.* 40 (2001) 4210. <https://doi.org/10.1364/AO.40.004210>.
- [235] D. Langevin, Polyelectrolyte and surfactant mixed solutions. Behavior at surfaces and in thin films, *Adv. Colloid Interface Sci.* 89–90 (2001) 467–484. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00068-3).
- [236] B.P. Binks, R. Murakami, S.P. Armes, S. Fujii, A. Schmid, B. P. Binks, R. Murakami, S. P. Armes, S. Fujii, A. Schmid, B.P. Binks, R. Murakami, S.P. Armes, S. Fujii, A. Schmid, PH-responsive aqueous foams stabilized by ionizable latex particles, *Langmuir*. 23 (2007) 8691–8694. <https://doi.org/10.1021/la700444a>.
- [237] H.A. Ritacco, Electro-optic Kerr effect in the study of mixtures of oppositely charged colloids. The case of polymer-surfactant mixtures in aqueous solutions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 247 (2017) 234–257. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.015>.

## Publicaciones

- [1] **C. Domínguez**, H. Martinelli, M.F. Leyes, S. Moya, H. Ritacco,  
*A pH-Responsive Foam Formulated with PAA / Gemini 12-2-12 Complexes*,  
Colloids and Interfaces. 5 (2021) 1–19. <https://doi.org/10.3390/colloids5030037>.
- [2] **C. Dominguez**, M.F. Leyes, V.E. Cuenca, H.A. Ritacco,  
*Scaling Laws in the Dynamics of Collapse of Single Bubbles and 2D Foams*,  
Langmuir. 36 (2020) 15386–15395. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02971>.
- [3] M.S. Lencina, E. Fernández Miconi, M.D. Fernández Leyes, **C. Domínguez**, E. Cuenca,  
H.A. Ritacco,  
*Effect of surfactant concentration on the responsiveness of a thermoresponsive copolymer/surfactant mixture with potential application on “Smart” foams formulations*,  
J. Colloid Interface Sci. 512 (2018) 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.090>.
- [4] H.A. Ritacco, M. Fernández-Leyes, **C. Domínguez**, D. Langevin,  
*Electric Birefringence of Aqueous Solutions of a Rigid Polyelectrolyte. Polarization Mechanisms and Anomalous Birefringence Signals*,  
Macromolecules. 49 (2016) 5618–5629. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01240>.
- [5] H.A. Ritacco, **C. Dominguez**, M.D. Fernández Leyes, E. Fernández Miconi,  
*Física en un Vaso de Cerveza*,  
Haciendo CyT. 4 (2016) 18–25. <http://haciendocyt.bahiablanca-conicet.gob.ar/0004/index.html#p=2>.

