

POR QUÉ Y CÓMO MOJAN LOS LÍQUIDOS

DOCTOR D. MANUEL GARCÍA VELARDE
Académico de número de la Real Academia de Doctores de España
Instituto Pluridisciplinar, UCM

RESUMEN

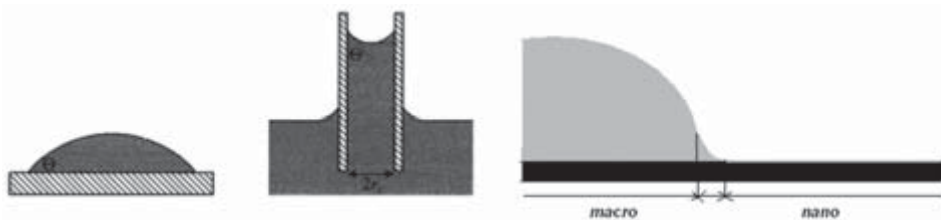
Mojabilidad indica desplazamiento de un fluido por otro... mientras que humectación parece indicar que algo antes estaba seco. El mojado es un fenómeno corriente en nuestra vida, usos domésticos o industriales, que sin embargo es complejo, ya que su entendimiento involucra cuestiones sutiles tanto de mecánica de sólidos como de hidrodinámica, termodinámica, electrostática/electrodinámica y mecánica cuántica/electrodinámica cuántica. Aquí se esbozan sólo algunos aspectos esenciales.

Hay líquidos que mojan y otros que no, pero dicho aserto es engañoso pues, en general, el mojado (total, parcial o nulo) depende, por supuesto, de cuál sea el líquido pero también del sólido («limpieza» o rugosidad de su superficie, propiedades elásticas internas, porosidad), y del medio ambiente (más precisamente de su humedad relativa o sea si está o no sobresaturado).



Flor y rocío dan belleza y evidencia de que el agua no siempre moja.

Y como al esparcirse mojando, el líquido desplaza al aire, resulta que, esencialmente, todo se decide por la interacción entre las superficies líquido-aire y líquido-sólido, cuando el espesor del líquido anda por los cien nanómetros o menos (nm es la miliaresíma parte del metro).



Al mojar el líquido al soporte (gota sobre sólido o líquido trepando por un capilar) aquél desplaza al aire. La gota macroscópica se esparce formando una fina película líquida nanométrica sobre el soporte cuyo comportamiento es crucial para entender el proceso de mojado y desparramo.

Hacia los cien nm aparecen fuerzas «superficiales», pues los átomos o moléculas de una y otra superficie y de éstas con las del líquido se «sienten».



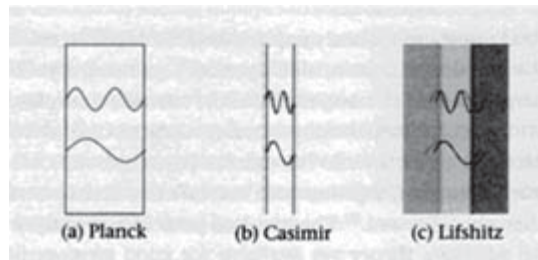
Izquierda: Exagerada visión de una película líquida, sólida o vacío (3) entre otros dos medios, digamos sólidos (1 y 2), que también pueden ser sólidos y aire o aire, ambos con líquido en medio. Derecha: Interacciones moleculares de una superficie frente a otra, que han de considerarse según sea el relleno y el espesor del espacio que las separa.

Cuando la distancia intermolecular es de uno o muy pocos nm, sus electrones externos (carga negativa) se repelen (repulsión de Coulomb-Born). Al ir separándose, la distribución eléctrica, incluso de moléculas neutras, se deforma dando lugar a dipolos (carga positiva separada de la negativa como una flechita de negativo a positivo) que tienen tendencia a atraerse, aunque pudiera ser repulsiva, pues la fuerza (Van der Waals-London-Casimir; VdWLC, en sigla) depende también del líquido. Y a lo anterior hay que añadir que si las paredes son sólidas y cargadas, digamos, negativamente, las moléculas del líquido tienden a pegar su parte positiva a los sólidos, y así las superficies antes mencionadas tienden a no juntarse por la repulsión entre las partes externas negativas de las capas eléctricas pegadas a los sólidos (interacción de Debye entre capas dobles eléctricas). Por otro lado las moléculas tienen forma, ocupan espacio y tienden a apilarse «ordenadamente» formando capas casi rígidas, haciendo que las superficies sólidas tiendan también a no juntarse (repulsión estructural). Y si el líquido es una disolución polimérica, las moléculas pueden estar estiradas o apelotonadas, lo que también hace que las superficies sólidas tiendan a no juntarse, a repelerse.

O séase que, cuando dos superficies están separadas menos de cien nanómetros, hay que mirar «con lupa» las fuerzas «superficiales» entre ellas, para un líquido dado. Lo que decimos es válido, en lo que adecuadamente corresponda, cuando se considera una película líquida entre dos sólidos, esparcida sobre un sólido o flotando en el aire.

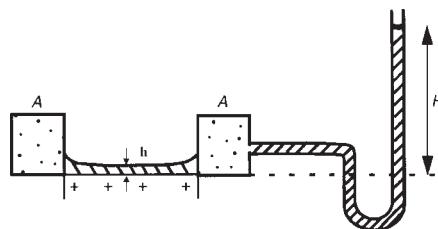
Sumadas las mencionadas fuerzas superficiales dan lugar a presión o fuerza (por unidad de superficie) que puede ser positiva (repulsiva) o negativa (atractiva) o una y otra sucesivamente, según el espesor del líquido o separación entre superficies.

Preclaros científicos nos han precedido en el entendimiento del mojado: Young, Laplace, Gauss, Lord Rayleigh, Dupré, Plateau, Neumann, Marangoni, Frumkin, Derjaguin, Landau, Overbeck, Verwey, Adamson, Marmur, Casimir, E. M. Lifshitz... Los dos últimos generalizaron el trabajo de Planck, que dio origen a la *Mecánica cuántica* al considerar discreta, cuantificada la distribución de la radiación encerrada en una caja en equilibrio termodinámico. Casimir consideró una caja rectangular de paredes conductoras, inmersa y encerrando cualquier radiación, elucidando la posible fuerza atractiva (aunque puede también ser repulsiva) entre paredes originada por las fluctuaciones cuánticas del «vacío» electromagnético, que no es la nada sino un medio con valores dados de *permitividad* eléctrica y *permeabilidad* magnética, cuyo producto da el cuadrado de la velocidad de la luz, como constante universal de valor igual cualquiera sea su color, como muy bien entendió y usó Einstein.

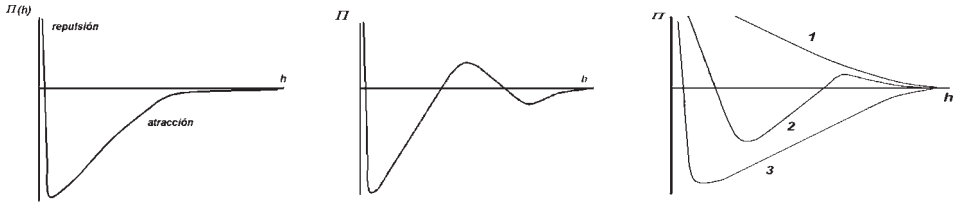


Planck: «calor» en caja negra llena de ondas que por su discretización dio origen a la Mecánica Cuántica. Casimir: caja rectangular de paredes conductoras. Lifshitz: caja de paredes arbitrarias. De la energía de los modos electromagnéticos/fluctuaciones deriva la fuerza (VdWLC atractiva o repulsiva) entre las superficies confrontadas.

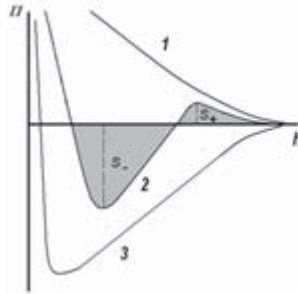
De los trabajos de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeck surge la teoría DLVO (sigla) que permitió el desarrollo de la ciencia e ingeniería de los coloides (pinturas, pegamentos,...). Es un caso en el que por ser cuatro no hubo posibilidad de Premio Nobel, ya que la hoja de candidaturas sólo admite hasta tres nombres.



Aparato propuesto por Derjaguin, Churaev y Sheludko para obtener con un manómetro la presión de Derjaguin, $\Pi(h) = -\rho g H$, midiendo h y H (que puede ser negativa); $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ es la aceleración de la gravedad; y ρ es la densidad del líquido. A es un contenedor poroso. Se habla de presión en el líquido, de espesor h , o de fuerza (atractiva o repulsiva) entre las superficies, una abierta al aire y otra hacia el sólido.

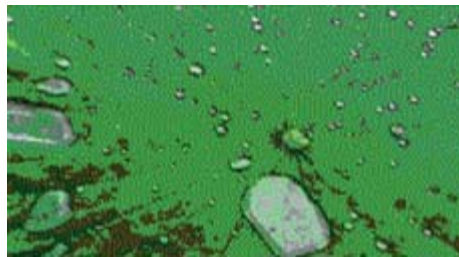


Forma cualitativa de la presión de Derjaguin $\Pi(h)$ como combinación de diversas componentes, algunas mencionadas en el texto ($h \leq 10^2$ nm). Izquierda: repulsión y atracción; centro, sucesivas repulsión y atracción; derecha: (1) mojado total, (2) mojado parcial y (3) mojado nulo.



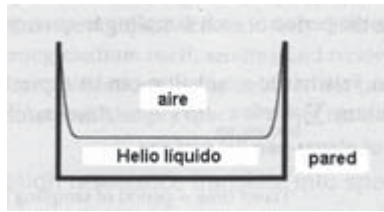
Presión de Derjaguin: Cuando hay mojado parcial (curva 2) el valor del ángulo final de conjunción de las tres fases sólido-líquido-vapor/aire —en equilibrio termodinámico— depende de la diferencia entre las áreas (atractiva) y (repulsiva).

Estableció Ostwald que las gotas gordas tienden a seguir engordando a expensas de otras más pequeñas si se aproximan, pero ¡no siempre!, dicen la teoría DLVO y la experiencia. Por ejemplo, dos gotas de mercurio de desigual diámetro así harían en el aire, pero no si están inmersas en parafina líquida, por mucho que se aproximen.



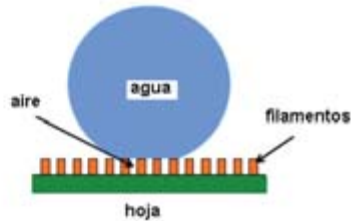
Las gotas gordas no siempre crecen a expensas de las pequeñas.

Casos curiosos de mojado *total* o *nulo* son, respectivamente, el *Helio* líquido (incluso sin ser superfluido) sobre un cubilete de cobre y el agua sobre la hoja de *loto* u otras. El primero moja tanto que espontáneamente acaba por salirse del vaso. Se debe a su muy baja permitividad eléctrica, como igual ocurre con el petróleo que, debido al octano y otros componentes, moja desparramándose por doquier. En el *Helio* la presión de Derjaguin (positiva) o fuerza repulsiva VdWLC trata de alejar tanto las superficies líquido-aire y líquido-sólido, que cuanto más líquido haya más se esparce mojando totalmente las paredes (de otro modo dicho, eso se debe a su mucho atractivo por la pared sólida).



Mojado extraordinario del Helio líquido (incluso sin ser superfluido) hasta salirse del vaso.

En el caso de la hoja de *loto*, ocurre que tiene tantos filamentos atrapando el aire que el agua no tiene oportunidad de mojarla.

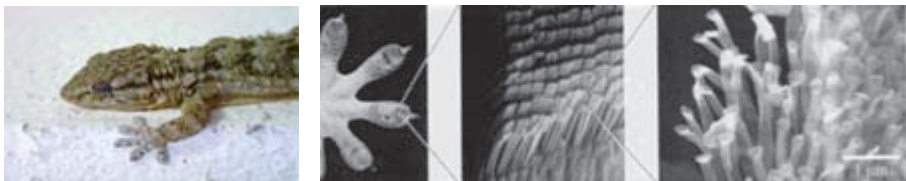


Difícilmente el agua moja las hojas. A la izquierda hoja de loto y detalle microscópico (microscopio electrónico) y a la derecha modelo-abstracción de dicha hoja.

Algo parecido le ocurre a la salamanesa (*gecko*, en inglés) cuyos pies acaban en numerosísimas *espátulas* mórvidas que gracias a la fuerza VdWLC no dejan que líquido alguno se interponga entre ellas y la pared y se pegan de tal modo que esa fuerza atractiva consigue compensar ampliamente su peso pudiendo, por ello, marchar sobre paredes verticales o andar patas arriba en techos.

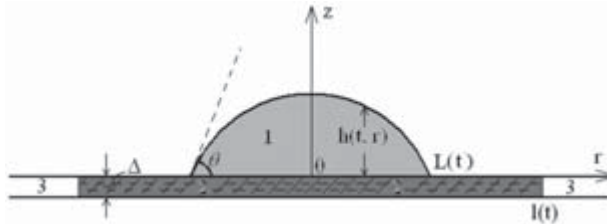


Salamanesca común en España (Tarentola mauritanica) y en el desierto de Namibia (Palamtogecko rangei).



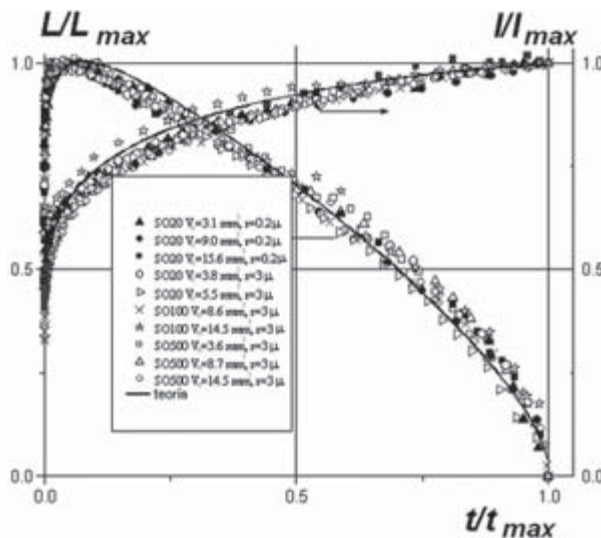
*Pata y pie de la salamanesca. A la derecha: **pie**-a ojo; **setae**-microscopio (más de diez mil por mm²); **spatulae**-microscopio electrónico.*

Por último un mojado culinario, el del aceite sobre una tostada. Recientemente hemos podido establecer una *ley universal* si el mojado es total. Usando variados aceites de silicona de diferentes viscosidades (fluidez), los experimentos se hicieron con tostadas de celulosa, por ser membrana porosa cuya densidad de agujeros (porosidad) y tamaño de los mismos puede controladamente variarse a placer.



Exagerada visión de una gota de aceite (1) de altura inicial h esparciéndose, hasta que el ángulo inicial de conjunción, θ , se hace cero, sobre una tostada seca (3) de espesor Δ a la que empapa hasta una longitud/diámetro l_{max} en un tiempo t_{max} . Lo que no entra se queda en superficie, primero expandiéndose hasta una longitud/diámetro $L_{max} = L(t < t_{max})$ y luego se retrae hasta una longitud/diámetro $L(t_{max}) < L_{max}$ (hasta anularse).

Así, esperando a que una gota de aceite se esparza sobre la tostada, cualesquiera fueren aceite, porosidad, distribución y tamaño de agujeros de la «tostada», cualquiera fuere la duración total del proceso (segundos, minutos, horas), al final todos los datos caen sobre unas mismas curvas universales, como predice la teoría y se puede observar en la figura si, adecuadamente, como manda la Física, se toman como unidades no segundos u horas y cm sino t_{max} , l_{max} y L_{max} , respectivamente.



Leyes universales del esparcimiento en el transcurso del tiempo de una gota de aceite sobre una tostada seca (véase figura precedente) a la que moja completamente empapándola. Imbibe dentro de la tostada hasta $l(t_{max}) = l_{max}$, a la vez que se esparce hasta $L_{max} = L(t < t_{max})$, para luego encogerse $L(t_{max}) < L_{max}$ (hasta anularse).

La investigación subyacente al texto ha sido realizada en colaboración con Victor M. Starov, Catedrático de la Universidad de Loughborough, Reino Unido, gracias al apoyo económico de la Unión Europea (Consortio MULTIFLOW), de la Royal Society (UK) y del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España.

BIBLIOGRAFÍA

- V. M. Starov, M. G. Velarde, C. J. Radke: *Wetting and Spreading Dynamics*, Taylor & Francis, N. Y. (2007), 544 pp. ISBN: 1-5744-4540-5.
- V. M. Starov, M. G. Velarde: «Surface forces and wetting phenomena». *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 464121-1-11 (2009).
- M. G. Velarde, V. M. Starov: «Humectación: conceptos y cuestiones básicas». *Revista Española de Física*, octubre-diciembre, pp. 61-74 (2009) (con numerosas referencias tanto históricas como técnicas).