



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS

“ESTUDIO DEL FENÓMENO DE MOJADO DE UNA GOTA DE
LÍQUIDO EN SUPERFICIES POLIMÉRICAS ESTRUCTURADAS”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

P R E S E N T A

GREGORIO SÁNCHEZ BALDERAS

ASESORES:

DR. JOSÉ ELÍAS PÉREZ LÓPEZ

DR. BERNARDO YÁÑEZ SOTO

**ESTUDIO DEL FENÓMENO DE MOJADO DE UNA GOTA DE LÍQUIDO EN
SUPERFICIES POLIMÉRICAS ESTRUCTURADAS**

Por

GREGORIO SÁNCHEZ BALDERAS

Una tesis presentada en cumplimiento de los requisitos para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

Asesorada por

Dr. José Elías Pérez López

Dr. Bernardo Yáñez Soto

**ESTUDIO DEL FENÓMENO DE MOJADO DE UNA GOTA DE LÍQUIDO EN
SUPERFICIES POLIMÉRICAS ESTRUCTURADAS**

Tesis presentada por

GREGORIO SÁNCHEZ BALDERAS

Aprobada en contenido por:

Dr. José Elías Pérez López

Instituto de Física, UASLP

Dr. Bernardo Yáñez Soto

Instituto de Física - UASLP

Dr. Juan Martín Montejano Carrizales

Instituto de Física - UASLP

Dr. Isaac Campos Cantón

Facultad de Ciencias - UASLP

Dr. Edgar López Luna

Coordinación para la Innovación y Aplicación de
la Ciencia y la Tecnología (CIACYT) - UASLP

Dr. Juan Faustino Aguilera Granja

Instituto de Física - UASLP

Enero 2019

Dedicatoria

A mi abuelita, Juana Martínez Pérez †

10 de Mayo 1931 - 28 de Mayo 2018

De acuerdo a la ley de la conservación de la energía,

nada de ti se ha ido...

es simplemente que estás de manera menos ordenada.

- Aaron Freeman -

Agradecimientos

El mundo del mojado es un tanto complicado de entender, frecuentemente surgen más preguntas que respuestas y cada una de ellas nos hace entender solo un poco más este fenómeno. Por estas razones, agradezco ampliamente a todos aquellos que de alguna forma contribuyeron a la realización de este trabajo, especialmente:

Agradezco a mis padres, por su apoyo y respaldo todo este tiempo.

A mis hermanos, Roberto, Carolina, Yazmin, Aida y Rodrigo.

A mis sobrinos, Ángel y Regina.

A mis amigas de siempre, Rubi y Esmeralda por estar conmigo en todo momento.

Al Dr. Elías Pérez, por abrir las puertas del Laboratorio de Polímeros IF UASLP a mis ideas.

A mis compañeros y amigos del PolyLab, Diana, María, Marissa, Edgar, Yung.

A mis estudiantes y amigos, Penélope y Fernando.

A R. Catarino-Centeno, por que sin su ayuda este proyecto no hubiese comenzado.

Al Laboratorio de Ciencias Básicas de la Facultad de Estomatología.

Al Dr. Bernardo Yáñez del Laboratorio Nacional de Ingeniería de la Materia Fuera de Equilibrio (LANIMFE), por las mediciones de ángulo de contacto estático e histéresis.

A mis sinodales, los Dres. Juan Martín Montejano Carrizales, Isaac Campos Cantón, Edgar López Luna y Faustino Aguilera Granja, cuyas contribuciones ayudaron a mejorar este documento.

A Alexandra Elbakyan, de Sci-Hub, por hacer posible el acceso libre a la información de este trabajo.

Agradezco al Proyecto de Ciencia Básica CONACYT, CB2015 No. 252320: "Omnifobicidad de Superficies Estructuradas", por el financiamiento para la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca de maestría número 461567.

Resumen

En este trabajo presentamos una descripción termodinámica del mojado en superficies rugosas.

Para ello fabricamos películas de la mezcla de poliestireno (PS) y polibutimetacrilato (PBMA), y mediante un solvente selectivo fue removido el PBMA, dejando una superficie rugosa rica en PS. La topografía fue evaluada mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM).

La descripción termodinámica se realizó usando tres líquidos puros mediante la teoría de la ecuación de estado (EQS, por sus siglas en inglés), la cual tiene el poder predictivo de calcular la γ_{sv} de sólidos. Esto nos permitió obtener la tensión superficial de las películas rugosas; una vez conocida la γ_{sv} a cada r_a , reescribimos la ecuación de estado que describe el comportamiento del $\cos\theta$ sobre superficies con diferentes factores de área, recuperando la forma de la ecuación de Wenzel.

La γ_{sv} calculada ajusta a una función exponencial que decrece conforme r_a incrementa, lo cual predice que la tensión superficial de un sólido deberá cambiar cuando se modifica su topografía. Los resultados encontrados sugieren que r_a es una variable termodinámica intensiva.

Adicionalmente, se hace un análisis de la alta adhesión de las superficies con agua, con la cual se observa el efecto conocido como “pétalo de rosa”, y se propone un modelo de mojado.

Índice general

Dedicatoria	IV
Agradecimientos	V
Resumen	VI
1 Introducción	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 Objetivos	7
1.3 Justificación	7
2 Técnicas de Medición en Física de Superficies	8
2.1 Goniómetro	8
2.2 Burbuja Cautiva	9
2.3 Análisis de Gotas Axisimétricas	11
2.3.1 Análisis de Gotas con Forma Axisimétricas (ADSA)	11
2.3.2 Detección del Contorno de la Gota	12
2.4 Medición de Ángulo de Contacto	16
2.5 Microscopía de Fuerza Atómica	18
2.5.1 Modo Intermitente	19
2.6 Análisis Topográfico	20
3 Metodología Experimental	22
3.1 Superficies de Poliestireno	22
3.1.1 Materiales	22
3.1.2 Procedimiento Experimental	22
4 Fenómeno de Mojado de Superficies	26
4.1 Superficies Estructuradas	26
4.1.1 La Rugosidad en el Fenómeno de Mojado	27
4.2 Mojabilidad, Tensión Superficial y Adhesión	28
4.2.1 Tensión Superficial	28
4.2.2 Origen Físico	29
4.2.3 La Interfaz Sólido-Líquido	31
4.2.4 Relación de Young-Dupré	32
4.2.5 Histéresis	33
4.2.6 El Mojado en la Naturaleza	34
4.3 Aproximaciones al Valor del Ángulo de Contacto	36
4.3.1 Teorías Clásicas del Ángulo de Contacto	36
4.3.2 Aproximación de Zisman	37
4.4 Teoría de las Componentes de la Tensión Superficial	39
4.4.1 Aproximación de Fowkes	39
4.4.2 Aproximación de Owens-Wendt-Kaelble	40
4.4.3 Aproximación de Lifshitz-van der Waals / ácido-base (van Oss)	40
4.5 Existencia de una Ecuación de Estado	41
4.6 Teoría de la Ecuación de Estado	42
4.6.1 Regla de Antonow	43

4.6.2	Regla de Combinación de Berthelot	44
4.6.3	Regla de Berthelot Modificada	45
4.7	Aproximación de Neumann	46
5	Generalización de la Ecuación de Estado	48
5.1	Evaluación Topográfica	48
5.2	Superficies Bimodales	52
5.3	Validación del Modelo de la Ecuación de Estado	54
5.4	Ecuación de Estado en Superficies Rugosas	56
5.5	Sistema Poliestireno-Agua	66
5.6	Histéresis del Ángulo de Contacto	68
6	Conclusiones	74
7	Perspectiva	75
8	Apéndices	76
8.1	Ecuación de Estado con el Modelo de Cassie-Baxter	76
8.2	Tensión Superficial y Energía Libre Superficial	78
8.3	Ecuación de Young	80
	Bibliografía	83
	Índice de figuras	92
	Índice de tablas	95

Capítulo 1

Introducción

El conocimiento de los fenómenos que suceden en la interfaz de dos medios es de vital relevancia, pues justamente es en esta “zona” donde se dan la mayoría de las interacciones de la vida cotidiana, además, es de interés debido a su uso en muchos procesos científicos, industriales y médicos [1]. El grado de cómo un líquido puede esparcirse sobre las superficies, comúnmente es conocido como *mojabilidad*, el cual es de gran importancia en muchos procesos científicos, médicos e industriales; uno de los efectos más buscados es el de autolimpieza (figura 1.1) [1]. El entendimiento de cómo el agua u otros líquidos interactúa con la superficie de los sólidos provee la habilidad de controlar procesos que se llevan a cabo cuando entran en contacto.

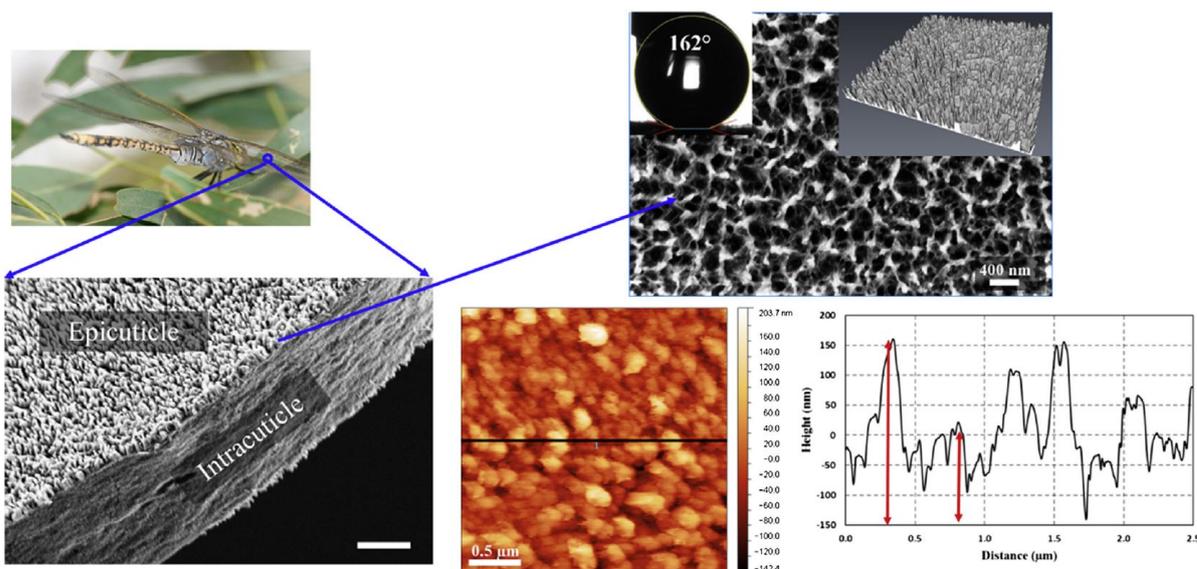


Figura 1.1: Morfología superficial de las alas de la libélula *Hemianax papuensis*, su estructura jerárquica confiere autolimpieza. Imagen reimpressa con permiso de Elsevier, Copyright © 2018.

Esto también nos habilita la posibilidad de modificar la superficie con la finalidad de obtener una propiedad deseada. Hacer que una superficie pase de un estado de mojado a un estado de mojado parcial o no mojado ha sido objeto de estudio científico e industrial desde hace décadas. Principalmente la idea es crear superficies “autolimpiables” o antiadherentes que no permitan que las superficies se mojen y así evitar desgaste o daño generado por los líquidos. Por otra parte, en la industria de la lubricación, se ha trabajado en crear las condiciones adecuadas en las superficies para permitir el mejor lubricado posible. La idea general es la de mimetizar propiedades vistas en la naturaleza, tales como las alas autolimpiables de las libélulas y otros insectos (figura 1.2) [1, 2].

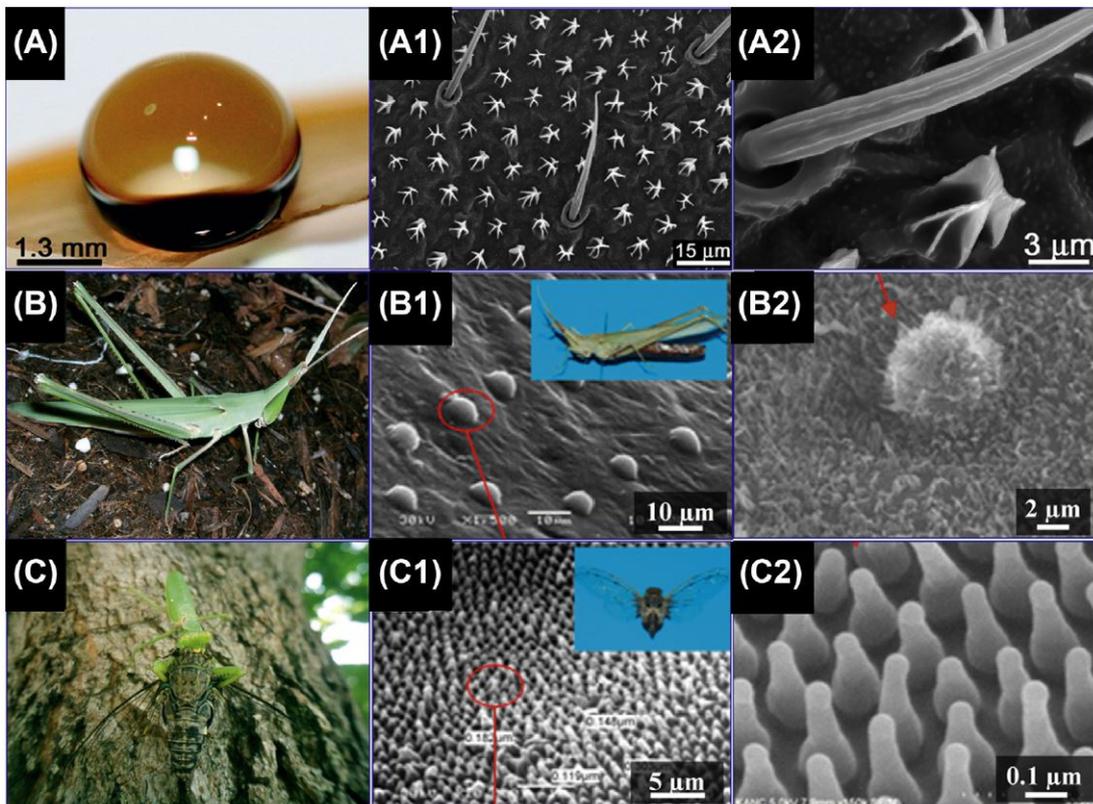


Figura 1.2: Alas de insectos y su correspondiente imagen SEM de alta resolución: (A-A2) Isoptera *Nasutitermes* sp.; (B-B2) Orthoptera *Acrida cinerea cinerea*; (C-C2) Hemiptera *Meimuna opalifera*. Watson et al. (2010) [3], Byun et al. (2009) [4]. Imagen reimpressa con permiso de Elsevier, Copyright © 2018.

1.1. Antecedentes

El estudio del mojado comienza desde épocas tempranas, Leonardo da Vinci en el siglo XV introdujo el concepto de “tenacidad” en su famoso *Codex Leicester* [5]. La técnica de la gota sésil fue probablemente el primer método de observación de propiedades de líquidos, que consistía

en la observación de una gota estática sobre una superficie y calcular el ángulo que se forma entre la interfaz del líquido y la superficie. Galileo fue también uno de los primeros en reconocer el fenómeno de mojado [5,6] con trabajos de mojado y esparcimiento de líquidos en 1612, para 1805 el ensayo de Thomas Young [7] se postula como parte importante en la mojabilidad y adhesión de superficies sólidas ideales (figura 1.3) con medios líquidos, donde las tensiones superficiales de los dos medios en contacto son los responsables del valor del ángulo de contacto. De esta publicación surge la bien conocida ecuación de Young (ec. 1.1), relacionando el ángulo de contacto a las tres tensiones interfaciales involucradas: sólido-aire, líquido-aire y sólido-líquido. En 1863, Dupré postula conceptualmente la relación entre el trabajo de adhesión en un sistema sólido-líquido y la tensión superficial a través del ángulo de contacto [8] basado en el trabajo de Young [6]

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}. \quad (1.1)$$

Esta ecuación, conocida como la ecuación de Young, sentó las bases del estudio del mojado de superficies. Típicamente se obtiene a partir de la igualdad de las fuerzas interactuantes en la línea triple¹.

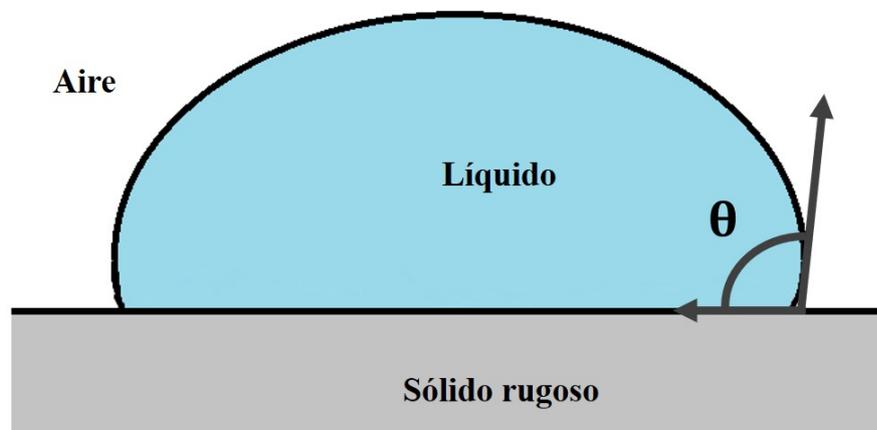


Figura 1.3: Modelo de Young. Este modelo es válido para superficies planas y químicamente homogéneas.

En 1891, una mujer italiana autodidacta llamada Agnes Pockels publicó un artículo sobre tensión superficial basado inicialmente en observaciones hechas mientras lavaba platos en su casa. Ella desarrolló una cubeta deslizante para la medición de la tensión superficial, instrumento que fue desarrollado más tarde por Irving Langmuir y Katherine Blodgett, y llamado como cubeta de Langmuir-Blodgett [5]. Worthington fue el pionero en la investigación de la forma de una gota

¹Deducción de la ecuación de Young en el apéndice

colgante en 1881, usando una lampara Argand y la imagen magnificada de la gota a través de unos lentes y una pantalla de papel fijada en la pared donde marcaba la forma proyectada con un lapiz, y usando la aproximación de curvatura de Laplace analizó los perfiles de las gotas [6, 9]. Lord Rayleigh estudió los ángulos de contacto en términos de las fuerzas superficiales y fue el primero en referirse a la histéresis del ángulo de contacto mientras observaba una gota que avanzaba o retrocedía en una superficie sólida en 1890 [6].

El “método del plano inclinado” para la medición de los ángulos de contacto fue descrito por primera vez por Huntington en 1906, donde un plano inclinado se sumerge en un líquido y cuando la superficie de éste se aproxima a la placa, se curvará hacia arriba o hacia abajo y de esta forma se establecía el ángulo de contacto establecido por las diversas tensiones en la superficie [6, 10]. Formalmente este método fue referido por McDougall y Ockrent, quienes modificaron el método de la gota sésil y obtenían simultáneamente el ángulo de avance y retroceso inclinando la superficie hasta que la gota comenzara a moverse [11]. Muchos métodos similares han sido empleados por diferentes investigadores en diferentes formas.

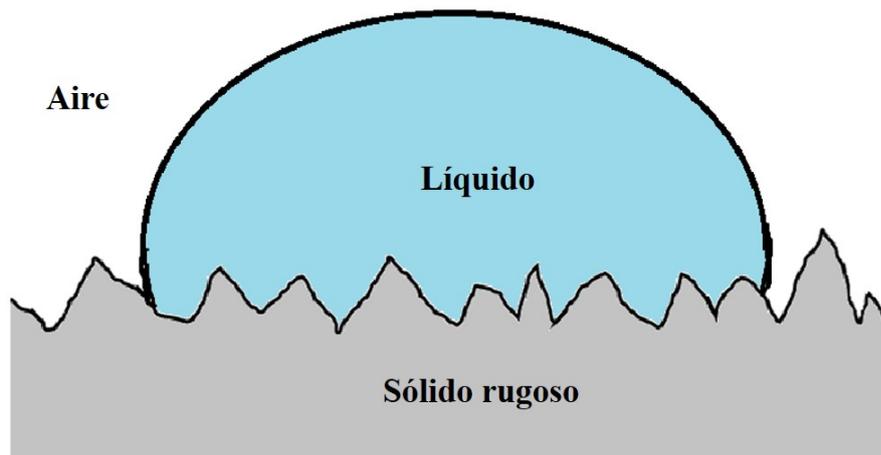


Figura 1.4: Modelo de Wenzel. Este modelo asume que el líquido penetra las irregularidades de la superficie.

Métodos dependientes de la observación visual de la imagen de la gota, burbuja o del menisco han sido más desarrollados de 1929 a la fecha. Bartell y Hatch [12] y más tarde Mack [13] calcularon los ángulos de contacto de la altura y el diámetro de pequeñas gotas en equilibrio sobre superficies horizontales usando la relación trigonométrica $\tan \theta/2 = h/r_b$ que asume una geometría esférica, donde h es la altura de la gota y r_b el radio de la misma [6]. Langmuir y Schaefer usaron la reflexión especular de la superficie de una gota para medir los ángulos de contacto [6, 14].

Taggart introduce la técnica conocida como “método de la burbuja cautiva”, donde es insertada una pequeña burbuja bajo la superficie dentro de un líquido de interés, esto tiene varias ventajas, una de ellas es que se tiene el control de la atmósfera donde está la burbuja [6, 15]. También en este método se puede insertar en vez de una burbuja, un líquido insoluble al líquido envolvente y medir algo similar a la gota sécil.

E. Schrödinger fue uno de los pioneros del método de la burbuja de presión máxima, así como A. Einstein hizo grandes contribuciones al estudio del fenómeno de capilaridad y N. Bohr por establecer la tensión de los líquidos [16].

Otros esfuerzos en esta área, fueron los hechos por Wenzel, Cassie y Baxter [6, 16]. El primero relaciona el ángulo de contacto con la rugosidad de la superficie en 1936. Él define el factor geométrico de rugosidad, r_a o r^W , como la razón del área real (tomando en cuenta la rugosidad) y el área plana bajo esta [17].

De esto deriva la conocida ecuación de Wenzel

$$\cos \theta^W = r^W \cos \theta_Y. \quad (1.2)$$

Según este modelo, cuando una gota de líquido es colocada sobre una superficie rugosa, tendrá a penetrar las rugosidades (figura 1.4). Por su parte, Cassie y Baxter extienden en 1944 el análisis de Wenzel a superficies que presentan dos fases² [18], en superficies rugosas son una fase sólida y una fase vapor (dentro de los poros o rugosidades) y consideran fracciones de sólido y fracciones de aire atrapado y que entran en contacto con la gota del líquido (figura 8.1), de esto se deriva la conocida ecuación de Cassie-Baxter:

$$\cos \theta_{CB} = f(1 + \cos \theta_Y) - 1. \quad (1.3)$$

Después de la Segunda Guerra Mundial, Zisman y colaboradores improvisaron, entre 1946 y 1954, un método de medición directa del ángulo de contacto por visualización del perfil de las gotas sobre superficies usando un telescopio equipado con un goniómetro ocular [6, 11]. Para la evaluación de los ángulos de contacto mediante el uso del goniómetro se han implementado diversos métodos, principalmente aquellos que son basados en la forma axisimétrica de las gotas como ADSA y sus múltiples variantes, ADSA-D, ADSA-P, ADSA-NA, etc. Además de la evaluación del ángulo de contacto en superficies, se han hecho numerosos estudios sobre esparcimiento y difusión de líquidos, donde destaca De Gennes, Joanny y Tanner [1, 6, 16].

²Pueden ser planas con heterogeneidad química

Entre 1950 y 1980 se han hecho innumerables avances en la explicación del fenómeno de mojado. Después de los trabajos de Zisman surgen dos bases teóricas al estudio de la determinación de la energía superficial de sólidos, de las cuales Fort, Patterson, Neumann, Good [19], Fowkes, Adamson [20], Ling, Jameson, Johnson, Dettre, De Gennes, Bartell [12], etc., son partícipes [6, 16, 21], sin embargo existen muchas críticas a estos trabajos debido a ciertas consideraciones que desprecian la contribución de algunas interacciones químicas y toman en cuenta solo interacciones de van der Waals [6].

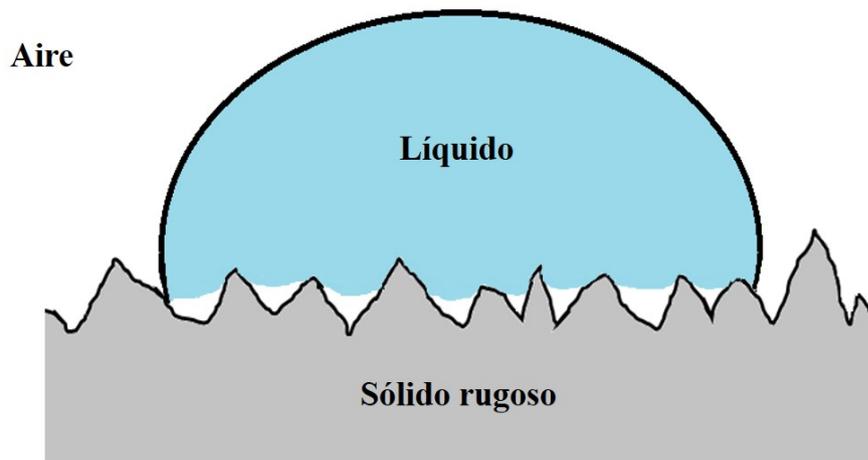


Figura 1.5: Modelo de Cassie y Baxter. En éste se considera que la gota no penetra las rugosidades de la muestra sólida debido a la existencia de bolsas de aire.

1.2. Objetivos

Proponer un modelo termodinámico que nos permita describir el valor del ángulo de contacto en función de las tensiones interfaciales y la rugosidad de una superficie. Este modelo es validado experimentalmente con tres líquidos puros y probado en superficies rugosas.

1.3. Justificación

La descripción termodinámica del fenómeno de mojado está ampliamente estudiada para superficies planas y homogéneas; para éstas son propuestas funciones de estado que reflejan las tensiones interfaciales del sistema sin tomar en cuenta la topografía de la superficie. Como se muestra en el trabajo presente, esta descripción puede ser extendida para superficies rugosas; por lo que nos enfocamos en el entendimiento de este fenómeno sobre dichas superficies.

Capítulo 2

Técnicas para la Medición del Ángulo de Contacto y Rugosidad de Superficies

2.1. Goniómetro

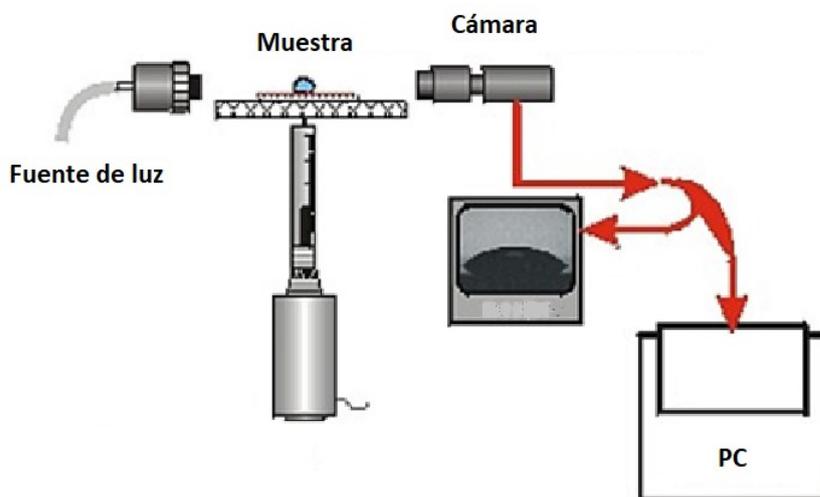


Figura 2.1: Esquema básico de un goniómetro.

La técnica más utilizada en la medición del ángulo de contacto es la medición directa del ángulo tangente en el punto triple de intersección de las tres fases: sólido, líquido y gas; conocido como método de gota sésil, el cual se basa fundamentalmente en la toma de fotografías de alta resolución del perfil de una gota sobre una superficie.

El primer goniómetro de ángulo de contacto comercial, fue diseñado por W. A. Zisman, fabricado por la empresa Ramé-hart en la década de 1960 [11]. Este equipo consiste en una base

horizontal para colocar la muestra sólida o líquida, una micropipeta, una fuente de iluminación y una cámara con tubo adaptador telescópico (figura 2.2).

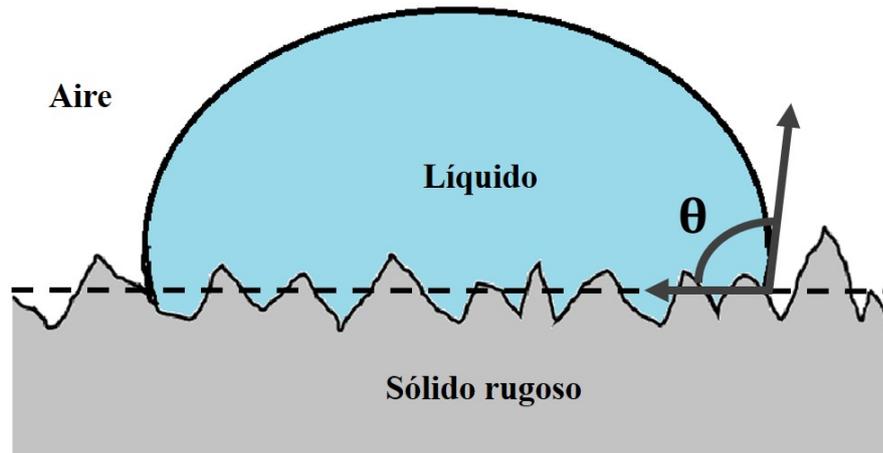


Figura 2.2: Representación esquemática de la medición del ángulo de contacto en una gota sésil.

La medición del ángulo de contacto por este método implica un ángulo de contacto aparente debido a que las cámaras convencionales no tienen la resolución suficiente como para distinguir la rugosidad de las superficies que pueden ser de pocos nanómetros hasta decenas de micrómetros. Aquí son tomadas fotografías y evaluadas mediante el software DROPimage Advanced. Diversos softwares han sido implementados para medir el ángulo de contacto, los basados en la forma axisimétrica de las gotas son los más abundantes, ADSA-P¹, ADSA-NA², ADSA-D³, etc., y recientemente el LB-ADSA⁴ [11, 22]

2.2. Burbuja Cautiva

Esta técnica fue introducida por Taggart et al. [15] y ahora es conocido ampliamente como *método de burbuja cautiva*. Para esto, además del goniómetro, se requiere una celda para contención del líquido seleccionado, y un dispensador con una jeringa curva (figura 2.3). En esta técnica en lugar de formar una gota sésil sobre la superficie sólida, una burbuja de aire es inyectada bajo la superficie, que es inmersa en un líquido de prueba (figura 2.4). Este método tiene la ventaja de asegurar un ambiente controlado, aunque necesariamente requiere mucho más líquido que el método de gota sésil [11].

¹Axisymmetric Drop Shape Analysis - Profile

²Axisymmetric Drop Shape Analysis - No Apex

³Axisymmetric Drop Shape Analysis - Diameter

⁴Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis

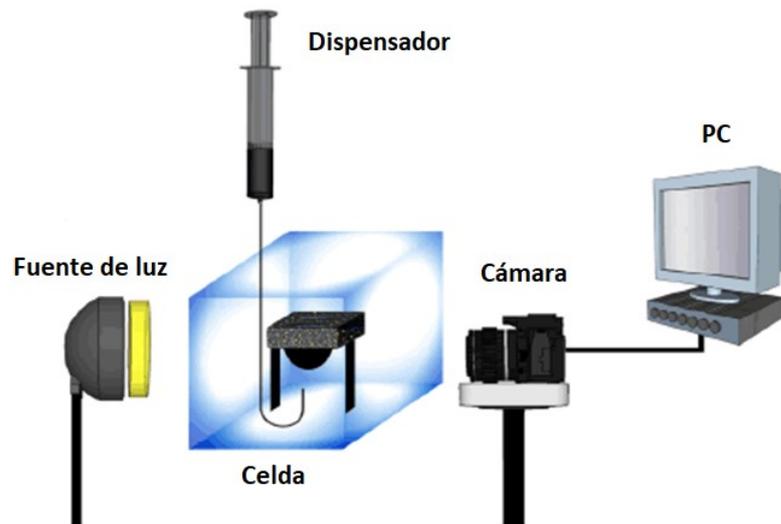


Figura 2.3: Esquema de la técnica de la burbuja cautiva.

Una característica importante en esta técnica es el utilizar superficies sólidas insolubles en el líquido de inmersión seleccionado. De igual forma que en gotas sésiles, el ángulo de contacto es evaluado mediante software basado en gotas axisimétricas. Normalmente es reportado el ángulo de contacto externo a la burbuja, aunque esto no siempre es así. Para fines comparativos, el ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie plana, debe ser idéntico al de una burbuja bajo la misma superficie inmersa en agua.

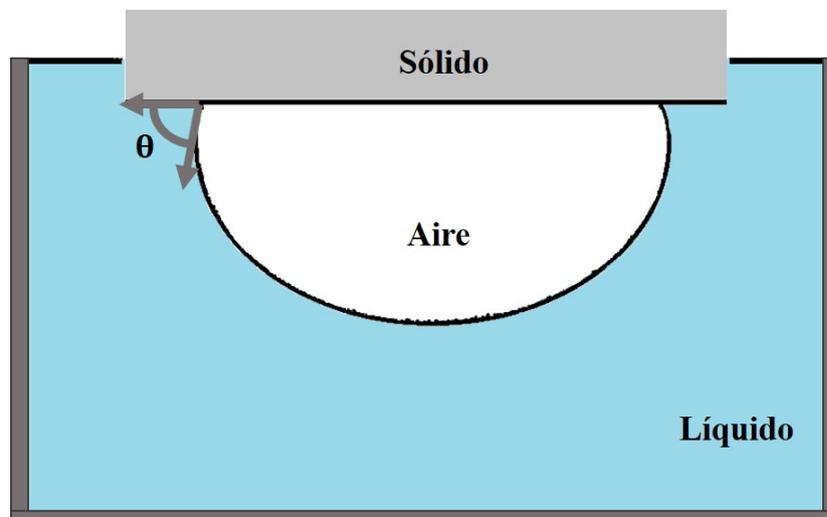


Figura 2.4: Esquema de la medición del ángulo de contacto usando el método de la burbuja cautiva.

2.3. Análisis de Gotas Axisimétricas

Las tensiones interfaciales y el ángulo de contacto son consecuencia de interacciones moleculares y fuerzas intermoleculares, así como el efecto de la presencia de rugosidades en las superficies. Uno de los principales retos en la física es comprender cómo estas interacciones afectan el comportamiento de los líquidos con los cuales se ponen en contacto las superficies de los materiales. La ecuación fundamental de capilaridad relaciona gradientes de presión a través de una superficie a su curvatura [22]. Esta ecuación fue dada en 1805 por Young y Laplace

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.1)$$

donde R_1 y R_2 son los radios de curvatura principales en cualquier punto de la gota, γ es la tensión superficial y ΔP es la diferencia de presión en la superficie.

El ángulo de contacto aparente es un fenómeno muy local, y su medición directa depende de diversos factores, principalmente de la resolución del sistema de adquisición de imágenes.

Debido a su simplicidad, el goniómetro ha sido utilizado ampliamente en la medición de ángulos de contacto, donde se toman fotografías y se analizan mediante diversas aproximaciones, tales como ajustes polinomiales, aproximación snake, aproximación esférica, y las más utilizadas aproximaciones de la forma de gota axisimétrica (ADSA-P, ADSA-D, ADSA-NA, LB-ADSA etc.) [22]. En este trabajo utilizamos la aproximación LB-ADSA, una solución de perturbación pequeña en el contorno de una gota sésil basada en la ecuación de Young-Laplace. Al igual que el método ADSA, un perfil teórico obtenido de la solución de perturbación se ajusta al contorno de la gota. A diferencia de ADSA, en LB-ADSA el perfil teórico no se ajusta a un contorno de caída discretizado, sino que se optimiza en función de un enfoque de energía. Este enfoque ha demostrado su potencial para analizar imágenes ruidosas y/o de bajo contraste.

2.3.1. Análisis de Gotas con Forma Axisimétricas (ADSA)

Muchas veces el suponer que la gravedad es despreciable y suponer que las gotas son esféricas es demasiado insensato [22, 23]. El método de la gota sésil se emplea si es la gravedad la que domina por sobre las otras fuerzas que puedan ocasionar que la gota se deforme. Bajo estas condiciones y sobre un sustrato horizontal y homogéneo, la gota del líquidos puede considerarse axisimétrica. Si no existen otras fuerzas además de la gravedad, o estas son despreciables, la diferencia de presión varía linealmente con la altura de acuerdo a

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta \rho gh, \quad (2.2)$$

donde ΔP_0 es el gradiente de presión con respecto al plano, h es la altura respecto al plano, $\Delta \rho$ representa la diferencia en las densidades de las fases que conforman el sistema, y g es la aceleración de la gravedad.

Para gotas con simetría en un eje (axisimétrica) los dos radios de curvatura son iguales en los vértices de la gota. Si colocamos el plano de referencia en estos puntos, se obtiene la ecuación 2.3, donde b es el radio de curvatura en el vértice.

$$\Delta P_0 = \frac{2\gamma}{b}. \quad (2.3)$$

En tal caso, el perfil de una gota sésil axisimétrica da la conocida ecuación diferencial de segundo orden sin solución analítica de Young-Laplace

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho gh + \frac{2\gamma}{b}. \quad (2.4)$$

Esta ecuación vio su primera solución numérica en 1883 por Bashforh y Adams [22, 24]. Ellos tabularon las soluciones a la ecuación 2.4 para diferentes números de Bond $\beta = \Delta \rho gb^2 / \gamma = cb^2$, que representa la desviación del perfil de una gota de la forma esférica.

2.3.2. Detección del Contorno de la Gota

Energía de Imagen Unificada

La detección del contorno de la gota está basada en regiones y gradientes unificados de energía [22, 23]. Esta combinación permite incrementar la precisión y un gran radio de convergencia. La energía de imagen basada en gradientes esta dada por

$$E_C = \oint_C k \cdot (\nabla f(r) \times dr), \quad (2.5)$$

donde C denota la frontera de la gota, k es un vector unitario ortogonal al plano de la imagen y $\nabla f(r)$ es el gradiente de la imagen f en el punto r de la curva C . Usando el teorema de Green [25], la ecuación 2.5 puede ser expresada como una integral de superficie, donde $\nabla \cdot$ es el

operador divergencia

$$E_C = \int \int_S \underbrace{\nabla \cdot \nabla f(s)}_{T_e(f)} dr. \quad (2.6)$$

La región de energía esta dada por

$$E_{\text{región}} = \int \int_S T_r(f) ds, \quad (2.7)$$

donde es requerida la distribución de intensidad de pixel $T_r(f)$. Si para realizar estas mediciones en gotas sésiles se consideran las mismas condiciones de iluminación estándar, esta distribución puede determinarse una sola vez [22]. Una vez expresado el gradiente de energía como una integral de superficie, la energía de la imagen unificada se obtiene de acuerdo a

$$E_{\text{imagen}} = \int \int_S f_u(S) ds, \quad (2.8)$$

con $f_u = m_e T_e(f) + (1 - m_e) T_r(f)$, donde $0 \leq m_e \leq 1$ es el peso del término gradiente en la energía de imagen y puede ser ajustada basada en la aplicación y las propiedades de la imagen. Aplicando el teorema de Green nuevamente, esta energía unificada es reescrita como una integral de contorno

$$E_{\text{imagen}} = \oint_C f_u^y(x, y) dx = - \oint_C f_u^x(x, y) dy, \quad (2.9)$$

donde

$$f_u^y(x, y) = - \int_{-\infty}^x f_u(x, \tau) d\tau \quad (2.10)$$

$$f_u^x(x, y) = - \int_{-\infty}^y f_u(\tau, y) d\tau. \quad (2.11)$$

Perturbación de Primer Orden

Dada la naturaleza discreta de las gotas, ésta puede influir en las mediciones del ángulo de contacto y en la determinación de las tensiones interfaciales. Para minimizar el efecto de esta discretización, este plugin realiza una interpolación B-spline (línea polinómica suave básica) cúbica.

Se propone una solución aproximada a la ecuación 2.4 usando la teoría de perturbación de primer orden.

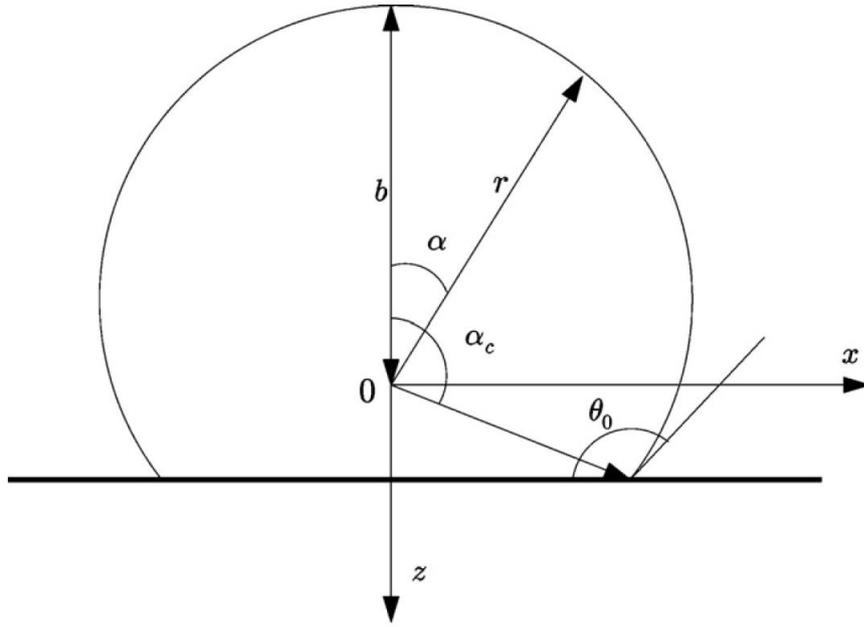


Figura 2.5: Sistema de coordenadas para una gota axisimétrica sobre una superficie sólida horizontal. Reimpreso con permiso de Elsevier, Copyright © 2010.

Para una gota axisimétrica, podemos definir un sistema de coordenadas, el cual está representado en la figura 2.5. Los ejes de la gota pueden ser expresados como

$$x = r(\alpha) \sin(\alpha), \quad (2.12)$$

$$z = -r(\alpha) \cos(\alpha). \quad (2.13)$$

Asumiendo simetría axial $r(-\alpha) = r(\alpha)$ los radios de curvatura de la ecuación 2.4 pueden ser reescritos en esta nueva parametrización como

$$\frac{1}{R_1} = \frac{r^2 + 2r'^2 - r''}{(r'^2 + r^2)^{3/2}}, \quad (2.14)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1 - (r'/r \tan \alpha)}{(r'^2 + r^2)^{1/2}} \quad \forall z' \geq 0. \quad (2.15)$$

La ecuación 2.15 supone que el centro de curvatura de la superficie de la gota en el plano normal de ambas secciones, tanto la superficie y meridiano, está situado en el eje de revolución de la gota. En esta parametrización, la ecuación 2.4 se transforma en

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2r^2 + 3r'^2 - r'' - (1/\tan \alpha)((r')^3/r + r'r)}{(r'^2 + r^2)^{3/2}} = c(b - r \cos \alpha) + \frac{2}{b}, \quad (2.16)$$

donde $b = b + z = b - r \cos \alpha$.

Asumiendo que la desviación del perfil de la gota se desvía solo un poco, una pequeña perturbación a esto sería

$$r = b(1 + \varepsilon p(\alpha)), \quad (2.17)$$

donde $\varepsilon \ll 1$ y $p(\alpha)$ tiene la regularidad necesaria, tal que $|p(\alpha)| < 1$, $|p'(\alpha)| < 1$ y $|p''(\alpha)| < 1$. Introduciendo la primera y segunda derivada de r respecto a α en 2.16, obtenemos

$$2(1 + \varepsilon p)^2 + 3(\varepsilon p')^2 - (1 + \varepsilon p)\varepsilon'' - \frac{1}{\tan \alpha} \left(\frac{(\varepsilon p')^3}{1 + \varepsilon p} + (1 + \varepsilon p)\varepsilon p' \right) - (cb^2(1 - \cos \alpha(1 + \varepsilon p) + 2)((\varepsilon p')^2 + (1 + \varepsilon p)^2)^{3/2} = 0,$$

aquí, el término ε^2 es despreciable, por lo cuál nos queda una ecuación diferencial de segundo orden

$$-\varepsilon''(\alpha) - \varepsilon \frac{p'(\alpha)}{\tan \alpha} + (-2 + cb^2(-3 + 4 \cos \alpha))\varepsilon p(\alpha) + cb^2(\cos \alpha - 1) = 0. \quad (2.18)$$

En general esta ecuación es válida para gotas pequeñas, de diámetros del orden de milímetros, por lo que asumimos que $cb^2 \ll 1$. Reescribimos con $C = cb^2/\varepsilon$ y queda una ecuación diferencial no homogénea de segundo orden con coeficientes no constantes

$$p''(\alpha) \sin \alpha + p'(\alpha) \cos \alpha + 2p(\alpha) \sin \alpha - C(\cos \alpha - 1) \sin \alpha = 0. \quad (2.19)$$

Ahora solucionamos la ecuación 2.19, consideramos la condición de frontera $p(0) = 0$, puede ser resuelta de forma analítica definiendo $p(\alpha) = f(\alpha) \cos \alpha$, luego de realizar el álgebra y sustituyendo, la solución de pequeña perturbación de primer orden queda como

$$r(\alpha) = b(1 + \varepsilon p(\alpha)) = b + \frac{cb^3}{3} \left[\cos \alpha \left(-\ln |1 + \cos \alpha| + \ln 2 + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (2.20)$$

Este software (LB-ADSA), implementado en Java y además del dominio público⁵, es computacionalmente mucho más eficiente que una solución obtenida de la integración numérica (ADSA, ADSA-P, ADSA-NA, ADSA-D, etc.) [22, 23].

⁵Puede descargarse en <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/>

2.4. Medición de Ángulo de Contacto

Para las mediciones de ángulo de contacto de gotas sésiles, se utilizó un goniómetro Raméhart (figura 2.6) (Laboratorio Nacional de Ingeniería de la Materia Fuera de Equilibrio, IF UASLP), además, fue utilizado un goniómetro DIGIDROP Digitizer of Droplets (Laboratorio de Ciencias Básicas, Fac. de Estomatología UASLP) para los experimentos iniciales. Para esta evaluación se utilizó agua desionizada principalmente, estudios finales para comprobar con otros líquidos fueron realizados con glicerol y monoetilenglicol, las propiedades de estos tres líquidos son mostradas en la tabla 2.1, y las componentes de su tensión superficial en la tabla 2.2. Fueron utilizados $5 \mu L$ en promedio para medición de estas gotas sésiles, a temperatura ambiente (aproximadamente $22^\circ C$).

Tabla 2.1: Propiedades de los líquidos usados en este trabajo.

Líquido ¹	Proveedor	% Pureza	Densidad (g/cm ³)	P. V. ² (Pa)	γ_w (mN/m)
Agua desionizada	MontRial	> 99.0	0.997	2320.0	72.70 ± 0.09
Mono-etilén-glicol	Golden-Bell	> 99.0	1.125	11.2	48.66 ± 0.06
Glicerol	Caledon	> 99.5	1.258	0.04	63.40 ± 0.10

¹ Estos líquidos fueron proporcionados por el LANIMFE, ²Presión de vapor a $20^\circ C$, Siboni et al., 2004 [26].

Tabla 2.2: Componentes de la energía libre superficial (en mN/m) de los líquidos usados en este trabajo.

Líquido ¹	γ	γ_l^{LW}	γ_l^+	γ_l^-	γ_l^{AB}
Agua desionizada	72.0	22.0	28.3	22.2	50.0
Mono-etilén-glicol	48.3	29.3	12.1	7.5	19.0
Glicerol	64.0	34.0	32.7	6.8	30.0

¹Kraus et al., 2017 [27].

Fueron tomadas imágenes de las gotas depositadas y evaluadas mediante DROPImage, además de esto, fueron evaluadas con el software ImageJ 1.51j8 (Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA, ImageJ es del dominio público, disponible en: <http://imagej.nih.gov.ij>) con el plug-in LB-ADSA (figura 2.7) y DropSnake [22,23]. El diámetro de las gotas oscila entre 1.5 y 2.8 mm, y la altura entre 0.8 y 1.8 mm aproximadamente.



Figura 2.6: Goniómetro ramé-hart (LANIMFE, IF UASLP).

También se evaluaron algunas de las superficies mediante el método de la burbuja cautiva para determinar cualitativamente la penetración del agua en las rugosidades presentes en las superficies, aquí se utilizó un volumen aproximado de $15 \mu L$ de agua. Así mismo se evaluó la histéresis del ángulo de contacto en algunas de las superficies preparadas con los tres líquidos mencionados en la tabla 2.1. La precisión de los equipos utilizados fue de $\pm 0.1^\circ$, y el de LB-ADSA de $\pm 0.02^\circ$.

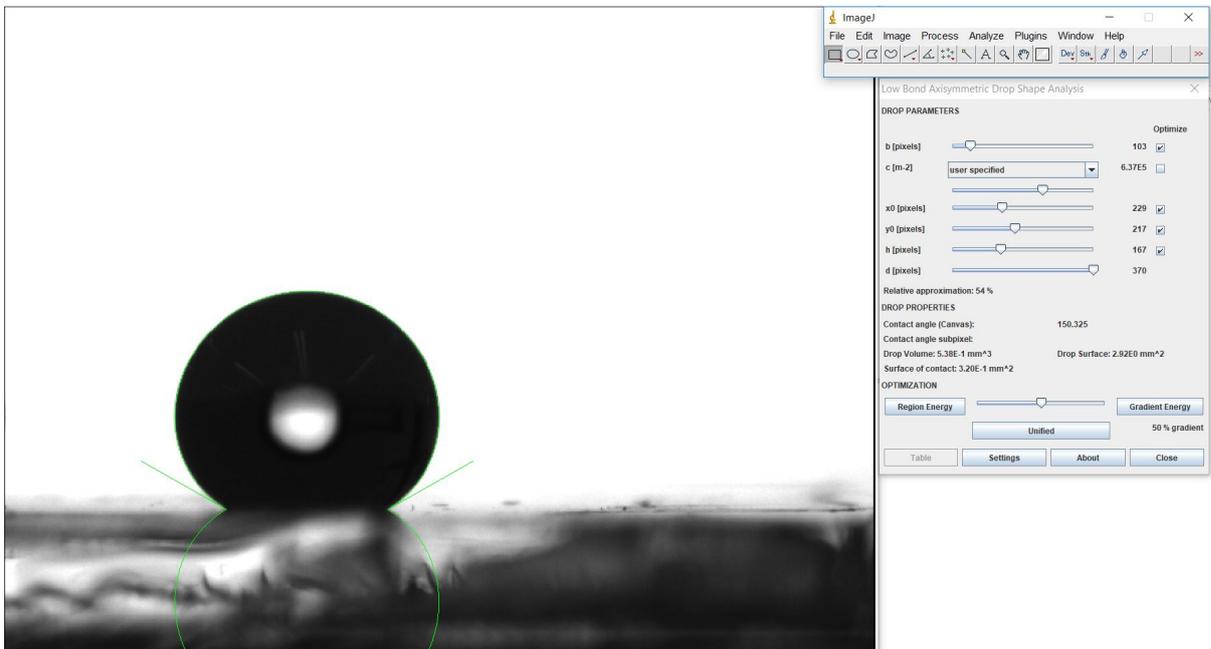


Figura 2.7: Medición del ángulo de contacto en ImageJ con LB-ADSA.

2.5. Microscopía de Fuerza Atómica

La técnica de microscopía de fuerza atómica nace con la invención del primer STM en 1981, un instrumento capaz de mapear superficies a nivel atómico, sus inventores: Gerd Binnig y Heinrich Rohrer de IBM Research en Zurich, mismos que obtuvieron el premio Nobel de Física en 1986 [28]. Este instrumento tenía una limitante, ya que solo podía obtener imágenes de superficies de materiales conductores [29]. Esta limitación fue superada con la subsecuente invención del primer AFM en 1986, sus creadores fueron Gerd Binnig, Calvin F. Quate y Christoph Gerber, como un gran logro de colaboración entre la Universidad de Stanford e IBM en California, EUA [28, 29].

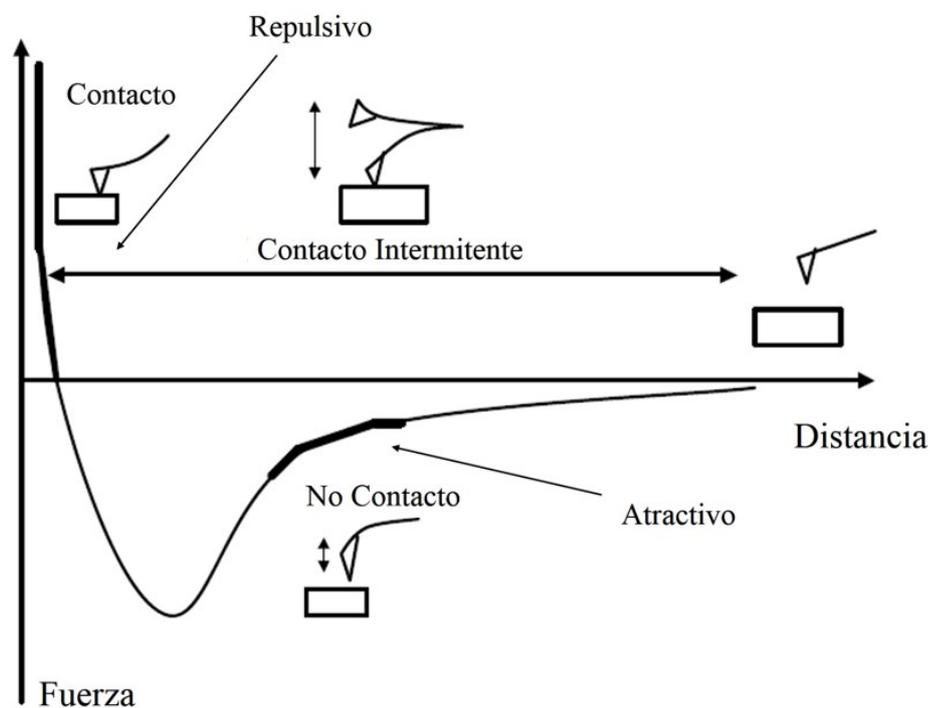


Figura 2.8: Interacción entre la punta del AFM y las muestras analizadas.

Esta técnica funciona básicamente controlando la fuerza entre la punta del equipo y la muestra analizada. Estas fuerzas principalmente son electrostáticas, que incluyen interacción de Coulomb, van der Waals y Lenard-Jones. Bajo este principio, existen dos regímenes de interacción, un régimen a larga distancia que sentirá atracción debido a la cercanía con la muestra, y otro régimen a cortas distancia que sentirá repulsión electrostática con la muestra [29–31]. Estos dos regímenes son conocidos como modos de *no contacto* y *contacto*, respectivamente. Un modo intermedio es conocido como modo *intermitente* o modo *tapping*.

2.5.1. Modo Intermitente

Este modo de medición, es utilizado principalmente debido a la baja interacción de la punta con la muestra, reduciendo con esto las fuerzas laterales en muestras suaves [29, 32]. En este régimen, la interacción pasa del régimen atractivo al régimen repulsivo, pasando por el régimen de fuerza cero (figura 2.9). Está basado principalmente en la modulación de la amplitud. En años recientes, se ha prestado atención especial a este modo de operación debido a la más alta calidad para cartografía de propiedades mecánicas cuantitativas en células vivas, así como imágenes moleculares y celulares de alta resolución, y también escaneos de alta velocidad para procesos biológicos dinámicos [29, 30, 32].

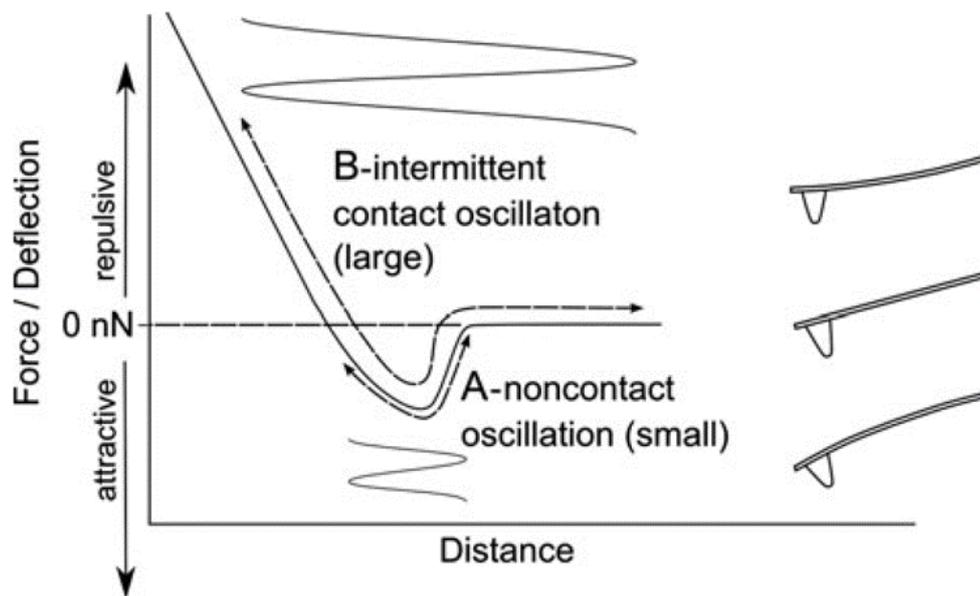


Figura 2.9: Regímenes de operación en modo oscilatorio. Reimpreso de Eaton and West [29], Copyright © 2010, Oxford University Press.

Algunas implicaciones importantes de este modo de medición son [29]:

1. La interacción punta-muestra es de muy poco tiempo, disminuyendo con esto la posibilidad de daño a la muestra y a la punta.
2. Debido al movimiento perpendicular de la punta con la muestra durante el escaneo, las fuerzas laterales son eliminadas casi por completo.
3. Es posible analizar muestras con capas líquidas sobre éstas, debido al movimiento perpendicular durante el escaneo.

2.6. Análisis Topográfico

Para el análisis de las superficies fabricadas, se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) de la marca Bruker, modelo Dimension Edge (figura 2.10). El modo de operación fue el intermitente (o tapping), por lo que fueron utilizadas puntas de Silicio (modelo OTESPA-R3) con cantiléver de geometría rectangular, altura de punta de entre 9 y 19 μm y un radio de entre 7 y 10 nm (figura 2.11).



Figura 2.10: Microscopio de fuerza atómica (AFM) Dimension Edge, Bruker ©.

Fueron escaneadas áreas de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, con una velocidad de $12 \mu\text{m}/\text{s}$ y una resolución de 256×256 X-Y. Las ganancias P I D fueron ajustadas según las características de las muestras, normalmente varían entre 0.3 y 1.0 dependiendo de la rugosidad de la superficie.

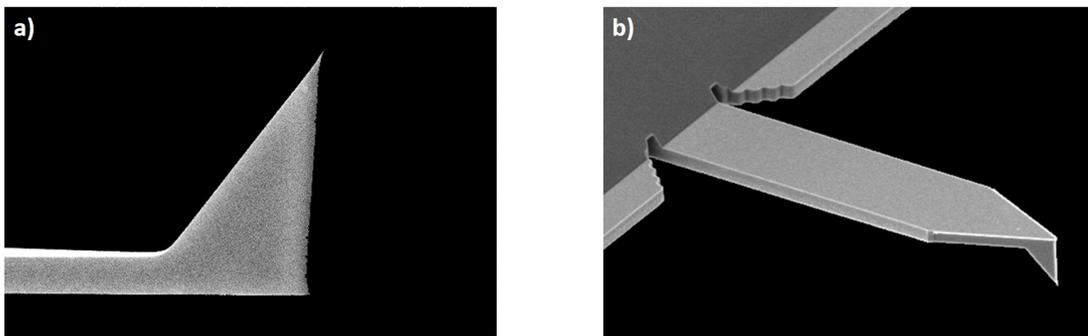


Figura 2.11: Micrográficas de la punta a) y cantiléver b) usados. Bruker ©.

La configuración de la medición se muestra en la figura 2.12, donde la muestra es aterrizada mediante un disco metálico y una punta sondea la muestra para formar una imagen óptica de la superficie.

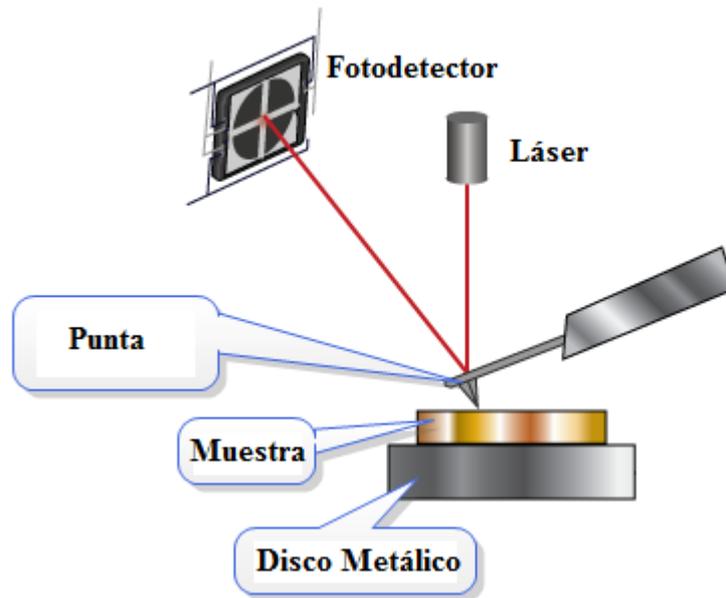


Figura 2.12: Esquema de la medición de las superficies sólidas. Básicamente un haz es deflecionado y captado por un fotodetector que procesa la señal y forma las imágenes topográficas.

Las imágenes obtenidas fueron analizadas mediante NanoScope Analysis 1.4 y WSxM 5.0, con el primero se analizaron parámetros de amplitud de rugosidad, así como el factor de área (r_a), y con el segundo se analizaron las áreas ocupadas por los poros, así como un análisis por inundado⁶.

⁶Flooding analysis

Capítulo 3

Metodología Experimental

3.1. Superficies de Poliestireno

3.1.1. Materiales

Los polímeros usados en este trabajo fueron poliestireno (PS, $M_w=192,000$ g/mol, Sigma Aldrich, CAS: 9003-53-6) y polibutylmetacrilato (PBMA, $M_w\sim 337,000$ g/mol, Sigma Aldrich, CAS: 9003-63-8). El solvente común utilizado fue tetrahidrofurano grado HPLC (THF, $M_w=72.11$ g/mol, Caledon), como solvente selectivo fue usado el ácido acético glacial (AA, $\geq 99\%$, $M_w=60.05$ g/mol, Sigma Aldrich). Las películas fueron fabricadas sobre sustratos de vidrio silanizado Superfrost Plus(+) de Electron Microscopy Science.

3.1.2. Procedimiento Experimental

Superficies rugosas fueron fabricadas usando la técnica de mezclas de polímeros inmiscibles, donde el poliestireno y el polibutylmetacrilato fueron disueltos en tetrahidrofurano (solvente común) al 5 wt%. El THF es un buen solvente para el PS y para el PBMA [33, 34]. De esta mezcla fueron depositados $10\mu L$ sobre sustratos de vidrio silanizado con carga positiva, usando una unidad de spin coating (figura 3.2) [35] por 5 minutos a temperatura ambiente a ~ 2500 rpm, durante este proceso el THF se evapora súbitamente (figura 3.1). Luego de esto, las muestras fueron sometidas a ataque químico con ácido acético glacial (puro) y dejando secar por 12 horas a temperatura ambiente, quedando finalmente una superficie rica en PS y libre de cualquiera de los solventes utilizados. El ácido acético es buen solvente para el PBMA, pero no solubiliza al PS, de esta forma se mantiene la fase rica en PS y la fase de PBMA es retirada casi en su totalidad [35, 36].

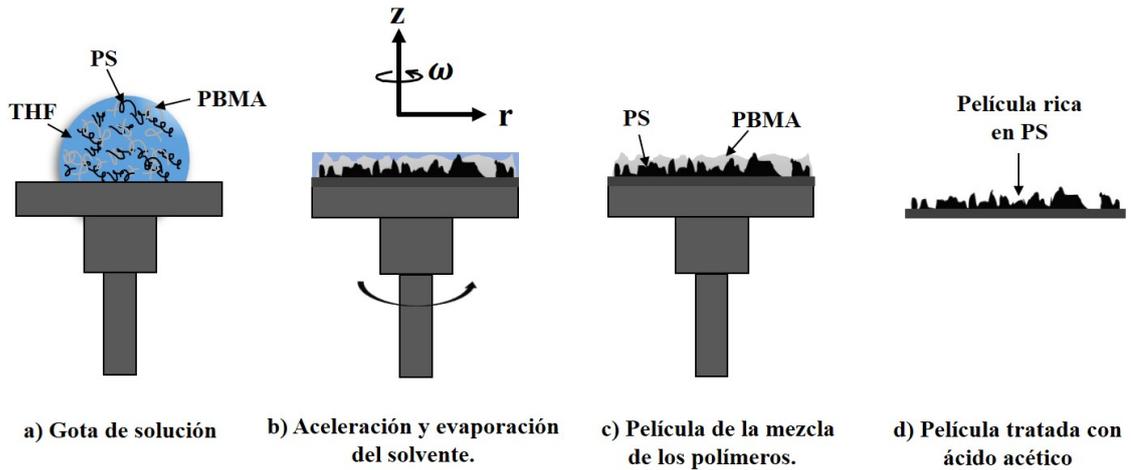


Figura 3.1: Representación esquemática de la formación de superficies de poliestireno. Inicialmente, una gota de la solución de PS/PBMA es depositada sobre un sustrato en el spin coating. Luego es retirado el PBMA usando ácido acético como solvente selectivo.

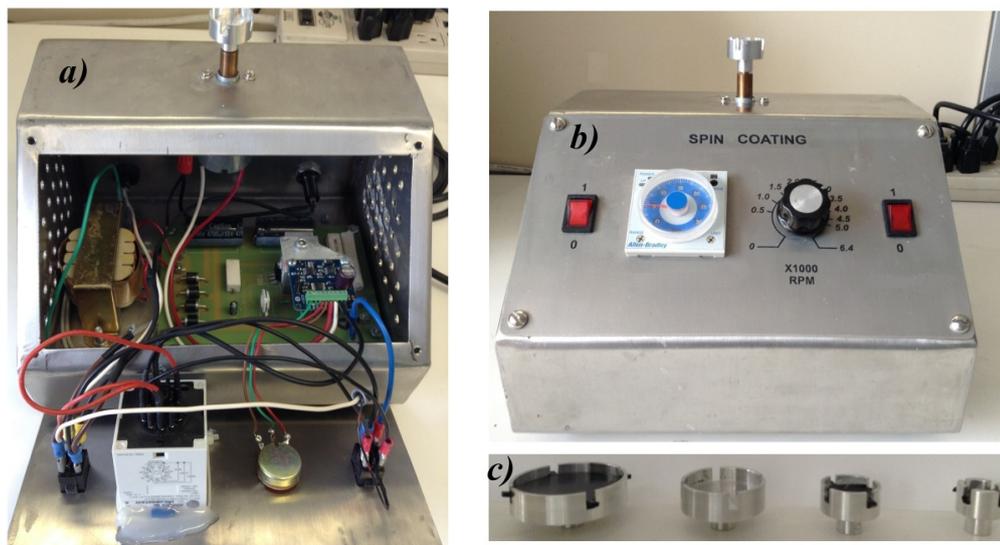


Figura 3.2: Unidad de spin coating [35] utilizada en la fabricación de las películas. Imágenes reimprimadas con permiso de John Wiley & Sons, Copyright © 2017.

En esta forma de fabricación, la fase morfológica de las películas se debe también a que no es preparada en equilibrio termodinámico, debido a la rápida evaporación del solvente [37].

La elección del PS y PBMA es en base principalmente a su moderada incompatibilidad [38]. Algunos remanentes del PBMA permanecen en la película, alrededor del 12% permanece según estudios de absorbancia FTIR [35].

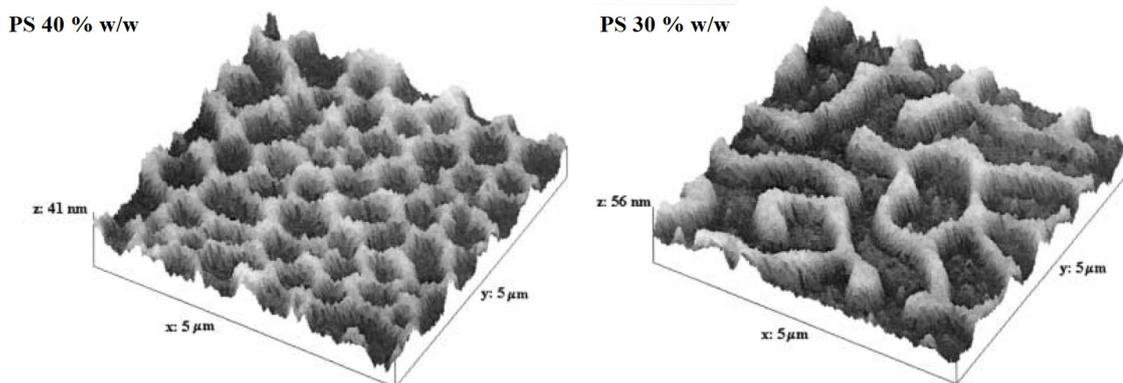


Figura 3.3: Superficies de PS/PBMA fabricadas por polimerización aniónica [39]. Reimpreso con permiso de Springer Nature, Copyright © 2000.

Además, se realizaron diversas muestras con diferentes relaciones soluto-solvente (de 0.5 a 10 % de soluto) y a diferentes tiempos de ataque químico (de 5 a 50 min), estas dos variantes fueron realizadas durante el Verano de la Ciencia 2017. Esta forma de variar la rugosidad con estos polímeros ha sido reportada por Afrossman et al. [39], algunas de sus muestras analizadas por AFM son mostradas en la figura 3.3. Además, diversos polímeros de aplicación industrial como polipropileno, polietileno, etc., pueden ser modificados superficialmente mediante procesos químicos sencillos para conferirle propiedades superhidrófobas [40].

Se ha reportado por Patiño-Herrera et al. [35] el uso de poliestireno reciclado, manteniéndose la propiedad hidrófoba del mismo; variaciones de velocidades en spin coating también pueden incrementar la rugosidad de las películas, así como el espesor, la figura 3.4 muestra algunas de estas películas fabricadas. Algunas de las propiedades del poliestireno son presentadas en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Propiedades del poliestireno.

Proveedor	% Pureza	Densidad (g/cm ³)	Polaridad	γ_{sv} (mN/m)
Sigma Aldrich	96 %	1.06	No Polar	34 ¹

Dann, 1970, by critical ST, © 2009 Diversified Enterprises [41].

El uso del poliestireno ofrece una alta manejabilidad para la fabricación de las películas y para su subsecuente modificación superficial. Este polímero es inerte al agua (insoluble), y por su ángulo de contacto ($90 \pm 3^\circ$) es considerado hidrófobo [42, 43].

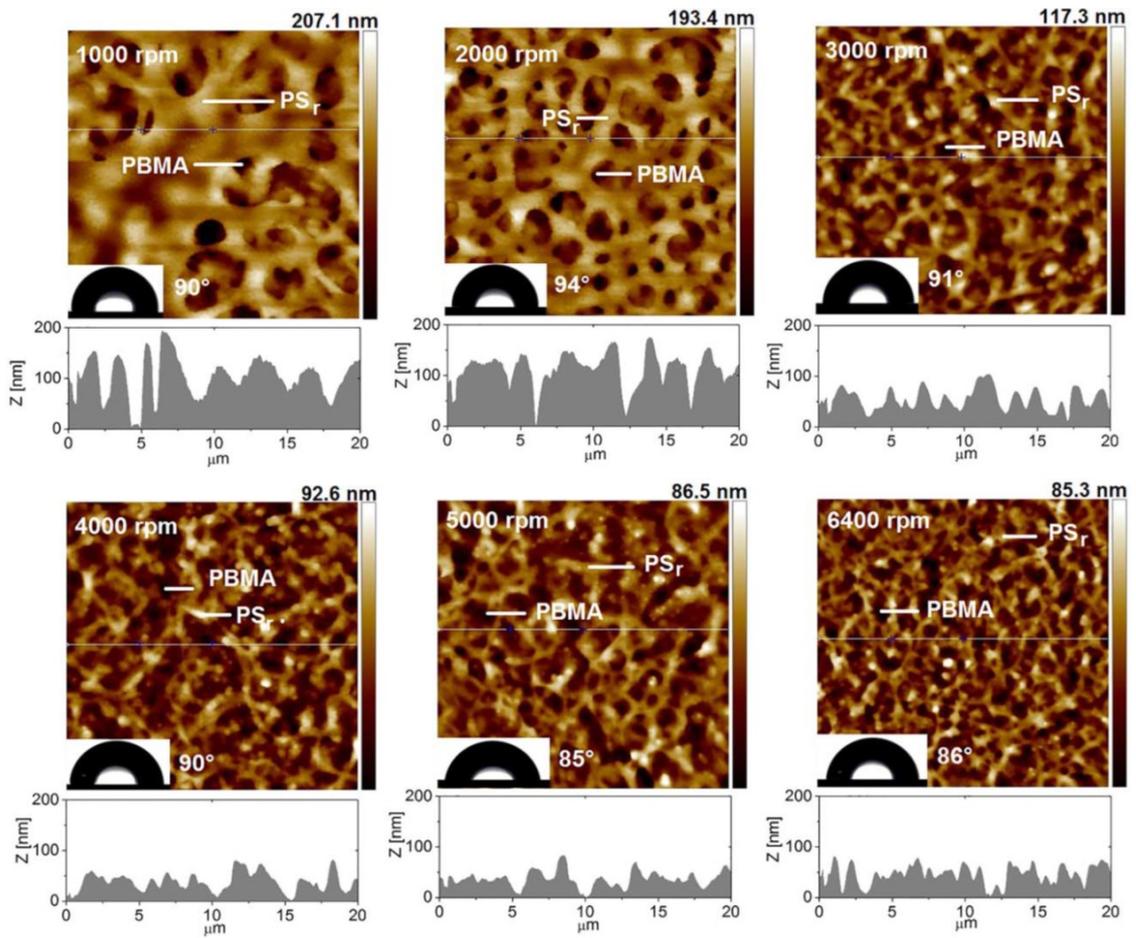


Figura 3.4: Imágenes AFM en 2D de películas de la mezcla de PS reciclado y PBMA con variación de las rpm utilizadas en el spin coating. Imagen reimpressa con permiso de John Wiley & Sons, Copyright © 2017.

Capítulo 4

Fenómeno de Mojado de Superficies

La física del mojado está relacionada con los fenómenos de interacción entre dos fases, una fluida (ya sea un líquido o un gas) y una superficie sólida [44]. Las propiedades de mojado de las superficies está directamente relacionado con sus propiedades físicas y químicas, por lo que la rugosidad presente en los sólidos y los enlaces químicos expuestos en sus superficie juegan un papel relevante en este fenómeno [45]. Un ejemplo claro del fenómeno de mojado es la autolimpieza de la hoja de loto, cuya estructura superficial la hace superhidrófoba (figura 4.1).



Figura 4.1: Gotas de agua sobre hojas de (izq.) frambuesa y (der.) loto.

4.1. Superficies Estructuradas

Las superficies, de materiales sólidos en particular poseen rugosidades a diferentes escalas (figura 4.2) [46, 47]. En esta frontera interfacial es donde ocurren diferentes fenómenos de interacción físicos y químicos entre sólidos y líquidos, sólidos y gases o entre sólidos y otros sólidos. En general, las superficies pueden ser clasificadas en superficies aleatorias (o estocásticas) y deterministas. Las deterministas son comúnmente fabricadas por un proceso mecanizado y su estudio

requiere métodos empíricos y analíticos. Sin embargo, en la naturaleza la mayor parte de las superficies son aleatorias y éstas pueden ser isotrópicas o anisotrópicas. En estas últimas se clasifican las Gaussianas y No-Gaussianas que implican en su estudio principalmente una descripción estadística. Existen tres principales formas de estudiar una superficie rugosa en 2D o 3D: la descripción estadística, fractal y jerárquica [48, 49].

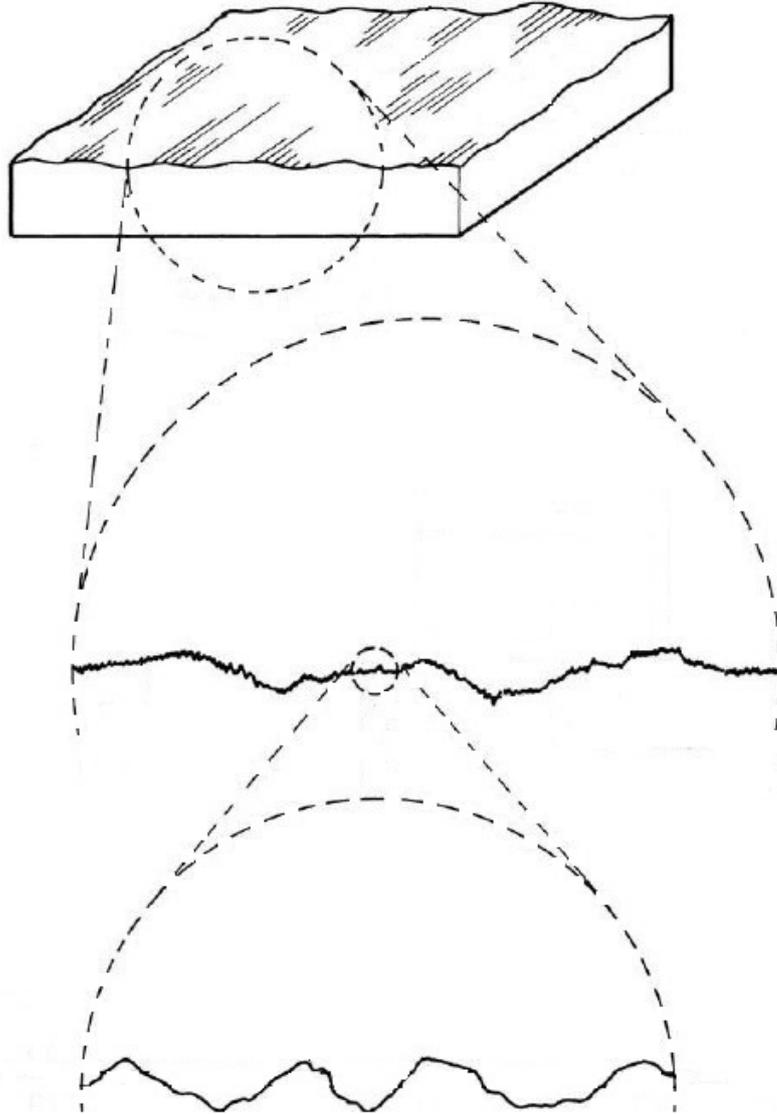


Figura 4.2: Representación esquemática de la textura de una superficie sólida (de Anonymous (1985), ANSI/ASME B46.1, ASME New York).

4.1.1. La Rugosidad en el Fenómeno de Mojado

El modelo de Wenzel es conocido por predecir el ángulo de contacto de líquidos sobre superficies rugosas. Este modelo presenta dos escenarios, si en la superficie plana $\theta < 90^\circ$, entonces θ en

una superficie rugosa tenderá a ser aún más pequeño que 90° , caso contrario si $\theta > 90^\circ$ en la superficie plana, entonces θ tenderá a hacerse más grande [17,50,51], aunque esto no siempre es cierto [37]. Evidencia del efecto de la rugosidad o heterogeneidad química de una superficie es la histéresis del ángulo de contacto (CAH, por sus siglas en inglés), el cual es la diferencia entre el ángulo de avance y retroceso, representado por dos valores estables. Dependiendo del tipo de superficie y el líquido con el que se pone en contacto, se pueden presentar dos casos: el primero es que el líquido rueda al inclinarse la superficie (baja adhesión), el segundo es que el líquido permanezca en la superficie incluso con una inclinación de 90° o más (alta adhesión) [52–55].

Desde los 1990s, biólogos y científicos del área de materiales comenzaron con el estudio de superficies superhidrófobas en la naturaleza. Un ejemplo claro en la naturaleza es la superhidrofobicidad y auto-limpieza de las hojas de loto, que consisten de estructuras jerárquicas que proveen la formación de bolsas de aire, dando lugar a una reducción del área de contacto con agua y una baja adhesión de la misma [2].

4.2. Mojabilidad, Tensión Superficial y Adhesión

4.2.1. Tensión Superficial

Sólidos, líquidos y gases pueden adoptar diferentes formas estables. En los sólidos, su conformación atómica y molecular les permite adoptar diferentes formas que pueden ser fácilmente manipuladas por el hombre, para los fluidos este fenómeno es un tanto diferente.

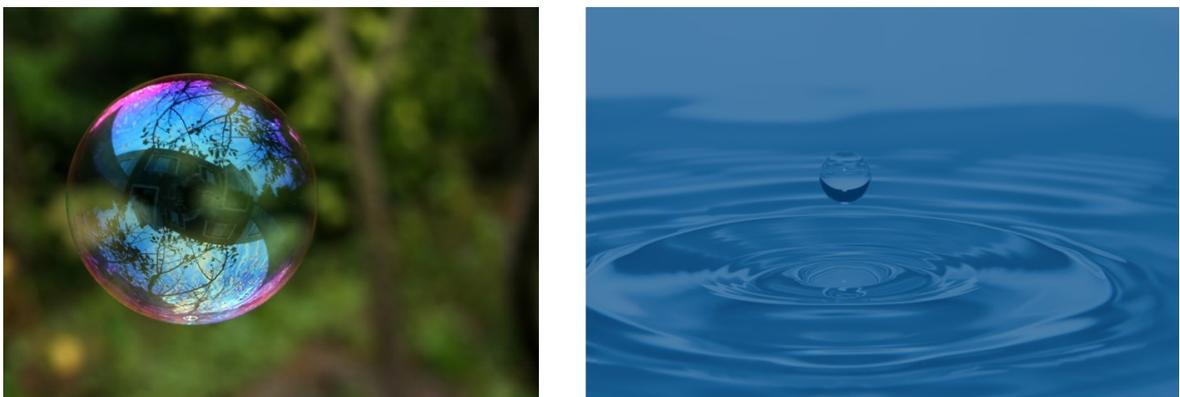


Figura 4.3: Las burbujas o gotas de diferentes líquidos tienden a formar esferas, siendo ésta la forma con la mínima energía.

4.2.2. Origen Físico

En los materiales, las moléculas se atraen unas a otras internamente, particularmente en los líquidos, específicamente una gota de líquido, su forma está determinada por la tensión superficial del mismo. En un líquido puro, cada molécula en el “bulto” se atrae por igual en todas direcciones por moléculas vecinas (figura 4.4), lo que resulta finalmente en una fuerza neta nula.

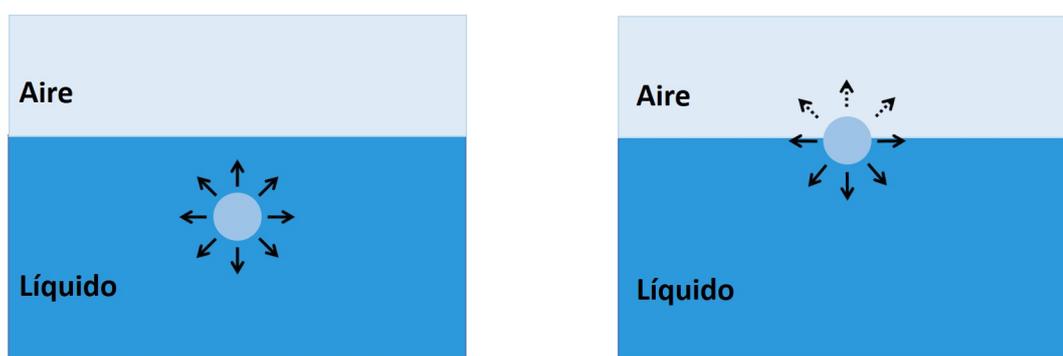


Figura 4.4: Esquema de la atracción entre moléculas en el “bulto” (der.) y en la superficie (izq.).

Sin embargo, las moléculas de la frontera entre el líquido y el aire, no tienen moléculas vecinas en todas direcciones, por lo que la fuerza neta resultante no está equilibrada. Resultado de esto, las moléculas de la superficie son empujadas hacia adentro por las moléculas del bulto (figura 4.5), de esta forma, el líquido se contrae a sí mismo sin necesidad de un agente externo, logrando así ocupar un volumen con la menor área superficial posible (figura 4.3) [11]. Microscópicamente, a esta fuerza o promedio de fuerzas intermoleculares para contraer la superficie se le conoce como **tensión superficial** [56].

En la práctica, además de las fuerzas intermoleculares, las fuerzas externas como la gravedad, la capilaridad, etc., deforman las gotas líquidas, por lo que el ángulo de contacto que posea la gota con la superficie dependerá de una combinación de la tensión superficial y las fuerzas externas involucradas.

Desde el punto de vista de la termodinámica, la tensión superficial es introducida como una relación de la energía libre de una superficie respecto a un cambio de área, aunque podríamos decir que físicamente es un exceso de energía libre debido a una anisotropía molecular cerca de la interfaz [56]

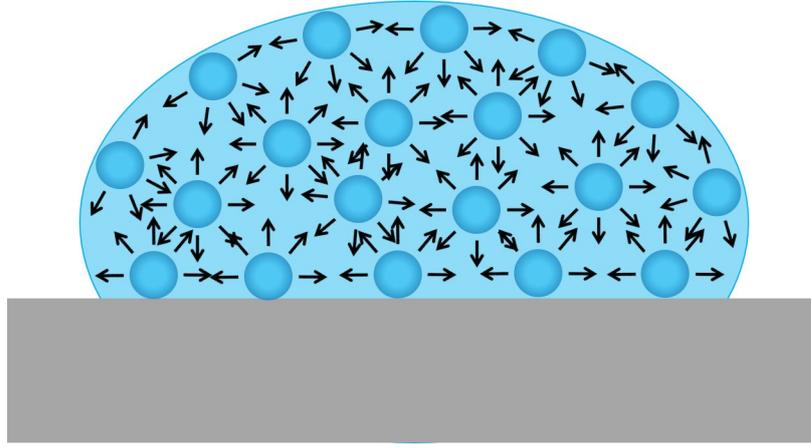


Figura 4.5: La tensión superficial es un balance de interacciones moleculares en la superficie.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n}, \quad (4.1)$$

donde G es la energía libre de Gibbs del sistema, que contiene n moléculas a temperatura T y presión P constantes¹. Dicho de otra forma, la tensión superficial es la energía necesaria para incrementar el área superficial una unidad de área, sus unidades en el SI son el Newton por metro o en Joules por metro cuadrado.

$$\gamma = \left[\frac{\text{N}}{\text{m}} \right] = \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right].$$

Típicamente los valores de la tensión superficial son del orden de [56]

$$\gamma \sim \frac{\varepsilon}{\sigma^2},$$

donde ε es un valor de la energía de enlace molecular y σ es el diámetro molecular típico. Para líquidos de energías de enlace grandes donde las fuerzas de interacción son de van der Waals, la tensión es de $\gamma_{lv} \sim 0.02$ N/m aproximadamente, e incluso de hasta 0.5 N/m para el mercurio. En líquidos como el agua, los enlaces son menos fuertes, por lo que la tensión es $\gamma_{lv} \sim 0.072$ N/m [56], lo cual indica que estas fuerzas interfaciales son de corto alcance.

¹Dedución termodinámica de γ en el apéndice

4.2.3. La Interfaz Sólido-Líquido

El mojado de una superficie ocurre dadas las interacciones en la frontera que delimita al sólido y al líquido. El grado de mojabilidad es determinado por el balance entre las fuerzas adhesivas y cohesivas entre dos medios en contacto [57]. Las primeras son aquellas que hacen que un líquido se extienda sobre una superficie; las segundas son aquellas responsables de que una gota de líquido tienda a formar una esfera y evite con esto el contacto con la superficie. Es decir, las fuerzas adhesivas se dan entre dos medios diferentes y las cohesivas entre medios iguales. El balance de energía entre las tensiones interfaciales líquido-aire, líquido-sólido y sólido-aire determina la adhesión de la superficie, además de su relación con el ángulo de contacto. Para un sistema con un sólo elemento, en este caso un sólido, el trabajo necesario para separar este elemento en dos partes es

$$W_c = 2\gamma_{sv}, \quad (4.2)$$

la cual es representada en la parte izquierda de la figura 4.6, a este trabajo se le conoce como “trabajo de cohesión”.

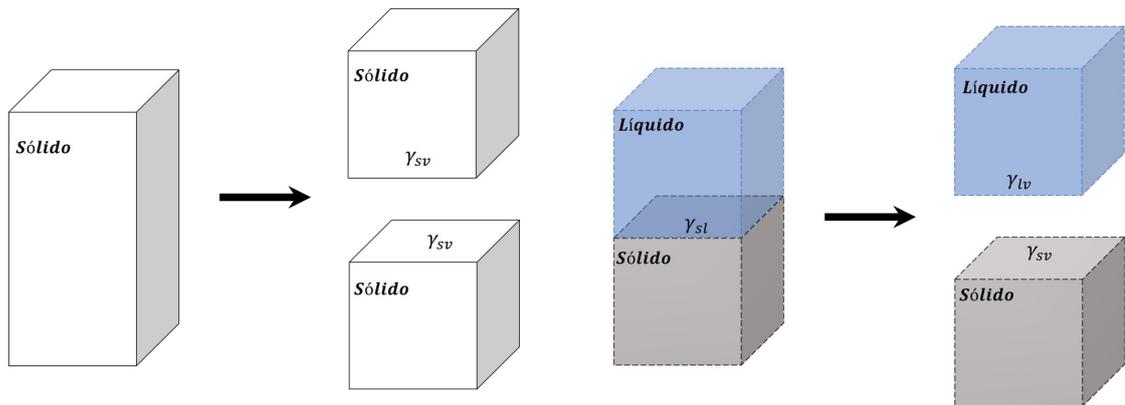


Figura 4.6: Ilustración esquemática del trabajo para separar un sistema sólido-sólido y un sistema sólido-líquido. A la izquierda el trabajo de cohesión en una misma fase, a la derecha entre dos fases, una sólida y una líquida.

Para el sistema sólido-líquido (puros), el trabajo para separar estas dos fases es llamado “trabajo de adhesión”, representado en la figura 4.6. Este trabajo definido por Dupré en 1869 [58] es dado por

$$W_{ad} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}. \quad (4.3)$$

Cuando una gota de líquido se pone en contacto con una superficie sólida, se genera una tensión entre estos dos medios, la tensión interfacial γ_{sl} (figura 4.7), dependiendo de la magnitud de esta interacción, la gota adoptará un ángulo de contacto con la superficie.

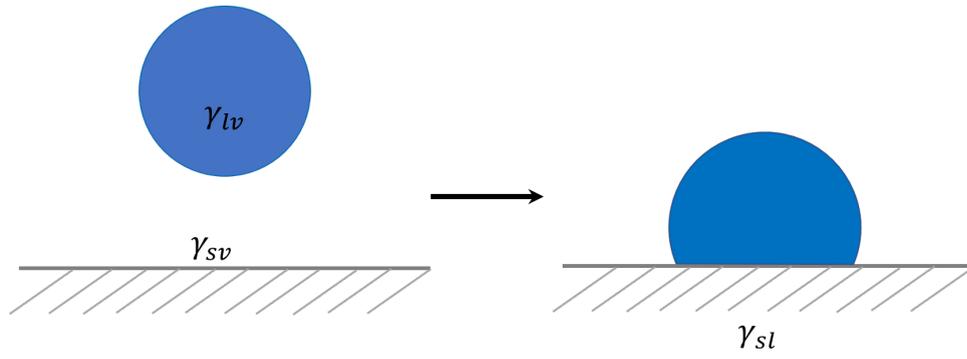


Figura 4.7: Representación de la adhesión de una gota de líquido a un sustrato sólido.

En el mojado existen dos casos especiales, cuando el trabajo de adhesión es igual o mayor al trabajo de cohesión, es decir $W_c \geq W_{ad}$ ocurre el mojado completo o mojado espontáneo, es decir, $\theta = 0^\circ$; y cuando $W_c = 2W_{ad}$ es cuando $\theta = 90^\circ$ y la gota forma un casquete esférico sobre la superficie del sustrato [16].

4.2.4. Relación de Young-Dupré

Cuando las ecuaciones 1.1 y 4.3 se combinan, obtenemos la conocida relación de Young-Dupré [58, 59]

$$W_{ad} = \gamma_{lv}(\cos \theta + 1), \quad (4.4)$$

o también escrita como

$$\cos \theta = \frac{W_{ad}}{\gamma_{lv}} - 1, \quad (4.5)$$

la cual se refiere al trabajo requerido para separar una gota líquida de la superficie sólida.

Para superficies superhidrófobas, $\theta = \pi$, y el $\cos \theta = -1$, con lo que se deduce que $W_{ad} = 0$, es decir, no se requiere trabajo para separar un líquido de un sólido superhidrófobo. Concretamente, la gota del líquido tendera a rodar libremente sobre la superficie [60]. Para el sistema sólido-líquido, W_{ad} es escrito como W_{sl} .

4.2.5. Histéresis

Para superficies ideales, es decir, superficies planas y químicamente homogéneas, el ángulo de contacto reflejará las tensiones interfaciales involucradas en el sistema sólido-líquido. Estas propiedades termodinámicas implican un único valor del ángulo de contacto, sin embargo, en la práctica se presentan dos facetas, un ángulo de avance (θ_{AV}) y un ángulo de retroceso (θ_{RET}) los cuales no son idénticos (figura 4.8), a la diferencia entre ellos se le denomina *histéresis*² [21], esto es debido a que en superficies que presenten cierto tipo de rugosidad o heterogeneidad química, inevitablemente se verá reflejada sobre la medición. Si es debido a la rugosidad de las superficies, la ecuación de Young pierde estrictamente sentido en estas mediciones, dado que los ángulos tienden a incrementar con respecto a las superficies ideales [42, 61].

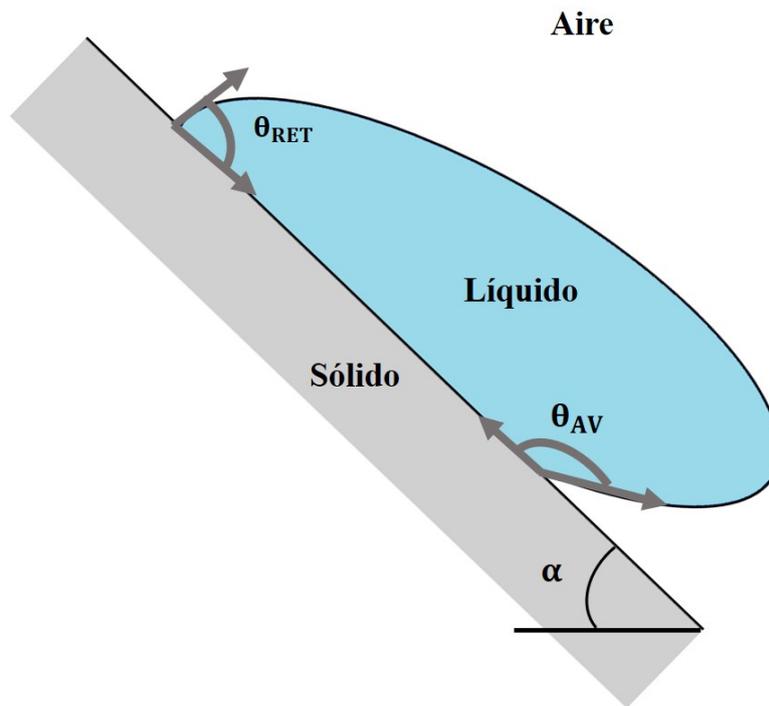


Figura 4.8: Representación esquemática de la histéresis del ángulo de contacto. Al inclinarse la superficie se pueden apreciar dos diferentes ángulos, θ_{AV} y θ_{RET} .

²Histéresis del ángulo de contacto

4.2.6. El Mojado en la Naturaleza

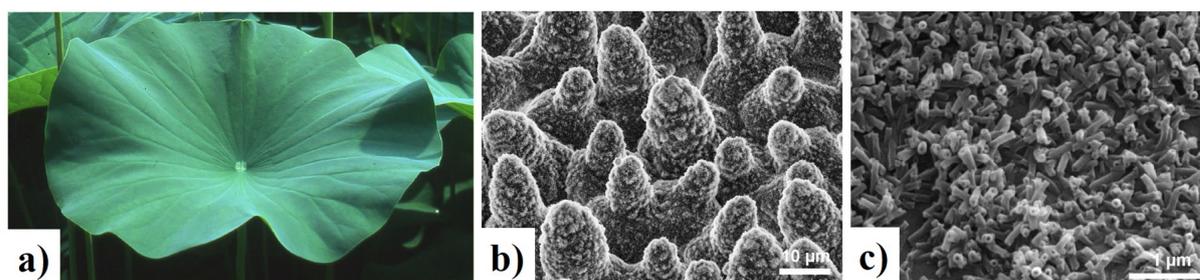


Figura 4.9: a) Hoja de loto, la cual presenta una alta repulsión al agua en la parte superior, b) micrografías SEM de la parte superior de la hoja, ésta exhibe una estructura jerárquica que consisten en “papilas” y sobre éstas “túbulos”, c) un acercamiento a estos “túbulos”. Reimpreso de Ensikat et al. [62], Copyright © 2011, License Belstein-Institut, Open Access.

Dos efectos conocidos en el fenómeno de mojado y adhesión son el “*efecto loto*” y el “*efecto pétalo de rosa*”. El concepto “loto” es introducido en 1992 [63, 64], desde entonces las hojas de loto se convirtieron en un arquetipo para la superhidrofobicidad y las propiedades de autolimpieza en las plantas, así mismo se convirtió en un modelo para tecnologías con propiedades similares.

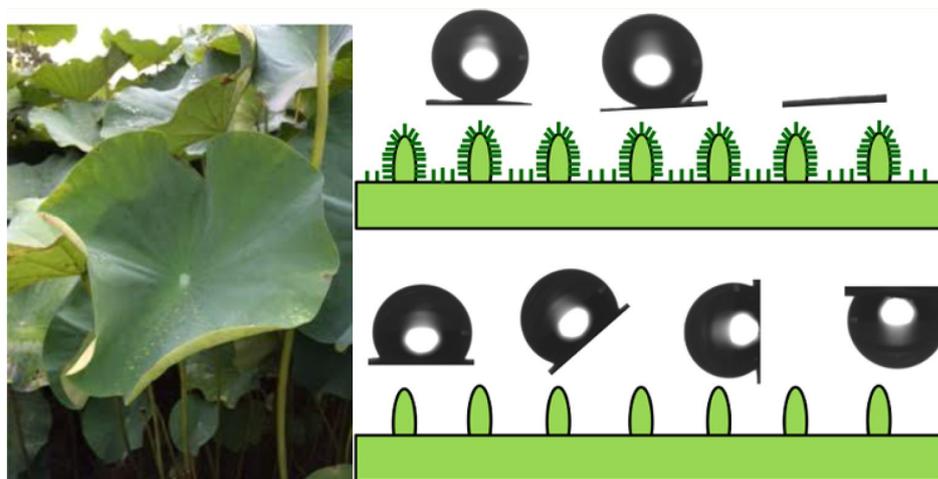


Figura 4.10: Estructuras jerárquicas en la hoja de loto le confieren propiedades superhidrófobas y de autolimpieza. Reimpreso de Yamamoto, M. et al. [65], Copyright © 2015, American Chemical Society.

El loto o *Nelumbo nucifera* es una planta acuática con hojas de hasta 30 cm de diámetro con alta repelencia al agua, sus estomas están en la parte superior de la epidermis, ésta consiste de estructuras tipo “papilas” y sobre éstas crecen pequeños “túbulos” (figura 4.9), esta estructura jerárquica es la base de su propiedad superhidrófoba [62] que la lleva a tener ángulos de contacto

de hasta $164 \pm 3^\circ$ (figura 4.10). En este efecto, la gota del agua posee una muy baja adhesión con la superficie ($W_{sl} \sim 0$) por lo que tiende a rodar sobre ella [66].

Otra superficie con estructura jerárquica que también presenta superhidrofobicidad de forma natural es la del pétalo de rosa (figura 4.11) [52], específicamente ha sido estudiado en dos tipos: 1) Rosa Hybrid Tea cv. Bairage y 2) Rosa Hybrid Tea cv. Showtime [53].



Figura 4.11: Efecto pétalo de rosa sobre superficies de grafeno. Reimpreso con permiso de Elsevier, Copyright © 2017.

La superficie de la Rosa cv. Bairage presenta una gran densidad de picos y “baches”, la de la Rosa cv. Showtime presenta una densidad de picos mucho mayor que Bairage, la medición del ángulo de contacto e histéresis indica que la penetración del agua en estos micro-baches es más probable en Bairage que en Showtime, aunque simultáneamente presentan ángulos estáticos superhidrófobos (152° y 167° , respectivamente [54]) Rosa cv. Bairage presenta una alta adhesión y una alta histéresis, además, la gota permanece pegada a la superficie aún después de 180° de inclinación (figura 4.12), mientras que en la Rosa cv. Showtime la gota fácilmente rueda por su superficie a un ángulo de inclinación de 6° debido a su baja adhesión [53, 54].

Estas micro o nanoestructuras pueden presentar diferentes regímenes de mojado, Wenzel o Cassie-Baxter, dependiendo de la interacción entre la superficie del pétalo y los líquidos utilizados. Para el agua, el espaciado entre su microestructura en forma de picos o baches es crucial para el control de la penetración del líquido [2, 53, 54].

Droplet on Rosa, cv. Bairage

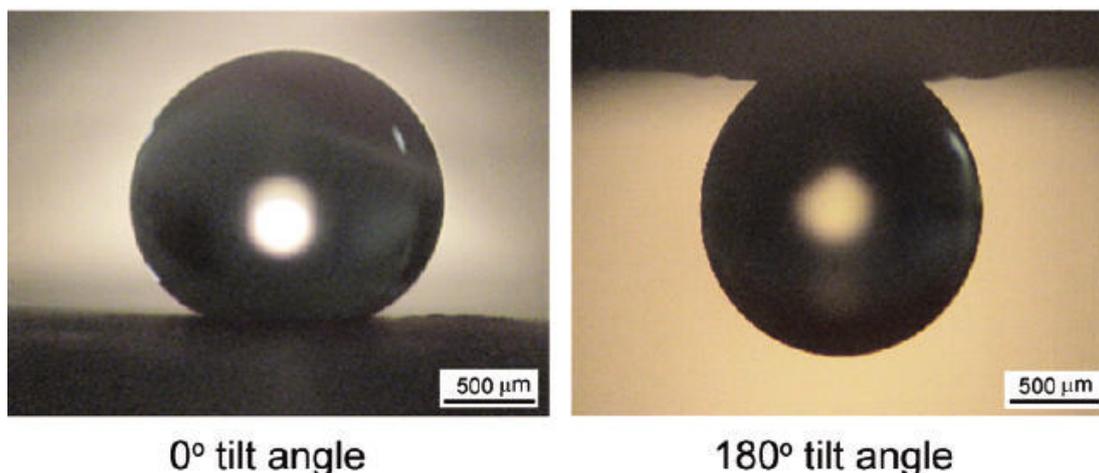


Figura 4.12: Micrografías ópticas de gotas de agua sobre pétalos de Rosa cv. Bairage a 0° y 180° de inclinación. La gota permanece aún después de ser volteada completamente la hoja. Reimpresa con permiso de Springer Nature, Copyright © 2010, American Chemical Society.

4.3. Aproximaciones al Valor del Ángulo de Contacto

Muchos han sido los avances en la descripción de los fenómenos de mojado de superficies, algunos en los métodos experimentales y otros sobre la termodinámica implicada. Sobre esta última, luego de los trabajos de Zisman, dos grupos principales de trabajo han sido desarrollados [11]: la aproximación de las componentes de la tensión superficial y la aproximación de la ecuación de estado. La primera postula que la γ_{sl} no sólo depende de γ_{lv} y γ_{sv} , sino que tiene dependencia también de fuerzas intermoleculares específicas; la segunda postula una relación de ecuación de estado (EQS³) de la cual se ha demostrado que existe de forma experimental [42]. De éstos se han generado numerosos métodos para determinar la tensión superficial de los sólidos.

4.3.1. Teorías Clásicas del Ángulo de Contacto

Las ideas básicas del ángulo de contacto, como se menciona en el primer capítulo, surgen con Young en 1805, su ecuación postulada (ec. 1.1) es el pilar principal de la descripción del mojado de superficies, aunque esta ecuación es válida solo para superficies atómicamente planas y químicamente homogéneas, se ha extendido para describir el mojado en superficies rugosas. Wenzel relaciona la rugosidad de la superficie al ángulo de contacto, siendo el ángulo de Young magnificado por un factor $r^W \geq 1$ (ec. 1.2). Este modelo fue extendido posteriormente por A. B. D. Cassie y S. Baxter para superficies con dos fases presentes (ec. 1.3) [6, 11].

³Equation of State, por sus siglas en inglés

4.3.2. Aproximación de Zisman

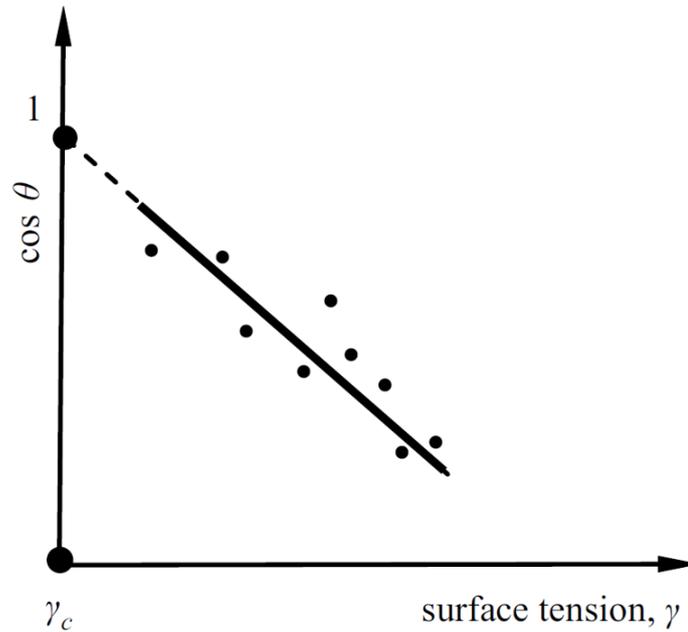


Figura 4.13: Ilustración típica de una gráfica con la aproximación de Zisman. Reimpreso de Bormashenko, E., 2013 [16]. Copyright © 2011-2019 by Walter de Gruyter GmbH.

En 1952, W. A. Zisman introduce un concepto conocido como *tensión superficial crítica* γ_c para un estudio con una serie de líquidos moleculares simples [6,61]. Esta tensión crítica está definida como la tensión superficial necesaria para satisfacer la condición de que $\cos \theta = 1$, es decir

$$f(\gamma_c) = \cos 0 = 1. \quad (4.6)$$

Un líquido de esta serie con una tensión superficial $\gamma_{lv} = \gamma_c$ formará un ángulo de contacto de cero grados ($\theta = 0$) con la superficie del sólido utilizado. Aquellos líquidos donde $\gamma_{lv} < \gamma_c$ tenderán a esparcirse completamente en la superficie del sólido, frecuentemente nunca se alcanza el $\cos \theta = 1$ por lo que se extrapola para encontrar el valor de $\gamma_{lv} = \gamma_c$. Una gráfica típica de Zisman se muestra en la figura 4.13.

Para el año de 1963, Zisman observó que para superficies sólidas de una muy baja energía y utilizando una serie de líquidos moleculares simples, la curva resultante tenía un comportamiento lineal, con esto estableció de forma empírica una relación lineal entre el $\cos \theta$ y las tensiones superficiales de los líquidos utilizados. Esta ecuación es de la forma

$$\cos \theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_{lv}). \quad (4.7)$$

Teóricamente, la ecuación de Zisman puede deducirse desde la condición de mojado donde las fuerzas de van der Waals son las fuerzas de interacción dominantes. De la ecuación 4.3, que puede reescribirse en la forma de Young-Dupré (ec. 4.5) y usando la definición de la cohesión en un líquido (ec. 4.2), podemos obtener

$$\cos \theta = \frac{W_{sl}}{W_{ll}} - 1. \quad (4.8)$$

Para líquidos moleculares y superficies de baja energía superficial (aquí son dominantes las fuerzas de van der Waals) podemos aproximar la adhesión como

$$W_{sl} = k\alpha_s\alpha_l, \quad (4.9)$$

y la cohesión como

$$W_{ll} = k\alpha_l^2, \quad (4.10)$$

donde α_s y α_l son las polarizabilidades dieléctricas del sólido y del líquido, respectivamente; k es una constante que depende del sólido y líquido dados. Sustituyendo 4.9 y 4.10 en 4.8, tenemos que

$$\cos \theta = 2\frac{\alpha_s}{\alpha_l} - 1. \quad (4.11)$$

Finalmente, si combinamos las ecuaciones 4.2, 4.10 y 4.11 obtenemos

$$\cos \theta = \alpha_s \sqrt{\frac{2k}{\gamma_{lv}}} - 1, \quad (4.12)$$

tomando $\theta = 0$ en la ecuación anterior, obtenemos el valor de la tensión superficial crítica

$$\gamma_c = \frac{k}{2}\alpha_s^2. \quad (4.13)$$

Reescribiendo la ecuación 4.12, obtenemos

$$\cos \theta = 2\sqrt{\frac{\gamma_c}{\gamma_{lv}}} - 1, \quad (4.14)$$

la cual es conocida como la ecuación de Young-van der Waals. La ecuación 4.7 finalmente puede ser escrita como

$$\cos \theta = 1 + \frac{1}{3k\alpha_s^2}(\gamma_c - \gamma_{lv}), \quad (4.15)$$

lo cual satisface la condición de que $\gamma_c > \gamma_{lv}$.

4.4. Teoría de las Componentes de la Tensión Superficial

El pionero de esta teoría fue F. M. Fowkes, quien propuso que la tensión superficial de los materiales debía ser considerada en diferentes componentes, cada una de las cuales era debida a un tipo de fuerza intermolecular, él también fue el pionero en la explicación de la teoría ácido-base de Lewis en la interfaz entre dos fases condensadas [67–69]. Él asumió que la energía libre superficial γ es la suma de diferentes componentes independientes, así la tensión superficial de un sólido γ_s es

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h + \gamma_s^i + \gamma_s^{ab} + \gamma_s^0, \quad (4.16)$$

donde γ_s^d , γ_s^p , γ_s^h , γ_s^i y γ_s^{ab} son las componentes dispersiva, polar, de hidrógeno, inducción y ácido-base, respectivamente, la γ_s^0 se refiere a las interacciones remanentes. La primera de ellas, es decir, γ_s^d está relacionada con las interacciones entre átomos y moléculas adyacentes. Algunas de las interacciones de inducción son la de Keesom y Debye, en las remanentes es considerada la interacción de van der Waals. Pero tales componentes a pesar de que no son termodinámicamente definidas, Fowkes las considero como propiedades únicas de cada material [70, 71]. La ecuación 4.16 es frecuentemente reescrita como

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^n, \quad (4.17)$$

es decir, la tensión superficial total γ_s es la suma de sólo las componentes dispersivas γ_s^d y no dispersiva γ_s^n , donde la primera es atribuida a fuerzas de interacción atómica y molecular de London, y la segunda a todas aquellas que no son fuerzas de London.

4.4.1. Aproximación de Fowkes

Fowkes investigó principalmente un sistema con dos fases presentes, ya sean sólidos o líquidos, en el cual solo hubiera interacciones de dispersión y no dispersivas (polar). Tomando en cuenta esto, el determinó una relación de media geométrica de las componentes de la tensión en la interfaz sólido-líquido como

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}, \quad (4.18)$$

combinando la ecuación de Fowkes (ec. 4.18) con la ecuación de Young (ec. 1.1) nos queda

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = -\gamma_{lv} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}, \quad (4.19)$$

típicamente, los ángulos de contacto experimentales con diferentes líquidos con γ_{lv} conocida sobre una superficie sólida dispersiva ($\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^d$) son utilizados para determinar las tensiones superficiales del sólido.

4.4.2. Aproximación de Owens-Wendt-Kaelble

D. K. Owens y R. C. Wendt extendieron el concepto de Fowkes a casos en donde las componentes de dispersión y enlaces de hidrógeno son las fuerzas dominantes [42, 61], es decir

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^h, \quad (4.20)$$

donde la componente γ_s^h es debida a las interacciones de enlaces de hidrógeno e interacciones dipolo-dipolo. Ellos postulan que la tensión en la interfaz entre un sólido y un líquido está definida como

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^h \gamma_{lv}^h}. \quad (4.21)$$

Combinandola con la ecuación de Young (ec. 1.1) nos da

$$\gamma_{lv}(\cos \theta_Y + 1) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^h \gamma_{lv}^h}. \quad (4.22)$$

Por esas mismas fechas, D. H. Kaelble [72] publicaba una ecuación muy similar en términos de fuerzas de dispersión y fuerzas polares, por lo que la ecuación 4.21 es frecuentemente nombrada como la ecuación de Owens-Wendt-Kaelble.

4.4.3. Aproximación de Lifshitz-van der Waals / ácido-base (van Oss)

La aproximación de Lifshitz-van der Waals o ácido-base de van Oss pretende ser una extensión a la aproximación de Fowkes, considerando interacciones ácido-base en la interfaz [61]. La tensión superficial fue dividida en dos diferentes componentes por van Oss, la llamada Lifshitz-van der Waals (LW) y las componentes ácido (+) y base (-), entonces la tensión superficial total estaría dada por

$$\gamma_i = \gamma_i^{\text{LW}} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-}, \quad (4.23)$$

donde i denota a la fase sólida o líquida. Para un sistema binario compuesto por un sólido y un líquido, la tensión en la interfaz está dada por

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^{\text{LW}} \gamma_{lv}^{\text{LW}}} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+}. \quad (4.24)$$

Si la combinamos con la ecuación de Young (ec. 1.1) obtenemos

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta_Y) = 2\sqrt{\gamma_{lv}^{LW}\gamma_{sv}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_{lv}^+\gamma_{sv}^-} + 2\sqrt{\gamma_{lv}^-\gamma_{sv}^+}. \quad (4.25)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de van Oss-Chaudhury-Good (OCG). Es frecuentemente usada para determinar las componentes de la tensión superficial de sólidos (γ_{sv}^{LW} , γ_{sv}^+ , γ_{sv}^-) a partir de los ángulos de contacto de diferentes líquidos con propiedades conocidas [61]. Si son usados líquidos apolares en las mediciones, la ecuación 4.25 se reduce a

$$\gamma_{lv}(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^{LW}\gamma_{lv}^{LW}}, \quad (4.26)$$

esto debido a que γ_{sv}^\mp y γ_{lv}^\pm son cero. Cuando las componentes γ_{sv}^{LW} , γ_{sv}^+ y γ_{sv}^- son conocidas, la tensión superficial del sólido puede ser determinada por

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^{LW} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^+\gamma_{sv}^-}. \quad (4.27)$$

4.5. Existencia de una Ecuación de Estado

La aproximación de la ecuación de estado está basada en fundamentos termodinámicos [73] que postulan que la tensión interfacial en un sistema sólido-líquido, es una función solo de las tensiones totales del sólido y del líquido [70]. Esta propuesta se basa principalmente en la ecuación de Young, por lo que su aplicabilidad solo es para superficies ideales, por tanto, el ángulo de contacto reflejará las tensiones involucradas del sistema, de no ser una superficie ideal existirá histéresis, la cual es debida a inhomogeneidades químicas y rugosidad presente en las muestras. La teoría predice que los ángulos de contacto serán determinados siempre y cuando las tensiones del sólido y del líquido sean conocidas [70]. La habilidad de determinar las tensiones de interacción entre un sólido y un líquido puro cae principalmente en la relación de la ecuación 4.28

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_{sv}, \gamma_{lv}). \quad (4.28)$$

Para este sistema son consideradas algunas condiciones, las cuales son:

1. La superficie del sólido es plana y químicamente homogénea.
2. No existe la disolución de la superficie sólida, ni adsorción por el sólido de ningún componente de las fases líquida o gaseosa.

3. Se asume que el sólido es lo suficientemente rígido y el estrés generado por el movimiento en la línea tríplice no lo afecta.
4. Si $\gamma_{sv} > \gamma_{lv}$ ocurre el mojado completo, por lo que para determinar las tensiones superficiales se usan líquidos que cumplan la condición de que $\gamma_{lv} > \gamma_{sv}$.

Si observamos, estas condiciones son debidas a que la ecuación de estado surge de la función de Young (ec. 1.1), la cual es válida para superficies planas y químicamente homogéneas, así como la condición de que el ángulo de Young es un parámetro termodinámico, por lo cual debe estar en equilibrio mecánico, térmico y químico. Además, esta ecuación es válida solamente para líquidos puros. De estas condiciones, es fácil ver que las tensiones implicadas en un sistema sólido-líquido pueden ser expresadas como

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}(T, \mu_2), \quad (4.29)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sl}(T, \mu_2), \quad (4.30)$$

$$\gamma_{lv} = \gamma_{lv}(T, \mu_2), \quad (4.31)$$

donde T es la temperatura y μ_2 es el potencial químico del segundo componente [68]. Al ser descritas en términos de las dos variables T y μ_2 , implica que cada una de ellas puede ser expresada como combinación lineal de las otras dos [68]. Es decir, esta combinación lineal debe ser de la forma de la función 4.28, con lo cual queda demostrado la existencia de esta función de estado para las tensiones interfaciales. La demostración matemática y termodinámica fue dada por D. Li et al. [74] en 1990.

4.6. Teoría de la Ecuación de Estado

La determinación de las tensiones superficiales de los sólidos (γ_{sv}) y la de la interacción sólido-líquido (γ_{lv}), ha sido desde hace décadas objeto de estudio dada su relevancia en diversos problemas de física teórica y ciencias aplicadas. Dado que no se pueden obtener directamente, un amplio rango de aproximaciones han sido desarrolladas. Para calcular las tensiones de sólidos, la ecuación de Young (ec. 1.1) al combinarse con una relación de la forma

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_{sv}, \gamma_{lv}), \quad (4.32)$$

proporciona de dos ecuaciones en términos de γ_{sv} y γ_{lv} las cuales son desconocidas. Para líquidos puros donde γ_{lv} es conocida, la medición del ángulo de contacto permite determinar mediante estas ecuaciones las tensiones γ_{sv} y γ_{sl} . La relación 4.32 es conocida como “la ecuación de estado para tensiones interfaciales”. La formulación de una ecuación de estado para la tensión interfacial es esencialmente una curva de ajuste empírica a los datos del ángulo de contacto [19, 61, 75]. La fórmula original correlaciona las tensiones superficiales de los medios involucrados con el parámetro de interacción de Good Φ

$$\Phi = \frac{\gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}}{2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}}. \quad (4.33)$$

Su forma explícita como ecuación de estado es formulada como

$$\gamma_{sl} = \frac{(\sqrt{\gamma_{lv}} - \sqrt{\gamma_{sv}})^2}{1 - 0.015\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}}. \quad (4.34)$$

Para finalmente combinarse con la ecuación de Young (ec. 1.1) y resulta

$$\cos \theta_Y = \frac{(0.015\gamma_{sv} - 2.00)\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} + \gamma_{lv}}{\gamma_{lv}(0.015\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} - 1)}. \quad (4.35)$$

Algunas de las aproximaciones a la ecuación de estado conocidas de la literatura son las relaciones de Antonow y Berthelot; además, una de las que se presentan es inferida de forma experimental.

4.6.1. Regla de Antonow

La ecuación de estado más antigua conocida es la relación de George Antonow en 1907 [76]. Este modelo fue dirigido a describir la tensión interfacial en la interfaz entre dos líquidos, la cual era causada por un exceso de energía de las moléculas o átomos en la interfaz debido al rompimiento de enlaces en la superficie [77], los átomos de la capa superficial tienen en promedio menos enlaces ocupados con sus átomos vecinos, debido a esto, su energía es más grande que los átomos del bulto (véase figuras 4.4 y 4.5). De acuerdo con la regla de Antonow, la tensión en la interfaz γ_{sl} entre dos líquidos saturados en equilibrio se relaciona de forma muy simple con las γ_{lv} y γ_{sv} , esto es mediante el valor absoluto de la diferencia de las tensiones superficiales individuales, cuando es un sistema sólido-líquido la regla de Antonow queda como

$$\gamma_{sl} = |\gamma_{lv} - \gamma_{sv}|. \quad (4.36)$$

Combinandola con la ecuación de Young (ec. 1.1) queda como

$$\cos \theta_Y = -1 + 2 \frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}. \quad (4.37)$$

Si bien esta ecuación no tiene argumentos termodinámicos establecidos que sean aceptados, es posible determinar γ_{sv} cuando γ_{lv} y el $\cos \theta_Y$ son conocidos [61].

4.6.2. Regla de Combinación de Berthelot

Otra ecuación de estado conocida es la relación obtenida por Daniel Berthelot. A diferencia de la regla de Antonow, la regla de Berthelot tiene una base teórica basada en interacciones de pares de moléculas [61, 78] de la teoría de las fuerzas de dispersión de London. Acorde a este principio, la constante de interacción entre dos partículas de diferentes materiales (mezclas de Lorentz-Berthelot) es igual a la media geométrica de las constantes de interacción de los materiales individuales. Esto es, la constante de London β_{ij} entre dos tipos de átomos diferentes o moléculas diferentes puede escribirse como

$$\beta_{ij} = \sqrt{\beta_{ii}\beta_{jj}}, \quad (4.38)$$

de esta forma la interacción de dispersión a distancia entre dos materiales i y j (constante de Hamaker) estaría dada por

$$C^{ij} = \sqrt{C^{ii}C^{jj}}. \quad (4.39)$$

En base a esta relación es establecida la regla de combinación de Berthelot o regla de combinación de la media geométrica, que, escrita de otra forma queda como

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}, \quad (4.40)$$

donde ε_{ij} es el parámetro de energía potencial de las interacciones entre pares de átomos o moléculas diferentes, ε_{ii} y ε_{jj} son las energías potenciales entre pares iguales.

Usando esta media geométrica, podemos reescribir el trabajo de adhesión entre un sólido y un líquido (ec. 4.3), por tanto W_{ad} o más específicamente en el sistema sólido-líquido W_{sl} , puede ser aproximado en términos de la energía libre de cohesión del sólido y líquido individuales, W_{ll} y W_{ss} , respectivamente [19, 79–81].

$$W_{sl} = \sqrt{W_{ll}W_{ss}} \quad (4.41)$$

de las energías de cohesión en líquidos y sólidos, W_{ll} y W_{ss} , respectivamente, son definidas en la ecuación 4.2, es decir

$$W_{ll} = 2\gamma_{lv},$$

$$W_{ss} = 2\gamma_{sv}.$$

Sustituyendo en la ecuación 4.41 obtenemos

$$W_{sl} = 2\sqrt{\gamma_{sv}\gamma_{lv}}. \quad (4.42)$$

Reescribiendo la ecuación de Dupre (ec. 4.3) para γ_{sl} nos da

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}. \quad (4.43)$$

Finalmente al combinarla con la ecuación de Young (ec. 1.1) nos da

$$\cos \theta_Y = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}}. \quad (4.44)$$

4.6.3. Regla de Berthelot Modificada

En el estudio de mezclas binarias, para la determinación de la composición local es común introducir en la práctica un factor $(1 - K_{ij})$ a la regla de combinación de Berthelot, este factor es propuesto por Lee et al. [82], por tanto la ecuación 4.40 puede reescribirse como

$$\varepsilon_{ij} = (1 - K_{ij})\sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}, \quad (4.45)$$

donde K_{ij} es un parámetro empírico que cuantifica la desviación de la regla de combinación de media geométrica. Dado que la regla de Berthelot sobreestima la fuerza de interacción entre pares diferentes, el factor $(1 - K_{ij})$ debería ser una función que decrece con la diferencia $(\varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj})$ y converger a la unidad cuando ésta se vuelva cero. En base a estas condiciones de frontera, Li y Neumann et al. [74] consideran modificar la regla de combinación de Berthelot de la forma

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} e^{-\alpha(\varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj})^2}, \quad (4.46)$$

donde α es una constante empírica. Esta aproximación constituye la base principal de la ecuación de estado propuesta por Neumann et al. [42, 61, 68, 73], y en nuestros experimentos es observada claramente esta tendencia con la variación del factor de área.

Para los casos donde las diferencias $|W_{ll} - W_{ss}|$ o $|\gamma_{lv} - \gamma_{sv}|$ son grandes, la regla de combinación para la energía libre de adhesión en un sistema sólido-líquido puede escribirse como

$$W_{sl} = \sqrt{W_{ll}W_{ss}} e^{-\alpha(W_{ll}-W_{ss})^2}, \quad (4.47)$$

donde α es una constante desconocida. Siendo explícitos, si usamos las definiciones de las energías de cohesión, nos queda como

$$W_{sl} = 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2}, \quad (4.48)$$

donde β es una constante desconocida.

4.7. Aproximación de Neumann

Al combinar la ecuación 4.48 con la ecuación 4.3 se puede obtener una ecuación de estado para la tensión interfacial sólido-líquido que puede ser expresada como

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2}, \quad (4.49)$$

que al ser combinada con la ecuación de Young (ec. 1.1) queda finalmente como

$$\cos \theta_Y = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2}, \quad (4.50)$$

la cual es conocida como la aproximación de Neumann. Esta ecuación ha tenido muchas controversias relacionadas con el hecho de que es imposible definir una naturaleza física de la constante β , para muchos autores este parámetro es una constante material universal, mientras que para otros, es solo un parámetro de ajuste a los datos experimentales [61, 68, 73, 74, 83].

De acuerdo a resultados experimentales, Neumann et al. [42, 61, 68, 73, 74] determinaron el valor promedio de β como $0.0001247 \text{ (m/mN)}^2$ para diferentes superficies planas y una serie de líquidos puros. Algunas de estas superficies fueron: Teflon (FEP), Poli(n-butil metacrilato), poliestireno, polimetilmetacrilato, acetato de colesterilo, etc.; y algunos de los líquidos fueron: 1-pentanol, hexadecano, dimetilsulfóxido (DMSO), dietilenglicol, etilenglicol, formamida, agua, glicerol, diiodometano, etc.

En este mismo trabajo, D. Kwok & Neumann et al. [42, 61] hacen una “nueva” reformulación asumiendo que

$$\varepsilon_{ij} = \left(1 - k_1(\varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj})^2\right) \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}, \quad (4.51)$$

quedando entonces el trabajo de un sistema sólido-líquido como

$$W_{sl} = \left(1 - \beta_1(W_{ll} - W_{ss})^2\right) \sqrt{W_{ll}W_{ss}}. \quad (4.52)$$

Combinandola con la ecuación 1.1, obtenemos

$$\cos \theta_Y = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} \left(1 - \beta_1(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2\right). \quad (4.53)$$

Claramente la ecuación 4.53 no es una nueva reformulación a la ecuación 4.50, sino más bien un desarrollo en series de Taylor con los primeros dos términos de la serie de $e^{\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2}$, dado que

$$e^{-\beta x^2} = \underbrace{1 - \beta x^2}_{\text{primeros dos términos}} + \beta^2 \frac{x^4}{2} - \beta^3 \frac{x^6}{6} + \beta^4 \frac{x^8}{24} - \dots,$$

donde $x = \gamma_{lv} - \gamma_{sv}$.

Capítulo 5

Generalización de la Ecuación de Estado

La ecuación de estado para la tensión interfacial entre dos medios propuesta por Neumann et al. [61], es una buena aproximación para la descripción del mojado de superficies; sin embargo, ésta no incluye el efecto de la rugosidad de la superficie del material analizado, por tanto aquí proponemos una modificación a la ecuación 4.50 introduciendo el factor de área propuesto por Wenzel en su ecuación 1.2. Para esto es requerido un análisis topográfico para determinar experimentalmente este parámetro de área.

5.1. Evaluación Topográfica

Tabla 5.1: Valores promedio de r_a para distintas concentraciones de PS utilizado, así como algunos parámetros de rugosidad.

PS (%)	r_a	R_{rms} (nm) ^a	S (nm) ^b
0	1.00	3.10	410.20
20	1.20	86.60	1001.00
40	1.75	358.50	1313.20
60	1.12	107.70	1028.20
80	1.03	27.10	349.10
100	1.00	7.90	270.70

^a Rugosidad cuadrática media, ^b espaciado medio de picos locales adyacentes.

La figura 5.1 muestra las imágenes de AFM en 2D de las alturas presentes en las superficies de las películas ricas en PS, como resultado de la variación de los polímeros en las mezclas se observan diferentes texturas. Esta figura presenta en orden creciente de r_a en las muestras, comenzando en a) con $r_a = 1.001$ correspondiente a una superficie con algunos remanentes del PBMA (concentración de 0% de PS), ciertamente la parte dominante es el sustrato de vidrio. Estos remanentes de PBMA son altamente localizados, como puede observarse en la figura 5.2 en color negro, casi todos los puntos de PBMA son de un mismo tamaño.

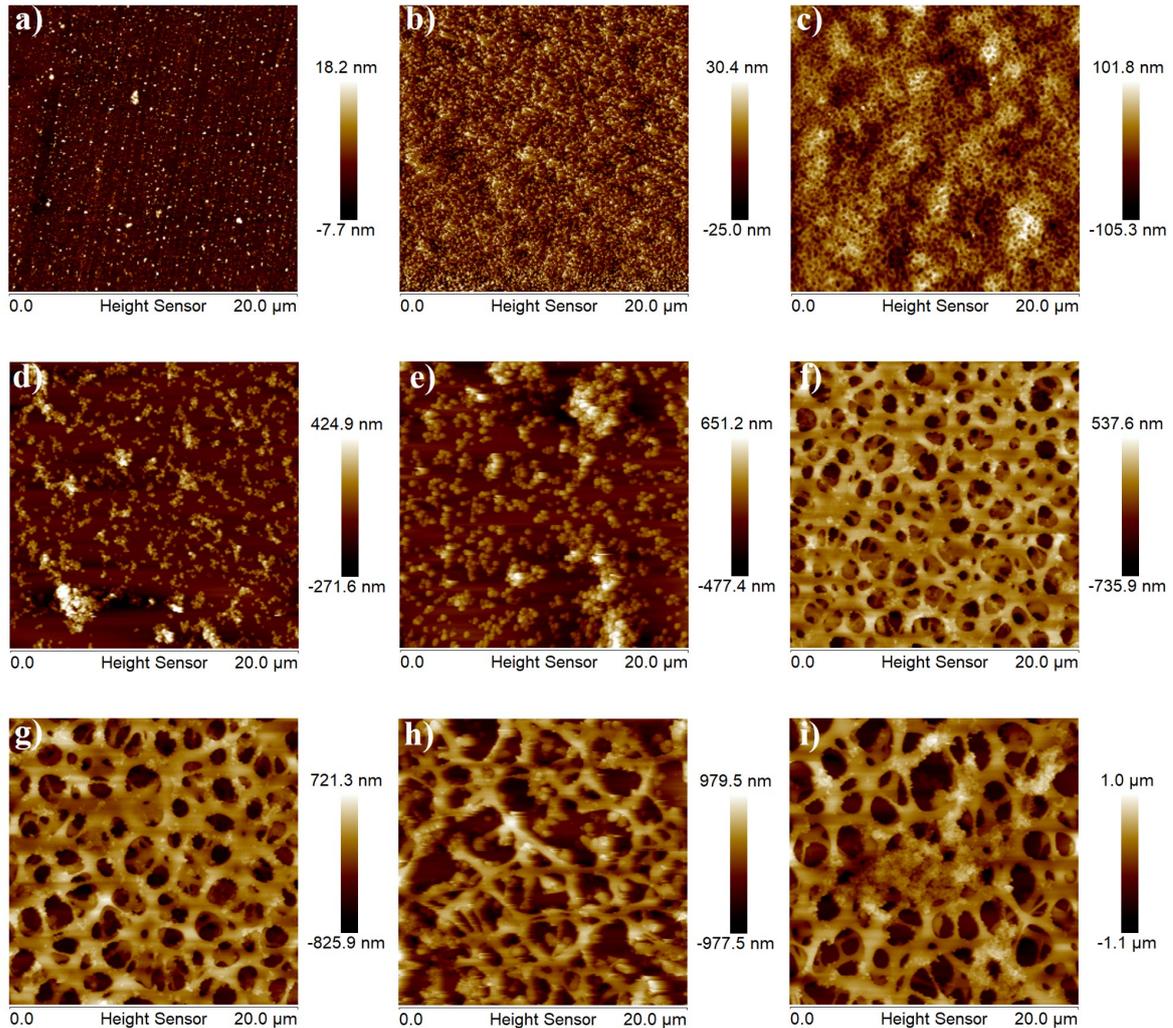


Figura 5.1: Imágenes de AFM-2D de algunas de las superficies preparadas. Se presentan en orden creciente de r_a , a) 1.001, b) 1.003, c) 1.03, d) 1.2, e) 1.3, f) 1.5, g) 1.6, h) 1.7 y i) 1.75.

En b) puede observarse la superficie de 100% de PS, con un $r_a = 1.003$, la cual es bastante homogénea, en c) se muestra una película con $r_a = 1.03$, siendo una concentración de 80% de PS, como puede observarse, son presentes pequeños poros de diámetros uniformes. En d) con un $r_a = 1.2$ la muestra con 20% de PS exhibe una morfología similar a gránulos aislados de PS con alturas alrededor de 200 nm, en e) la muestra de 30% de PS posee un $r_a = 1.3$ con

morfología similar a la de 20 %. En f) con un $r_a = 1.5$ la muestra de 50 % de PS tiene una morfología similar a cintas en forma de redes con poros de un diámetro alrededor de 1300 nm que van incrementando en tamaño en las proporciones en g) de 45 % con $r_a = 1.6$ con poros de diámetro de alrededor de 1880 nm , h) de 35 % con $r_a = 1.7$ con diámetros de hasta 2400 nm y i) de 40 % con $r_a = 1.75$ con diámetros de 2600 nm aproximadamente. Estas estructuras han sido reportadas anteriormente por S. Affrossman et al. [39] en el 2000.

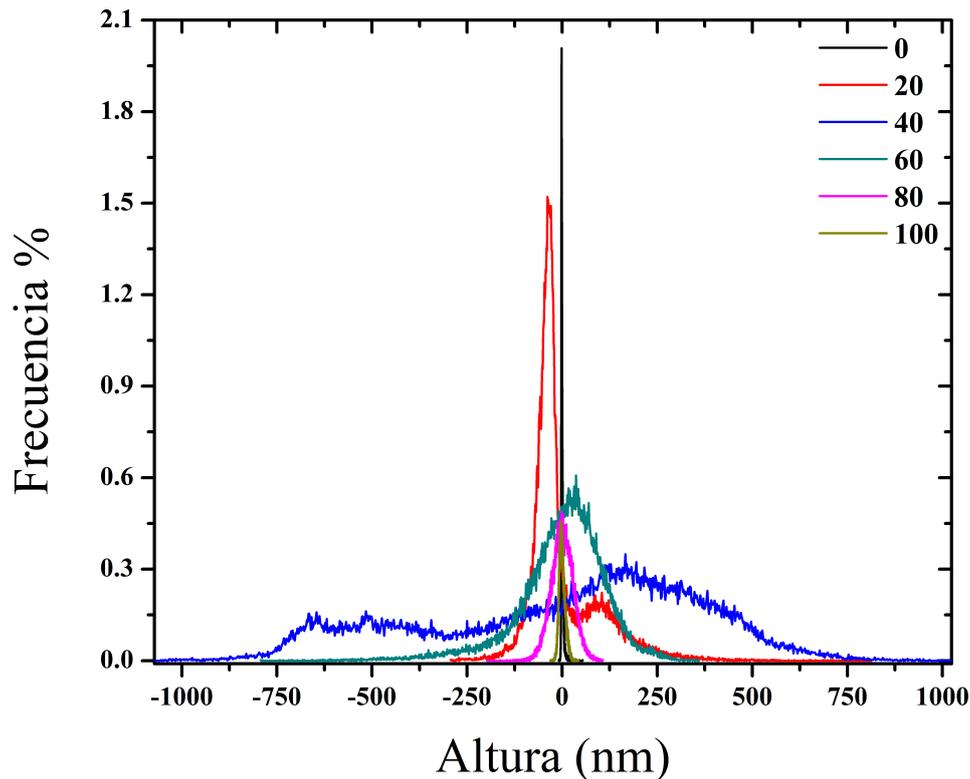


Figura 5.2: Histogramas de las muestras. Se aprecia en azul el histograma de 40 % de PS con dos modos.

Se realizó un estudio estadístico sobre las superficies preparadas, para esto se obtuvieron los histogramas centrados de las alturas presentes en las películas, la figura 5.2 muestra estos histogramas. Es importante notar que al incrementar la incompatibilidad de las mezclas (entre 35 y 60 % de PS) comienzan a generarse superficies porosas (en las demás concentraciones son cúmulos de PS distribuidos aleatoriamente (figura 5.1 a), d), e)) o superficies con poros muy pequeños (como en c)), donde comienza a ganar dominio los poros, por lo que comienza a aparecer un segundo modo en las distribuciones, el rango de máxima incompatibilidad es presentado en la figura 5.6.

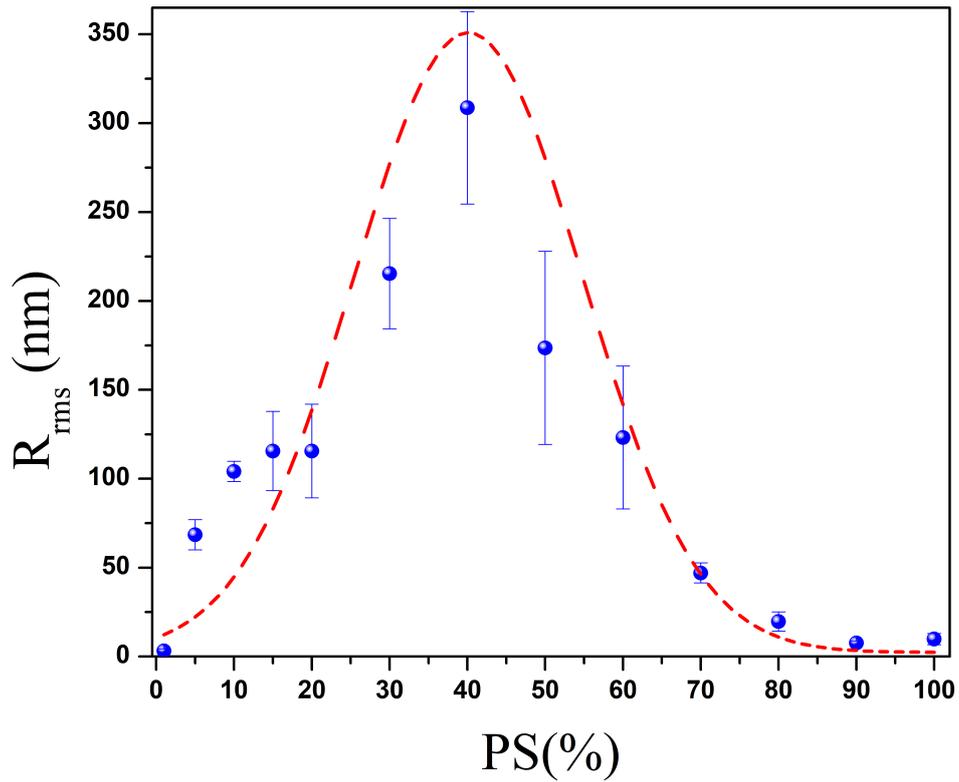


Figura 5.3: Rugosidad cuadrática media (R_{rms}) vs. % PS utilizado, la línea roja punteada es una guía a la tendencia general de este parámetro. Este trabajo fue reportado por R. Catarino et al. [84] en 2018.

En trabajos anteriores [46], se calcularon diversos parámetros de rugosidad, entre ellos la rugosidad promedio (R_a), rugosidad cuadrática media (R_{rms} o R_q) (figura 5.3), curtosis (R_{ku}), asimetría (R_{sk}), área superficial, etc., este último no está catalogado como un parámetro de rugosidad, pero es el utilizado como factor de área o factor geométrico de rugosidad (r_a). Como puede observarse en la tabla 5.1 la rugosidad cuadrática media está directamente relacionada con el factor de área, dado que entre más rugosa sea la superficie, mayor será el factor de área, esto puede observarse directamente sobre los perfiles de altura (figura 5.4).

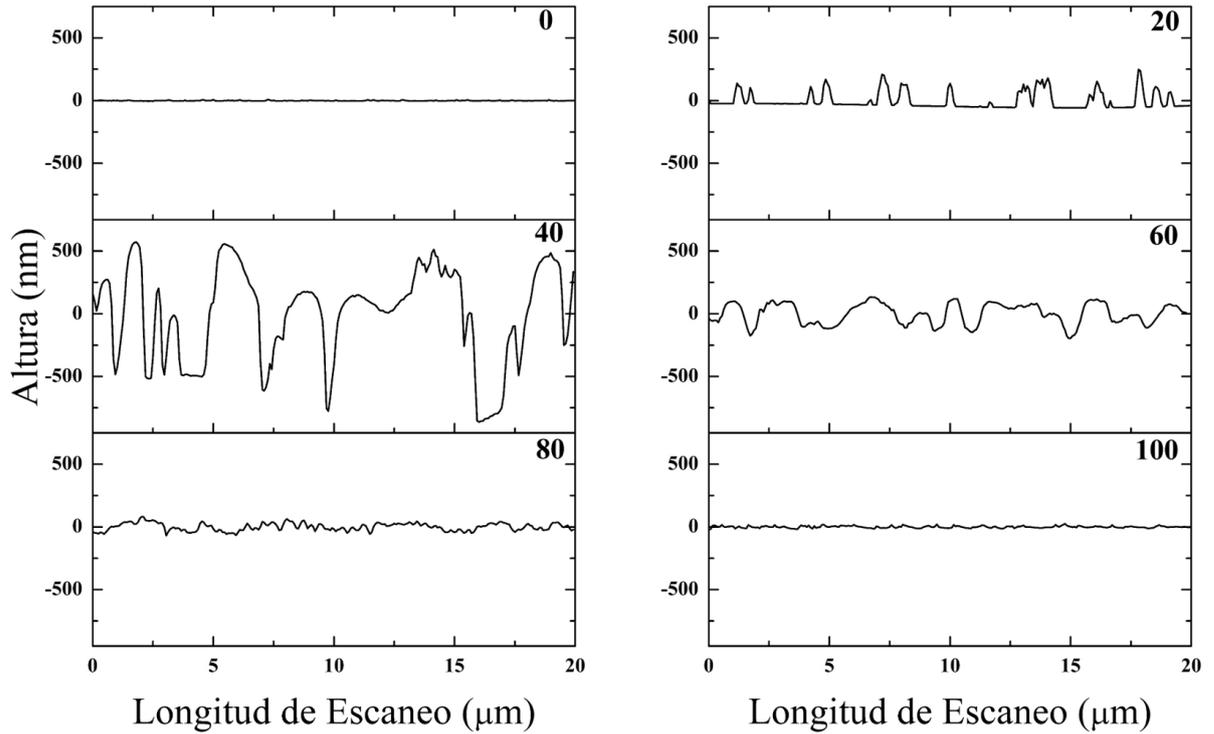


Figura 5.4: Perfiles de altura de algunas de las muestras analizadas en AFM. En la esquina superior derecha se muestra la concentración de PS utilizado.

5.2. Superficies Bimodales

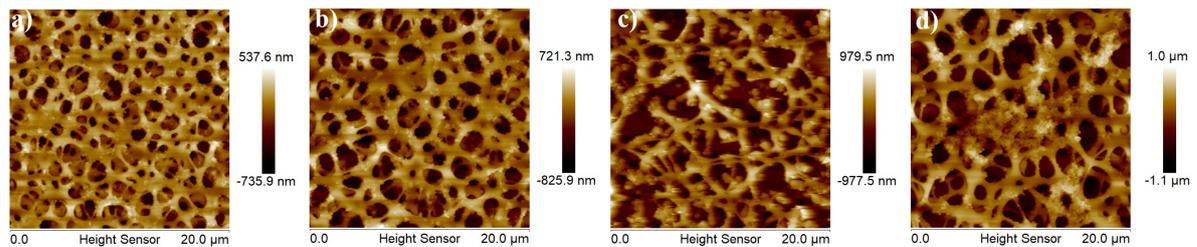


Figura 5.5: Superficies con histograma bimodal, a) 50, b) 45, c) 35 y c) 40 % de PS.

La inmiscibilidad de las mezclas de PS y PBMA de 35 a 50 % de PS es suficiente para producir una separación de fase, generando redes o cintas de PS, mientras que el PBMA se esparce sobre de éste debido a la baja energía superficial del grupo butil [39]. Debido a esto es fácil remover la fase de PBMA de la película. Los histogramas de algunas de las superficies fabricadas con porcentajes de PS entre 35 y 50 % son mostradas en la figura 5.6. Estos histogramas indican que los poros comienzan a ganar relevancia en relación a los picos presentes en la muestra, incrementando considerablemente el factor de área, que oscila entre $1.3 \leq r_a \leq 1.8$ aproximadamente.

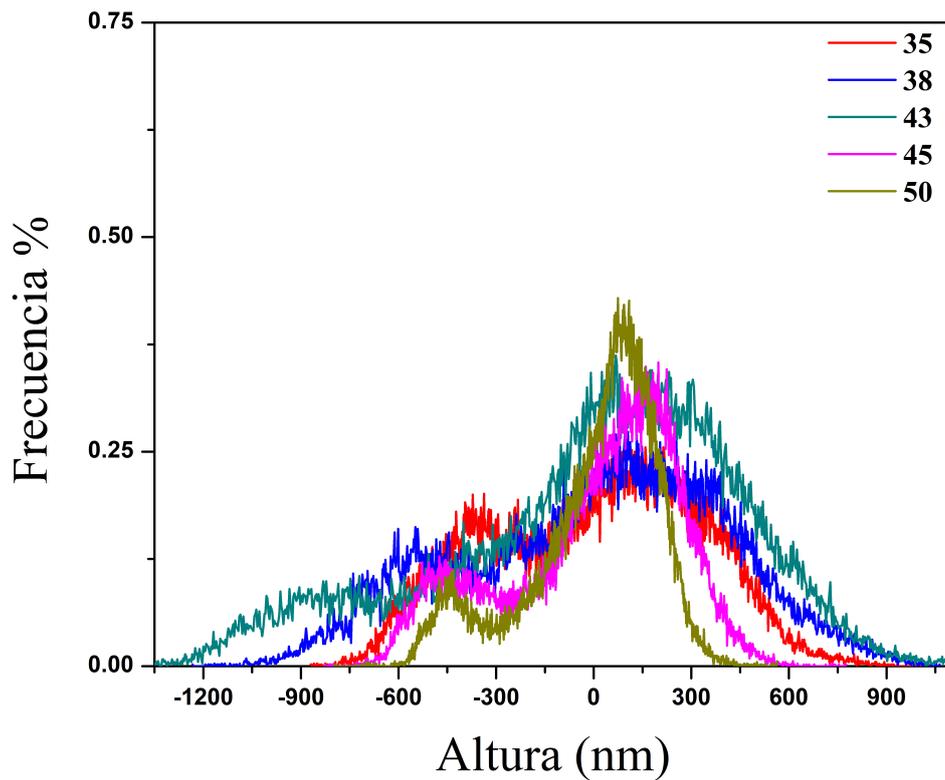


Figura 5.6: Histogramas de las muestras alrededor de 40 % de PS, en éstas se observa que presentan bimodalidad debido a la relevancia de los poros en la superficie.

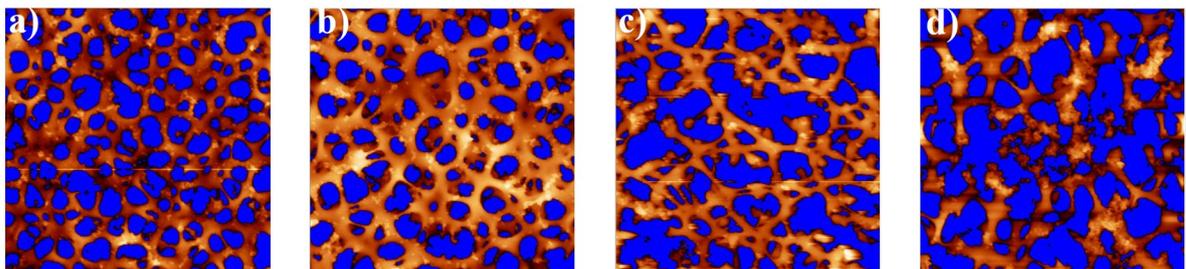


Figura 5.7: Poros en las superficies del rango de 35 a 50 % de PS. En a) 50, b) 45, c) 35 y d) 40 % de PS.

Se cuantificó el área ocupada por los poros en las superficies mostradas en la figura 5.7 mediante WSxM 5.0 (flooding analysis), los resultados se presentan en la tabla 5.2. El análisis por “inundado”, como su nombre lo indica, se basa en establecer todos los valores de imagen por encima o debajo del valor de umbral seleccionado; los resultados que se pueden obtener con este análisis son el volumen inundado, la superficie, perímetro de los poros, el centro de masa de los poros, dimensión fractal, así como el número de poros en la muestra analizada [85].

Tabla 5.2: Parámetros característicos de las superficies de 30 a 50 % de PS.

% PS	No. de poros	Área (μm^2)	Volumen (μm^3)	Porcentaje (%) ¹	Umbral (μm) ²
50	217	102.01	21.43	25.50	0.53
45	131	134.88	40.54	33.72	0.60
35	108	163.10	54.04	40.77	0.76
40	92	194.80	72.68	48.70	0.99

¹En relación al área plana total de $400\mu\text{m}^2$, ²altura de medición tomada en este trabajo.

Como se observa en la tabla 5.2, el área que ocupan los poros es considerable, desde un 25.50 hasta casi un 50 % del total de la superficie, lo que fácilmente puede observarse en la figura 5.6 con la generación del segundo modo en el histograma. Es interesante notar que la superficie con 40 % de PS prácticamente abarca la mitad del área superficial, siendo aquí el mayor ángulo de contacto, lo que sugiere que la relación poro-pico es decisiva para el valor que adoptará el ángulo de contacto.

5.3. Validación del Modelo de la Ecuación de Estado

En esta parte del trabajo fueron evaluadas mediante ángulo de contacto las superficies de poliestireno puro con los tres líquidos mostrados en la tabla 2.1, esta superficie posee un $r_a = 1.003 \pm 0.003$, por lo que puede ser considerada plana.

Tabla 5.3: Ángulos de contacto en superficies planas de poliestireno.

Líquido	$\theta_{\text{lit}}(^{\circ})$ ¹	$\theta_{\text{exp}}(^{\circ})$ ²
Agua desionizada	$88.42 \pm 0.28^{\circ}$	$89.34 \pm 1.44^{\circ}$
Mono-etilén-glicol	$61.20 \pm 0.26^{\circ}$	$61.93 \pm 0.85^{\circ}$
Glicerol	$78.38 \pm 0.20^{\circ}$	$78.66 \pm 0.73^{\circ}$

¹Datos obtenidos de la literatura [42], ²datos obtenidos en este trabajo.

Aunque el modelo de Wenzel predice que si $\theta < 90^{\circ}$ en una superficie plana, entonces la superficie rugosa tenderá a ser más hidro/oleo-fílica, en nuestro trabajo esta predicción no es válida, ya que con glicerol y etilenglicol comenzamos con ángulos menores a 90° y se llega a superficies prácticamente superoleóforas, esto ha sido reportado para PMMA, cuyo ángulo intrínseco es menor a 90° y se logra hacer superhidrófobo modificando su rugosidad [37].

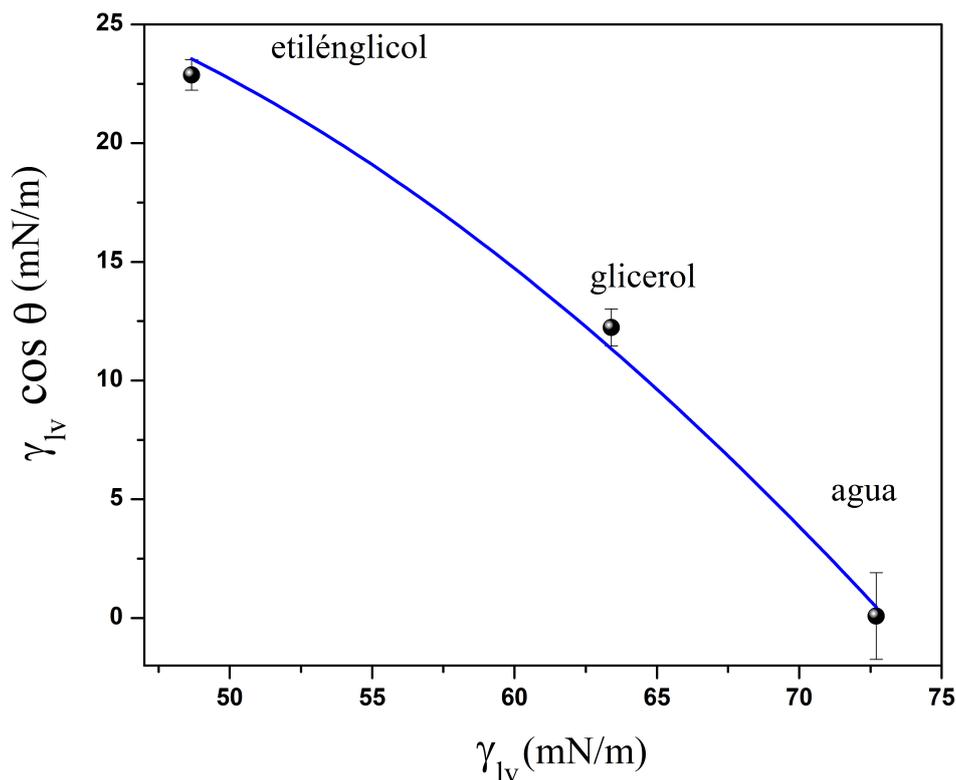


Figura 5.8: $\gamma_{lv} \cos \theta$ vs. γ_{lv} en las superficie de PS puro, con un $r_a = 1.01$. En símbolos negros los datos obtenidos en este trabajo, en línea continua azul el ajuste con la ecuación 4.50.

Tabla 5.4: Ángulos de contacto medidos experimentalmente en este trabajo y los valores predichos con la ecuación de estado de Neumann et al. [61]

Polímero	Líquido	$\theta_{\text{exp}}(^{\circ})^1$	$\theta_{\text{teórico}}(^{\circ})^2$
Poliestireno	Agua desionizada	$89.34 \pm 1.44^{\circ}$	89.13°
	Mono-etilén-glicol	$61.93 \pm 0.85^{\circ}$	60.38°
	Glicerol	$78.66 \pm 0.73^{\circ}$	79.22°

¹Datos obtenidos en este trabajo, ²datos calculados mediante la ecuación 4.50.

Los ángulos obtenidos son mostrados en la tabla 5.3 y graficados en la figura 5.8, fueron ajustados con la función 4.50, usando $\beta = 0.0001247 \text{ (m/mN)}^2$, valor reportado por Neumann et al. [26,42,61]. Este ajuste fue hecho con el método de Levenberg-Marquardt (o mínimos cuadrados no lineales), con una $R^2 = 0.98$, dejando libre el valor de γ_{sv} ; los ángulos de contacto se

muestran en la tabla 5.4, junto con los valores reportados en la literatura. La tensión superficial del poliestireno para la superficie plana fue de 29.90 ± 0.50 (mN/m), mientras que la reportada por Neumann et al. [42,61], es de 29.34 ± 0.31 (mN/m).

Hasta este punto, la ecuación 4.50 predice perfectamente los valores de los ángulos en las superficies con el factor de área mínimo ($r_a = 1.003$).

El punto clave en estas superficies fabricadas para el subsecuente análisis con la ecuación de estado, es que la histéresis estática¹ en las superficies es prácticamente nula, dada la escala de la rugosidad presente, por lo que termodinámicamente tomamos un ángulo único (el ángulo de avance).

El hecho de que la histéresis estática sea casi cero, indica principalmente la homogeneidad de las rugosidades presentes en las superficies evaluadas, por lo que los líquidos usados se esparcirían de radialmente.

5.4. Ecuación de Estado en Superficies Rugosas

Hasta ahora, en la literatura han sido reportadas ecuaciones de estado que relacionan el comportamiento del ángulo de contacto en superficies planas con la variación de los líquidos utilizados. Los modelos clásicos del ángulo de contacto experimentalmente no concuerdan con la predicción teórica [50,86,87], sin embargo, Wenzel incluye un factor adimensional que relaciona información de la superficie con el ángulo de contacto.

En la parte experimental de este trabajo hemos observado un cambio suave del $\cos \theta$ con la variación del factor de área r_a de las superficies sólidas utilizada (figura 5.9). El parámetro de variación en este caso fue la tensión de la superficie γ_{sv} ; para este caso, se utilizaron tres líquidos puros con γ_{lv} conocida, así también se asume el criterio de no adsorción del líquido en la superficie. Hemos realizado una modificación a la ecuación 4.47 introduciendo el factor r_a en la formulación original de Neumann.

¹Los ángulos estáticos son prácticamente iguales dada la forma axisimétrica, por lo que $H \sim 0$

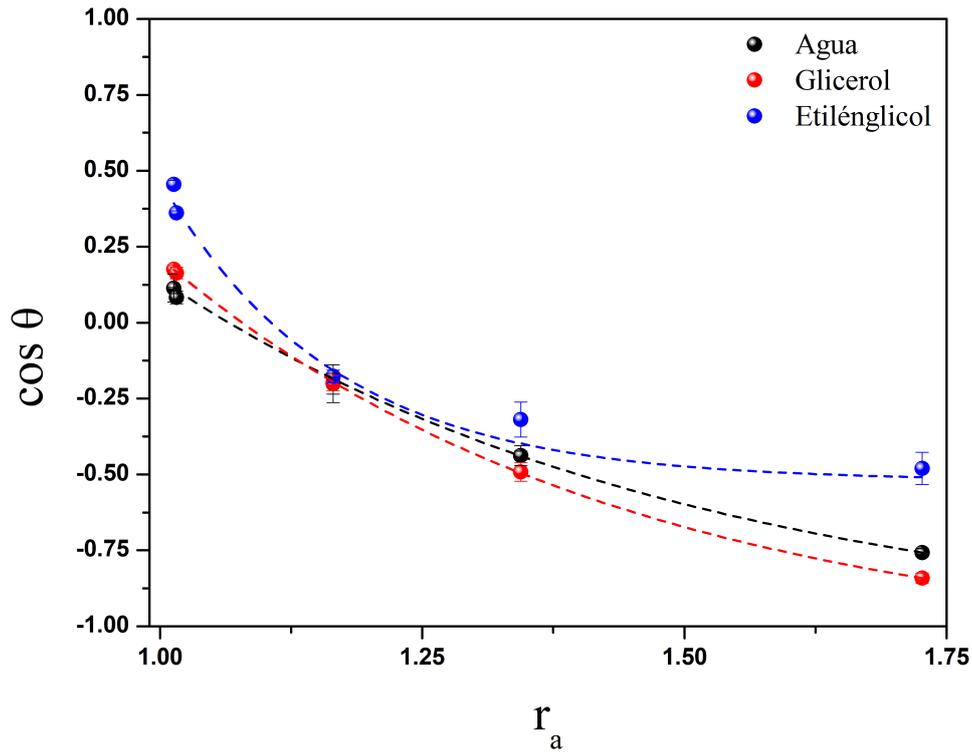


Figura 5.9: $\cos \theta$ vs. r_a con tres diferentes líquidos. Se observa claramente un cambio suave del $\cos \theta$ con el incremento del factor de área r_a y tiene una tendencia exponencial. Las líneas punteadas respectivas, son una guía que indican la tendencia exponencial.

Partiendo de la ecuación de Wenzel (ec. 1.2), la $\gamma_{lv} = \text{cte.}$, la γ_{sv} y γ_{sl} se ven incrementadas por el factor de área, es decir

$$\gamma_{sv} = r_a \gamma_{sv},$$

$$\gamma_{sl} = r_a \gamma_{sl}.$$

Esto debido a que toda γ que interaccione directamente con la superficie tendrá el efecto de la rugosidad. Por tanto, la función de estado será de la forma

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_{sv}, \gamma_{lv}, r_a), \quad (5.1)$$

tal que, en términos del trabajo de adhesión (ec. 4.3), esta interacción sólido-líquido puede reescribirse como

$$W_{sl} = \gamma_{lv} + r_a \gamma_{sv} - r_a \gamma_{sl}, \quad (5.2)$$

tomando en cuenta que W_{sl} puede escribirse como

$$W_{sl} = \sqrt{W_{ss}W_{ll}}.$$

Considerando la modificación propuesta por Lee et al. [82]

$$W_{sl} = \sqrt{W_{ll}W_{ss}} e^{-\beta(W_{ll}-W_{ss})^2},$$

sustituyendo los valores de $W_{ll} = 2\gamma_{lv}$ y $W_{ss} = 2r_a\gamma_{sv}$, obtenemos

$$W_{sl} = 2\sqrt{r_a\gamma_{lv}\gamma_{sv}} e^{-\beta(\gamma_{lv}-r_a\gamma_{sv})^2}. \quad (5.3)$$

Combinando la ecuación 5.2 con la ecuación 5.3, una ecuación de estado para la tensión interfacial sólido-líquido es encontrada

$$\begin{aligned} \gamma_{lv} + r_a\gamma_{sv} - r_a\gamma_{sl} &= 2\sqrt{r_a\gamma_{lv}\gamma_{sv}} e^{-\beta(\gamma_{lv}-r_a\gamma_{sv})^2}, \\ \gamma_{sl} &= \frac{\gamma_{lv}}{r_a} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\frac{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}{r_a}} e^{-\beta(\gamma_{lv}-r_a\gamma_{sv})^2}, \end{aligned} \quad (5.4)$$

combinando con la ecuación de Young, obtenemos una ecuación que nos describe el comportamiento del $\cos \theta$ en superficies rugosas, sabiendo previamente la tensión superficial de los líquidos utilizados

$$\cos \theta_Y = -1 + 2\sqrt{r_a \frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-\beta(\gamma_{lv}-r_a\gamma_{sv})^2}. \quad (5.5)$$

Se espera que el parámetro β no corresponda al encontrado por Neumann et al. [42,61,74,82], dado que su trabajo se evalúa en superficies con baja rugosidad ($r_a \approx 1.0$), dado que los autores expresan que “la rugosidad está en el orden de nanómetros o menos”; por lo que también es una variable dentro de la función 5.5.

Se ajustó la función 4.50 a los datos experimentales con $r_a = \text{cte.}$ con tres diferentes líquidos, agua, glicerol y mono-etilenglicol.

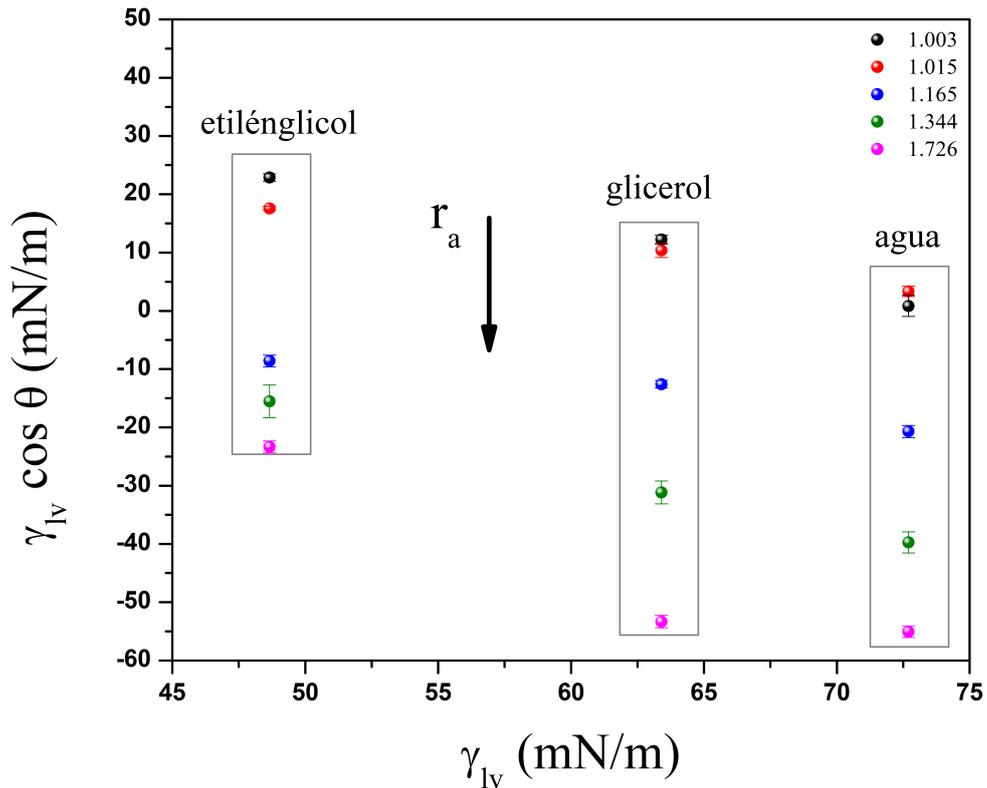


Figura 5.10: $\gamma_{lv} \cos \theta$ vs. γ_{lv} a diferentes factores de área. Los símbolos en colores indican el factor de área respectivo. En color negro se muestra la superficie considerada plana en la figura 5.8.

Calculamos las tensiones superficiales del poliestireno a diferentes factores de área con la ecuación 4.50, dejando variable el valor de γ_{sv} y β mediante el método de Levenberg-Marquardt (con la restricción de $\beta \geq 0$ para mantener la concavidad de la función), en la figura 5.11 se muestran los ajustes a diferentes r_a indicados con símbolos de color.

Los valores obtenidos de γ_{sv} son reportados en la figura 5.12. Dada la variación del factor de área, la tensión superficial del PS disminuye significativamente de forma exponencial. El valor mínimo alcanzado en este trabajo es de $\gamma_{sv} = 3.586 \pm 0.351$ mN/m. Esto predice que la γ_{sv} disminuye con la rugosidad, por lo que es dependiente de la topografía de la superficie.

Esta ecuación de estado (ec. 4.50) es citada por los autores como “la formulación de la ecuación de estado es esencialmente una curva de ajuste empírica a los datos de ángulo de contacto”, en este trabajo también hemos hecho lo mismo para superficies rugosas y probamos que para superficies planas el valor de $\beta = 0.0001247$ (m/mN)² es válido.

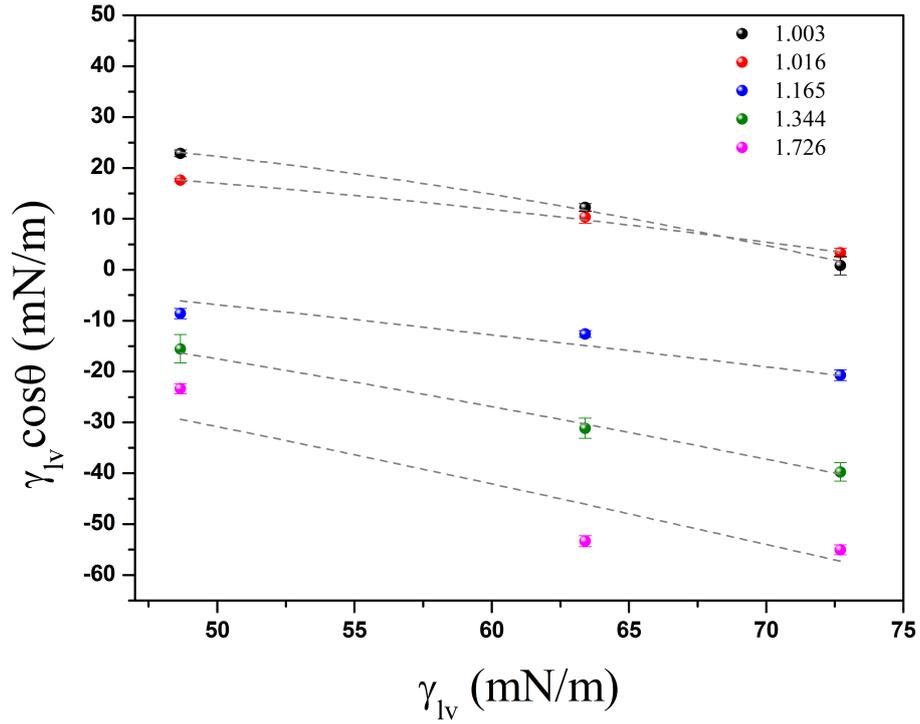


Figura 5.11: $\gamma_{lv} \cos \theta$ vs. γ_{lv} para los datos experimentales de este trabajo. El cambio en r_a se ve reflejado en las tensiones superficiales del poliestireno.

Estos valores de γ_{sv} decaen de forma exponencial con la rugosidad debido a la forma de la función 4.50 con la que fueron calculados. Este decremento de la energía libre superficial obedece a efectos de la rugosidad superficial, siendo γ definida físicamente como un exceso de energía libre debido a una anisotropía molecular en la interfaz, modificar la topografía de la superficie induce que esta energía disminuya.

Tabla 5.5: Valores promedio del parámetro β y la energía libre superficial del poliestireno γ_{sv} calculados para diferentes r_a .

r_a	γ_{sv} (mN/m)	β (m/mN) ²	R ²
1.003	28.691	1.0753E-4	0.9874
1.016	23.198	3.4415E-5	0.9979
1.165	8.002	8.1848E-7	0.8000
1.344	5.181	7.4944E-5	0.9876
1.726	3.586	1.5388E-4	0.9059

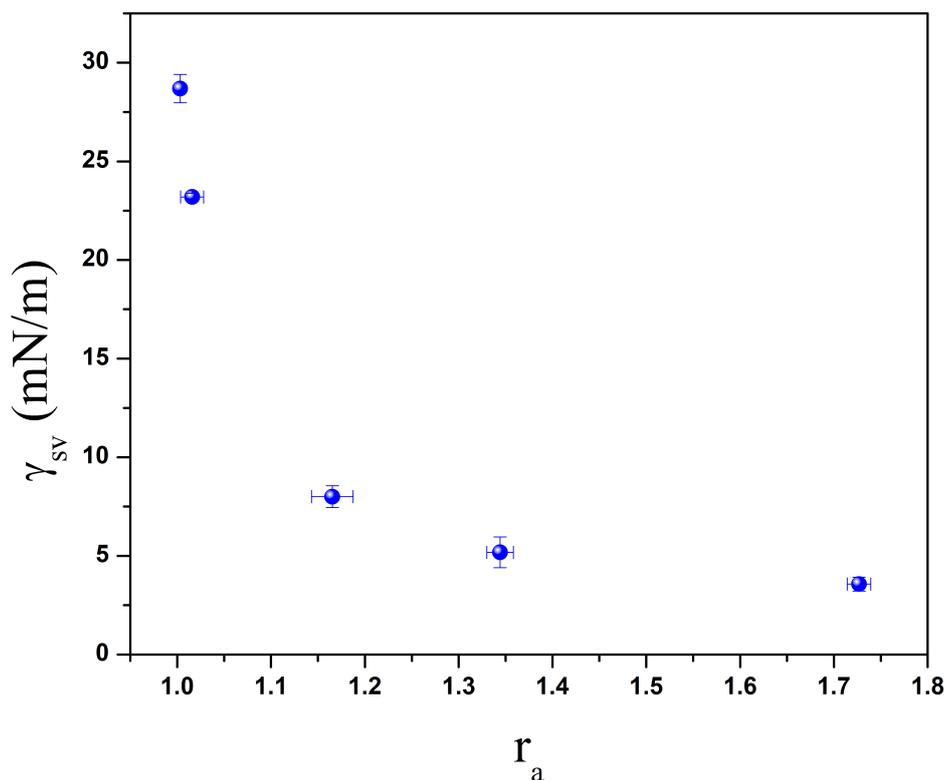


Figura 5.12: Variación de la tensión de las superficies de poliestireno (γ_{sv}) respecto al factor de área, calculado mediante la ecuación 4.50.

Los valores de β caen dentro de los valores encontrados para superficies planas por Della Volpe y Siboni et al. [26] que están entre 2.0×10^{-5} y 1.9×10^{-4} (m/mN)², por lo que este parámetro debe ser considerado como un ajuste empírico a los datos cuando la superficie es rugosa. La tabla 5.5 muestra los valores encontrados para β y su consecuente γ_{sv} .

Este hecho no refuta el valor promedio de β encontrado por Neumann et al. [42, 61], sino que obedece a efectos de rugosidad en las superficies. No existe en este trabajo una tendencia de los valores encontrados de β , pero se mantienen dentro de los valores de la literatura. La figura 5.13 muestra los valores calculados para el parámetro β en las superficies con diferente factor de área.

Hasta este punto la ecuación de estado nos ha servido para determinar las tensiones superficiales de las superficies, ya sean planas o cuando se presentan rugosidades; pero ésta ha sido como función de las γ_{lv} de los líquidos usados.

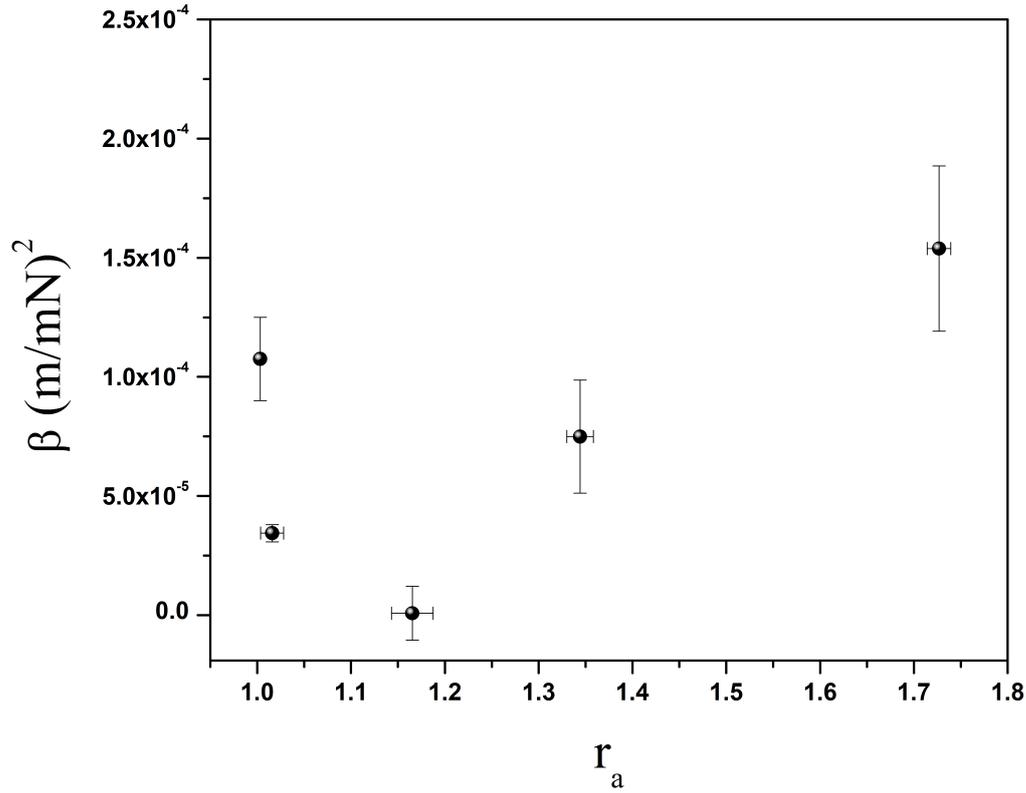


Figura 5.13: Valores del parámetro β calculados para superficies de poliestireno con diferentes valores de r_a , usando la ecuación 4.50. Della Volpe y Siboni et al. [26] muestran una gráfica con valores similares para la muestra FC721 de Neumann et al. [42, 61].

Podemos reescribir la función 5.5 con las tensiones superficiales γ_{sv} encontradas para las superficies rugosas y tener como variable independiente al factor de área r_a , dejando como parámetro de ajuste a β . El ajuste para los tres diferentes líquidos usados arroja un $\beta = 0$, obteniendo con esto la forma del modelo de Wenzel

$$\cos \theta_Y = -1 + 2\sqrt{r_a \frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}}. \quad (5.6)$$

Es de esperarse que la dependencia de β se anule debido a que las γ_{sv} poseen esta tendencia de decremento exponencial, por lo que está implícita en la función. La figura 5.14 muestra los ajustes para cada líquido utilizado. Este ajuste posee un $R^2 = 0.82, 0.83, 0.98$, para el agua, glicerol y etilenglicol, respectivamente.

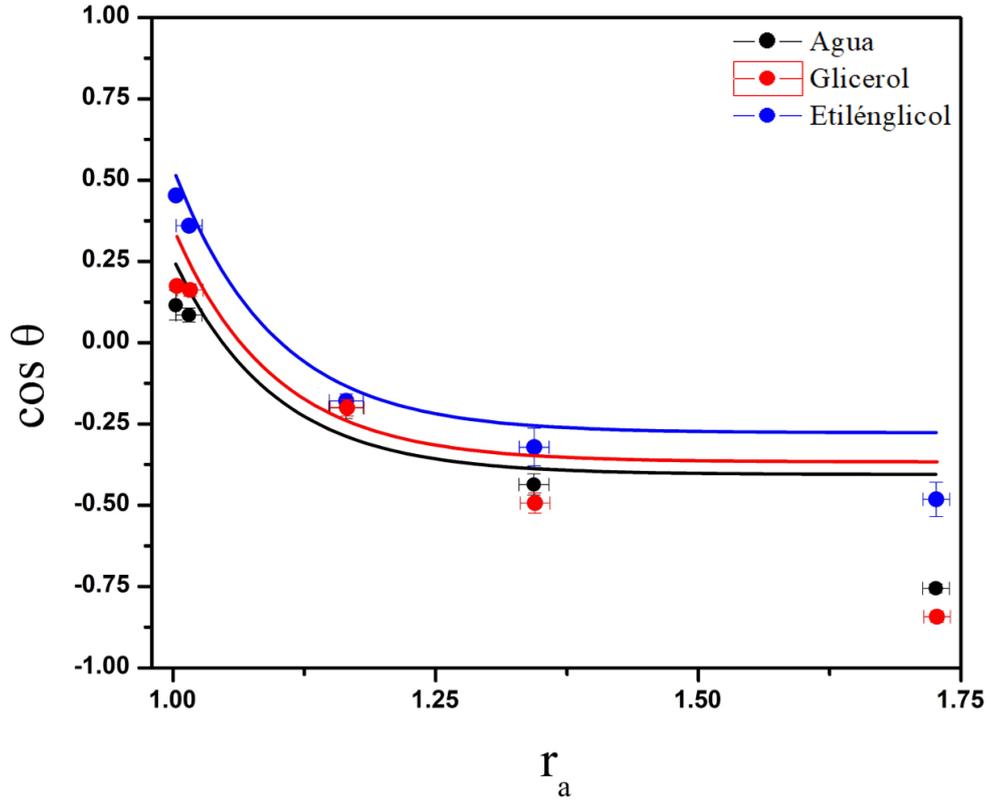


Figura 5.14: Comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados con la ecuación 5.6 usando las γ_{sv} encontradas con la ecuación 5.5 para los tres diferentes líquidos. Las líneas continuas son el ajuste con la ecuación 5.6 para cada uno de los líquidos.

Para bajos factores de área ($1 < r_a < 1.5$ aproximadamente), la función 5.6 ajusta bien a los datos experimentales, pero para $r_a > 1.5$ varía notablemente del experimento, esto es atribuido principalmente a que las superficies forman una especie de entramado que podría provocar efectos adicionales en el ángulo de contacto. Dadas las γ_{sv} calculadas anteriormente y tomando el hecho que $\beta = 0$, la tensión interfacial en el sistema sólido-líquido puede reescribirse nuevamente como la ecuación de Berthelot con la modificación del factor de área (ec. 5.6)

$$\gamma_{sl} = \frac{\gamma_{lv}}{r_a} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}\gamma_{lv}}{r_a}}. \quad (5.7)$$

Con esto calculamos la interacción entre las superficies y los diferentes líquidos utilizados, es decir, la tensión interfacial γ_{sl} mediante la ecuación 5.7 usando las γ_{sv} calculadas anteriormente. La figura 5.15 muestra los valores encontrados.

Para factores de área bajos ($1 \leq r_a < 1.5$) la energía de interacción sólido-líquido posee

la tendencia a incrementar, esto es debido a la alta superficie expuesta al líquido usado², sin embargo, dentro del régimen de máxima incompatibilidad (de 35 a 50% de PS), la γ_{sl} comienza a disminuir notablemente. Esto obedece probablemente a efectos de encapsulamiento de “bolsas de aire” dentro de los poros formados en este régimen y al enramado de las estructuras presentes, lo que haría el papel de disminuir el área de poliestireno en contacto con los líquidos, haciendo con esto que la interacción sólido-líquido disminuya. En la misma figura 5.15 se observa la clara dependencia de γ_{sl} con γ_{lv} , que implica el hecho de que γ_{sl} decrezca cuando γ_{lv} decrece. Se considera que para la interfaz sólido-líquido, el límite inferior de la tensión interfacial es cero cuando estos dos se encuentran en equilibrio termodinámico, este hecho implica también que γ_{sv} sea mayor a cero.

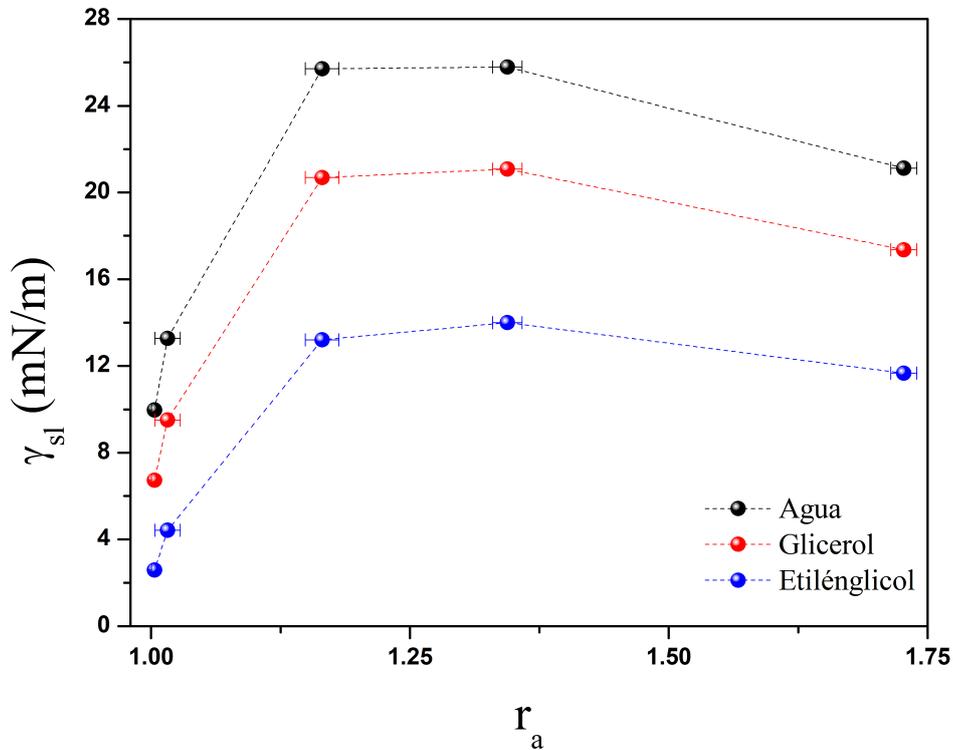


Figura 5.15: γ_{sl} vs. r_a , calculada mediante la ecuación 5.4, usando los valores de γ_{sv} calculados anteriormente.

Finalmente, usando los valores encontrados de γ_{sv} y con el parámetro $\beta = 0$, calculamos el trabajo de adhesión sólido-líquido mediante la ecuación 5.3 que queda entonces como

$$W_{sl} = 2\sqrt{r_a\gamma_{lv}\gamma_{sv}}. \quad (5.8)$$

²Debido a que se presenta en el régimen de formación de microesferas de PS, también reportado por Ji et al. [88].

La gráfica correspondiente es mostrada en la figura 5.16, cuyo decremento del valor de W_{sl} es debido principalmente a la disminución del área de contacto aparente³ de la gota con la superficie, y a que W_{sl} es un trabajo perpendicular a la superficie.

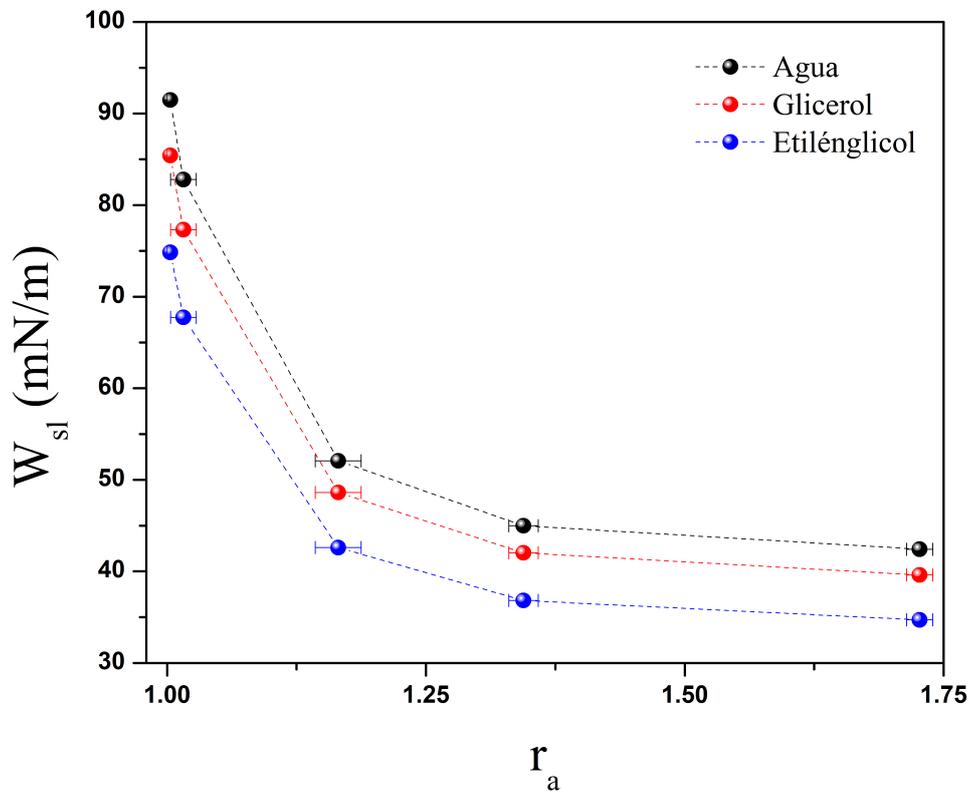


Figura 5.16: Trabajo de adhesión W_{sl} entre las superficies ricas en PS con diferentes factores de área.

Finalmente, es necesario notar que la tensión superficial de sólidos y la tensión interfacial entre sólidos y líquidos debería reescribirse como

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}(T, \mu_2, r_a), \quad (5.9)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sl}(T, \mu_2, r_a), \quad (5.10)$$

donde la dependencia con r_a debe ser una función exponencial decreciente que recupere la forma de las ecuaciones 4.29 y 4.30 cuando $r_a = 1$.

³Superficie proyectada que entra en contacto con la gota

5.5. Sistema Poliéstireno-Agua

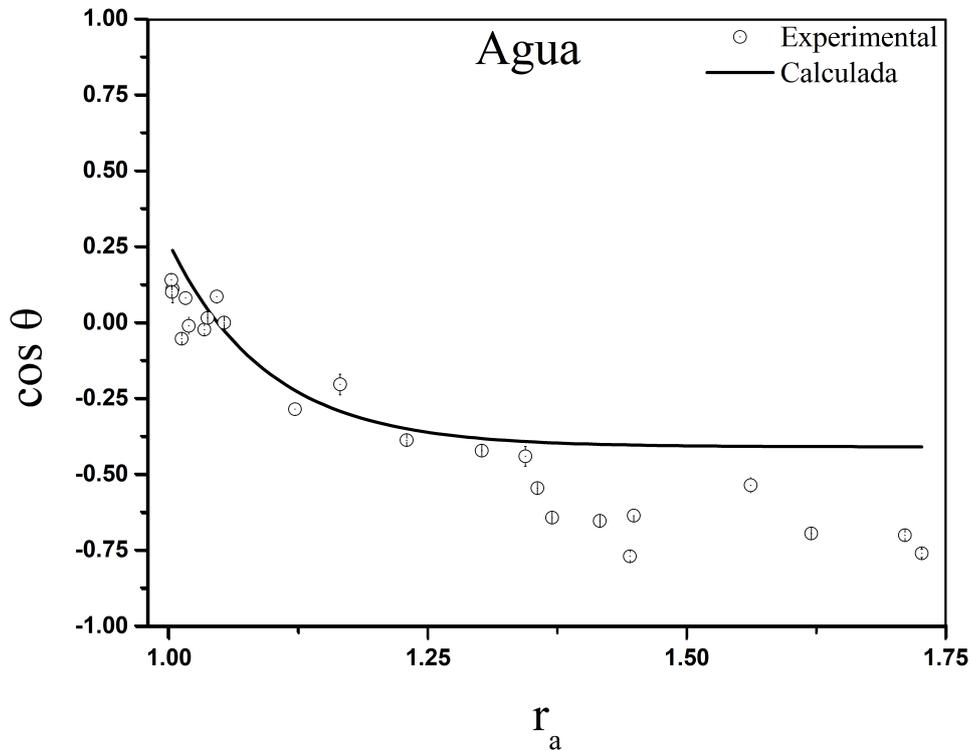


Figura 5.17: $\cos \theta$ vs. r_a en superficies de PS con variación de la rugosidad. La línea negra continúa es un ajuste con la ecuación 5.6, usando las γ_{sv} y $\beta = 0$ calculadas en el capítulo anterior.

El sistema más estudiado en este trabajo es la interacción entre las superficies ricas en PS y agua desionizada. La figura 5.17 muestra los más de 20 experimentos con superficies de r_a diferente. El ajuste con la ecuación 5.6 fue hecho para este sistema usando las γ_{sv} y $\beta = 0$ encontrados en el capítulo anterior, la figura 5.17 muestra el ajuste cuyo $R^2=0.88$.

Se midió la histéresis del ángulo de contacto para el agua, observándose el efecto pétalo de rosa en estas superficies, cuya magnitud incrementa con el factor de área (figura 5.19). El efecto pétalo de rosa sobre superficies de poliestireno rugoso ha sido reportado en la literatura en repetidas ocasiones [88]. La formación de microesferas de PS y estructuras jerárquicas son la razón de la superhidrofobicidad y la alta adhesión de este tipo de superficies. En estas muestras, el agua jamás se despegó de las superficies, por lo que θ_{RET} se tomó como cero para poder realizar los cálculos siguientes.

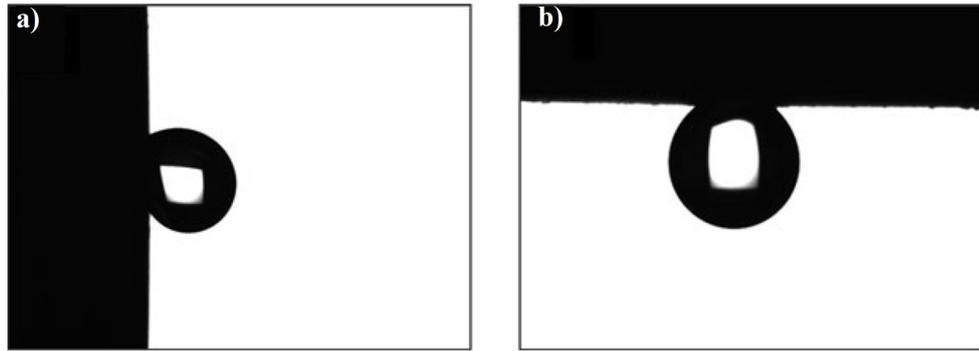


Figura 5.18: Forma de gotas de agua en superficies de poliestireno rugosas con diferentes ángulos de inclinación, a) 90° y b) 180° . Reimpreso de Haiyan Ji et al. [88], 2013. Taylor & Francis, Copyright© 2013.

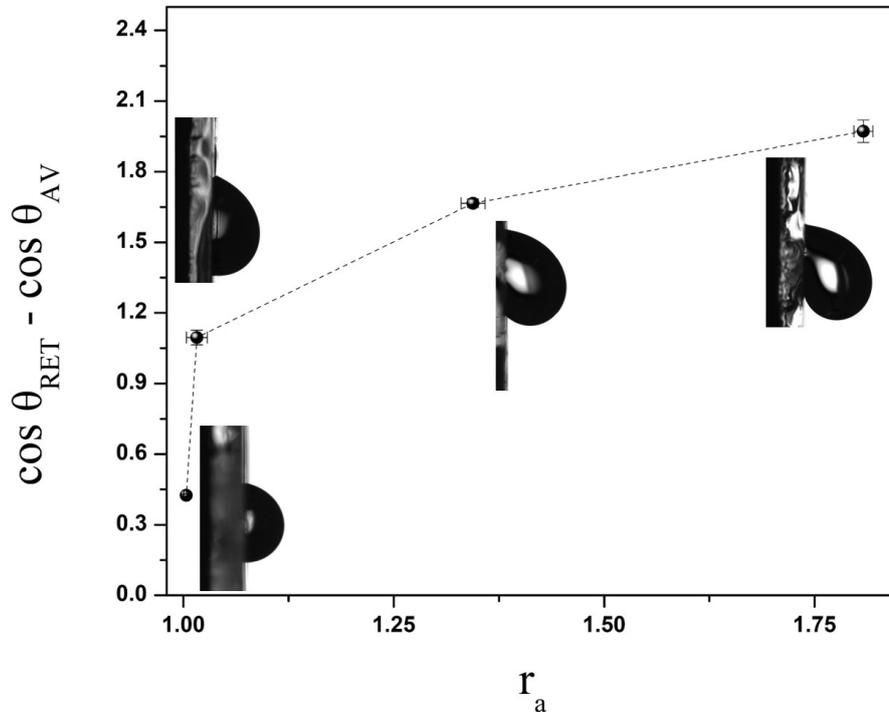


Figura 5.19: $\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}$ del agua para las superficies con diferente r_a . Se observa un claro ejemplo del efecto pétalo de rosa en las superficies con $r_a > 1.3$ debido a la alta adhesión debido a la rugosidad.

Debido a esta alta adherencia entre gotas de agua (y algunos otros líquidos), las superficies de PS tienen un alto potencial de uso en medicina, lubricación, biología, transporte de líquidos sin pérdidas, microfluídica, etc. [2, 88]. Se ha probado también que las superficies rugosas de PS no solo repelen agua pura, sino también soluciones acuosas de bajo y alto pH [88].

5.6. Histéresis del Ángulo de Contacto

Se midió la histéresis del ángulo de contacto para los tres diferentes líquidos utilizados, para esto se colocaron alrededor de $15\mu\text{L}$ de los líquidos sobre las superficies y se inclinaron para determinar los ángulos de avance y retroceso. La tabla 5.6 muestra los valores de histéresis obtenidos y su respectivo ángulo de inclinación (α) al cual las gotas comenzaron a moverse de la superficie.

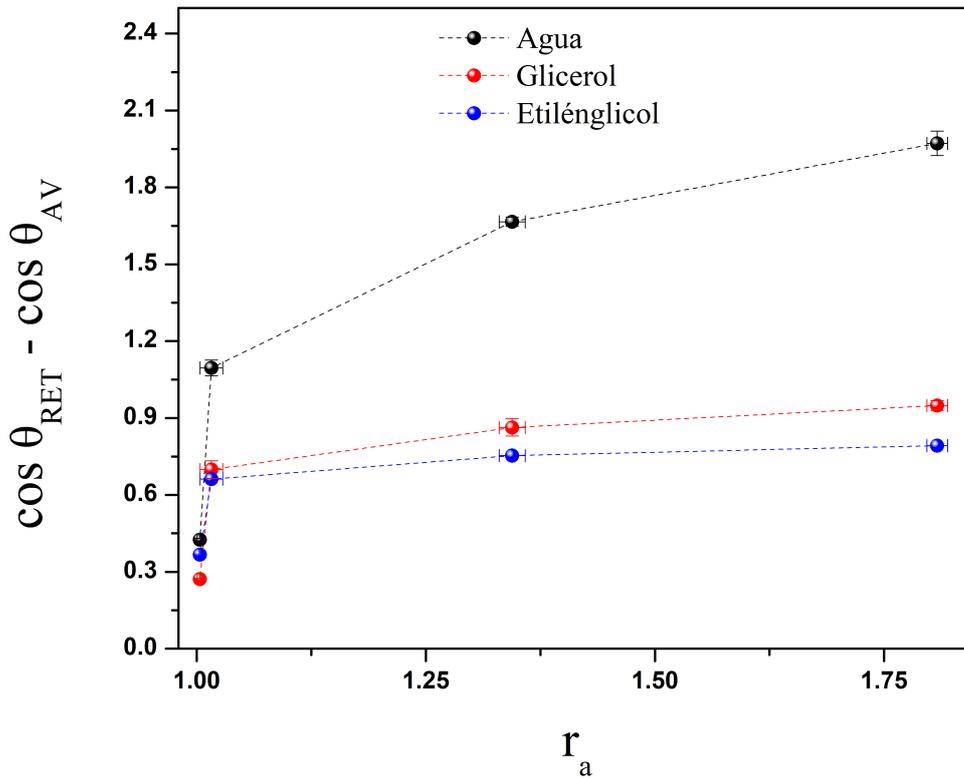


Figura 5.20: $\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}$ vs. r_a para los tres líquidos utilizados.

Tabla 5.6: Valores de la histéresis del ángulo de contacto con agua ($\Delta\theta_A$), glicerol ($\Delta\theta_G$) y etilénglicol ($\Delta\theta_E$) y su respectivo ángulo de inclinación.

r_a	$\Delta\theta_A$ ($^\circ$)	α ($^\circ$)	$\Delta\theta_G$ ($^\circ$)	α ($^\circ$)	$\Delta\theta_E$ ($^\circ$)	α ($^\circ$)
1.003	24.87 ± 0.36	90	16.60 ± 0.5	27	26.15 ± 0.09	40
1.016	95.67 ± 0.35	90	45.95 ± 0.27	30	51.92 ± 0.36	70
1.344	131.36 ± 0.33	90	82.14 ± 0.19	65	60.10 ± 0.14	70
1.808	166.43 ± 0.36	90	87.04 ± 0.38	78	74.46 ± 0.77	70

Para los tres líquidos, el $\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}$ incrementa cuando el factor de área incrementa (figura 5.20), esto es debido probablemente a una ligera penetración en los poros de las películas y a la alta adhesión del PS.

Con base a esto fue calculada también la fuerza de retención (f). Cuando una gota es colocada sobre una superficie inclinada a un ángulo α , la fuerza impulsora para que la gota se deslice es la debida a la gravedad.

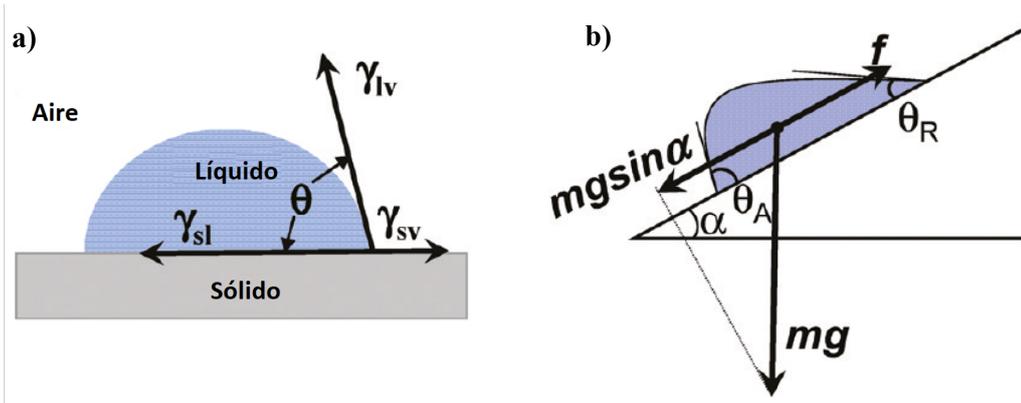


Figura 5.21: Diagrama de fuerzas involucradas en la histéresis de ángulo de contacto. Reimpreso de Benedict Samuel et al., 2011 [89].

Cuando comienza a inclinarse la superficie, las fuerzas ejercidas sobre la caída de la gota se pueden escribir como [21, 89]

$$F = mg \sin \alpha, \quad (5.11)$$

donde m es la masa de la gota de líquido y g es el promedio de la aceleración de la gravedad⁴. La fuerza que se opone al movimiento o fuerza de fricción puede escribirse como

$$\frac{f}{w} = \gamma_{lv}(\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}), \quad (5.12)$$

donde w es el diámetro de contacto de la gota con la superficie [89]. Esta ecuación es semi-empírica y es conocida como la ecuación de Furmidge⁵ [21, 89, 90]. Ésta enfatiza que la histéresis del ángulo de contacto controla la fuerza requerida para mover una gota de líquido sobre una superficie y que este valor puede ser usado para cuantificar y comparar la oleo/hidrofobicidad de las superficies [91].

⁴ $g \simeq 9.80665 \text{ N/kg}$ (en unidades del SI), no debe confundirse con la constante de gravitación universal G .

⁵ Aunque fue propuesta por Furmidge, Macdougall y Ockrent [21]

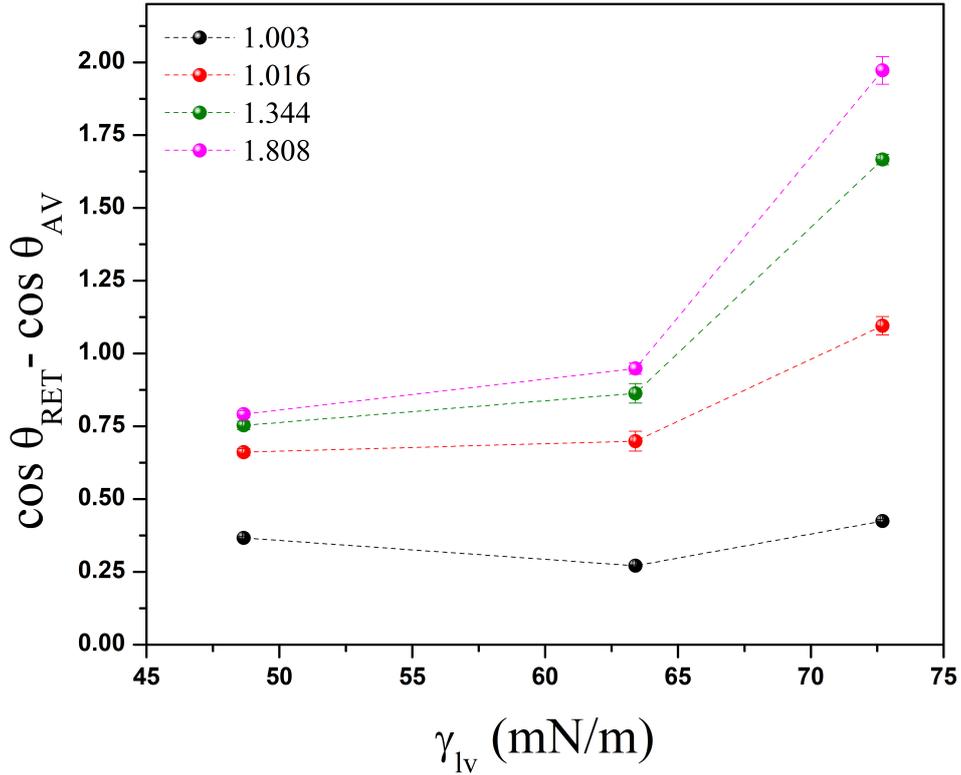


Figura 5.22: γ_{lv} vs. $\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}$ para los diferentes factores de área.

La igualdad entre las ecuaciones 5.11 y 5.12 predice que a $\alpha = 0$ (es decir, la superficie horizontal) las fuerzas estarán en equilibrio y la gota no se moverá, así mismo sugiere homogeneidad de la superficie para que $\theta_{RET} = \theta_{AV}$.

$$\frac{mg \sin \alpha}{w} = \gamma_{lv}(\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}) \quad (5.13)$$

La figura 5.22 muestra la dependencia de $\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}$ con la γ_{lv} . En la figura 5.23 se muestra la fuerza de retención⁶ calculada para las superficies con los tres líquidos. Es notable apreciar que el agua requiere mucho más fuerza para ser retirada de las superficies rugosas, sin embargo, requieren casi la misma fuerza en la superficie plana ($r_a \sim 1$), cuya fuerza para el etilenglicol es de $83.8\mu\text{N}$, para el glicerol es de $84.4\mu\text{N}$, y para el agua de $86.6\mu\text{N}$.

Gao y McCarthy [91] proponen del trabajo de adhesión sólido-líquido (ec. 4.4), una aproximación a la adhesión de una gota líquida al ser inclinada la superficie donde se encuentra colocada. Por tanto el θ utilizado deberá ser θ_{RET} , por lo que el trabajo de adhesión se escribe como

⁶También llamada pull-off force o fuerza de arranque

$$W_h = \gamma_{lv}(\cos \theta_{\text{RET}} + 1). \quad (5.14)$$

Esta ecuación es para el caso de hidrofobicidad de tensión⁷ [91, 92].

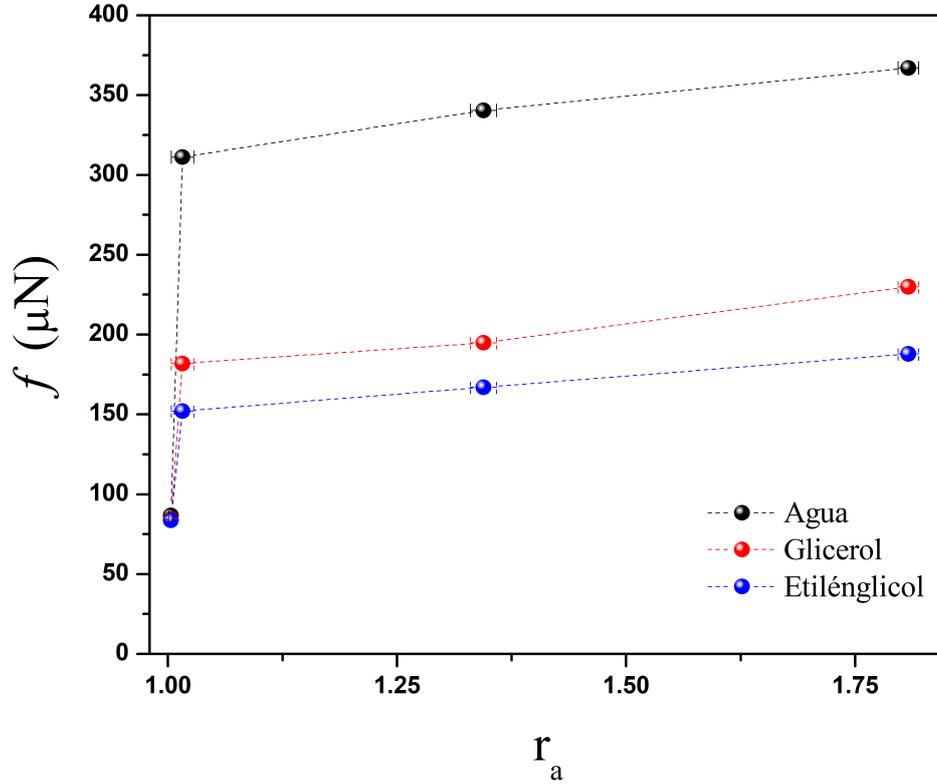


Figura 5.23: Fuerza de fricción f vs. r_a . Debido al efecto de alta adhesión de las superficies rugosas, la fuerza necesaria para mover las gotas es más grande a $r_a > 1$.

La fuerza de retención f , es proporcional a la diferencia de los cosenos de los ángulos (figura 5.24 a)), pero indudablemente la pendiente $\gamma_{lv}w$ lleva la información de la rugosidad de las superficies.

Así mismo, f posee una relación de proporción con la adhesión de las superficies [21, 89–92], por lo que f debe tener correlación directa con $\cos \theta_{\text{RET}} + 1$, en la figura 5.24 b) se muestra una buena correlación entre las dos variables. La figura 5.24 d) muestra el trabajo de adhesión calculado mediante la ecuación 5.14, contrario a W_{sl} calculado con la ecuación de estado (figura 5.16), en ésta se refleja la alta adhesión de las superficies (efecto pétalo de rosa), principalmente porque W_{sl} es debido a una fuerza perpendicular y W_h debido a una fuerza paralela a la superficie.

⁷tensile hydrophobicity

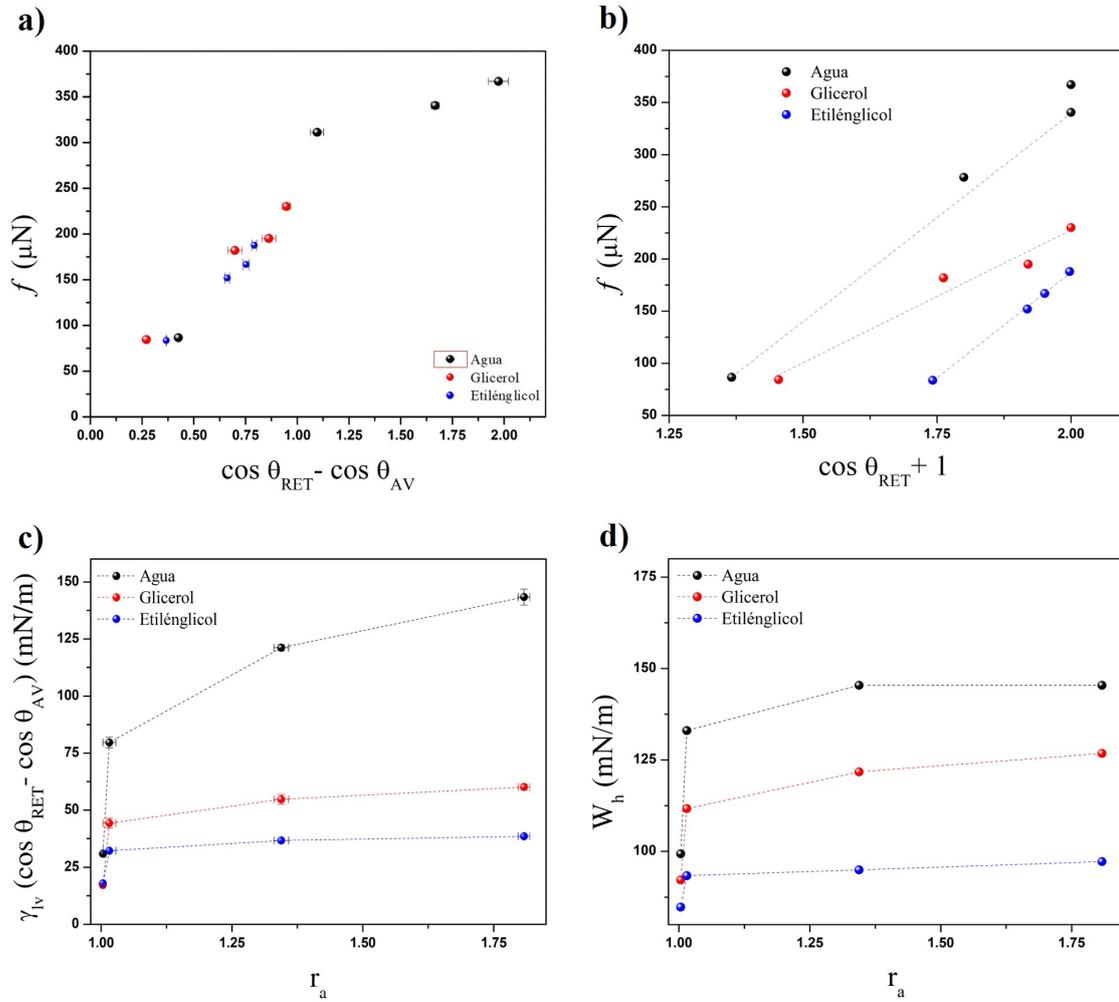


Figura 5.24: f vs. a) $\cos \theta_{\text{RET}} - \cos \theta_{\text{AV}}$, b) $\cos \theta_{\text{RET}} + 1$. En c) $\gamma_{lv} (\cos \theta_{\text{RET}} - \cos \theta_{\text{AV}})$ vs. r_a y en d) W_{sl} vs. r_a .

Pero, surge la pregunta, **¿Cuál es la razón de la alta adhesión de las superficies?**

Joanny y P. Gilles de Gennes explican esto desde dos puntos [93]:

- rugosidad superficial
- contaminación inhomogénea de la superficie

Es claro que la rugosidad y con ello la disminución de la tensión superficial del PS son la razón del alto valor de los ángulos de contacto obtenidos, y la penetración del líquido según en régimen de Wenzel, sería la razón de la alta adhesión. Sin embargo, otra posible explicación de la disminución de γ_{sv} es la formación de “bolsas de aire” atrapadas en los poros, que obedecería al régimen de Cassie-Baxter, pero esto disminuiría la adhesión de los líquidos con la superficie, entonces, la “contaminación” de las superficies podría ser la razón de esta alta adhesión. Esta “contaminación” no es otra cosa mas que los remanentes de PBMA sobre la superficie, que

en el rango de máxima incompatibilidad es esparcido sobre las estructuras de PS en forma de pequeños gránulos esféricos. El PBMA es hidrofílico, por lo que una posible razón de esta gran adhesión es debido a que los remanentes superficiales de PBMA “atrapan” al líquido, a la vez que el aire dentro de los poros no permite la penetración del líquido, haciendo con esto un efecto doble de la estructuras (figura 5.25), este modo de mojado fue propuesto para superficies con estructura jerárquica por Bhushan y Nosonovsky [16, 53].

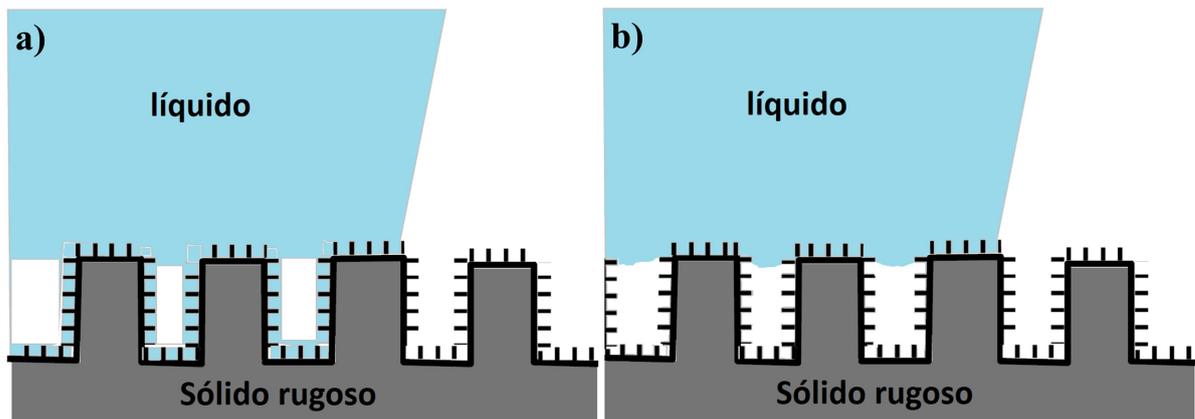


Figura 5.25: Esquema del posible escenario para la alta hidrofobicidad de las superficies rugosas de PS y su alta adhesión. En a) se piensa que el PBMA remanente atrapa al líquido por las paredes y en medio quedan bolsas de aire, en b) se piensa que sólo la superficie expuesta del PBMA es mojado, y el aire en el interior evita la penetración del líquido.

Estas hipótesis explican razonablemente el efecto pétalo de rosa y la alta hidro/oleofobicidad, sin embargo, existe una amplia variedad de modos de mojado posibles cuando se presentan estructuras jerárquicas [16, 21, 52–54].

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo hemos propuesto un modelo del fenómeno de mojado de una gota de líquido sobre superficies rugosas basado en la extensión termodinámica de la teoría de la ecuación de estado y en el modelo de Wenzel. En esta aproximación consideramos al factor geométrico de rugosidad r_a como una variable intensiva que representa la topografía de la superficie.

La validación de este modelo se basó en resultados experimentales con tres líquidos puros (agua, glicerol y etilenglicol) cuya mojabilidad fue modelada satisfactoriamente con la ecuación de estado propuesta, permitiendo con esto obtener los valores de la tensión interfacial sólido-vapor (γ_{sv}) y sólido-líquido (γ_{sl}).

Los valores encontrados nos permitieron describir satisfactoriamente la mojabilidad en las superficies rugosas.

Adicionalmente encontramos que las superficies rugosas de PS fabricadas presentan una gran adhesión con el agua, por lo que se presenta el efecto conocido como “pétalo de rosa”.

Hemos logrado obtener superficies que cuyo ángulo de contacto máximo está en el límite inferior de la súper hidro/oleofobicidad, cuyos ángulos en ambos extremos son

Líquido	Plana	Rugosa
Agua	$\theta_{\min} = 89.34 \pm 1.44^\circ$	$\theta_{\max} = 140.5 \pm 0.5^\circ$
Glicerol	$\theta_{\min} = 78.38 \pm 0.26^\circ$	$\theta_{\max} = 147.3 \pm 0.4^\circ$
Etilenglicol	$\theta_{\min} = 61.93 \pm 0.85^\circ$	$\theta_{\max} = 118.7 \pm 0.7^\circ$

Proponemos también un modelo de mojado para el caso de presentarse el régimen de Cassie-Baxter.

Capítulo 7

Perspectiva

Dados los resultados obtenidos, se piensa dirigir el estudio hacia superficies con geometrías regulares, puesto que en éstas sería más sencillo el modelamiento del sistema.

Estudios realizados por Ledesma et al. [94] y Goujon et al. [95], muestran métodos de simulación de sistemas 3-dimensionales con métodos mesoscópicos como DPD (dinámica de partículas disipativas) para calcular las tensiones interfaciales líquido-vapor (LV) y líquido-líquido (LL), lo cual podría ser una técnica necesaria para cálculos en interfaces multicomponentes.

Capítulo 8

Apéndices

8.1. Ecuación de Estado con el Modelo de Cassie-Baxter

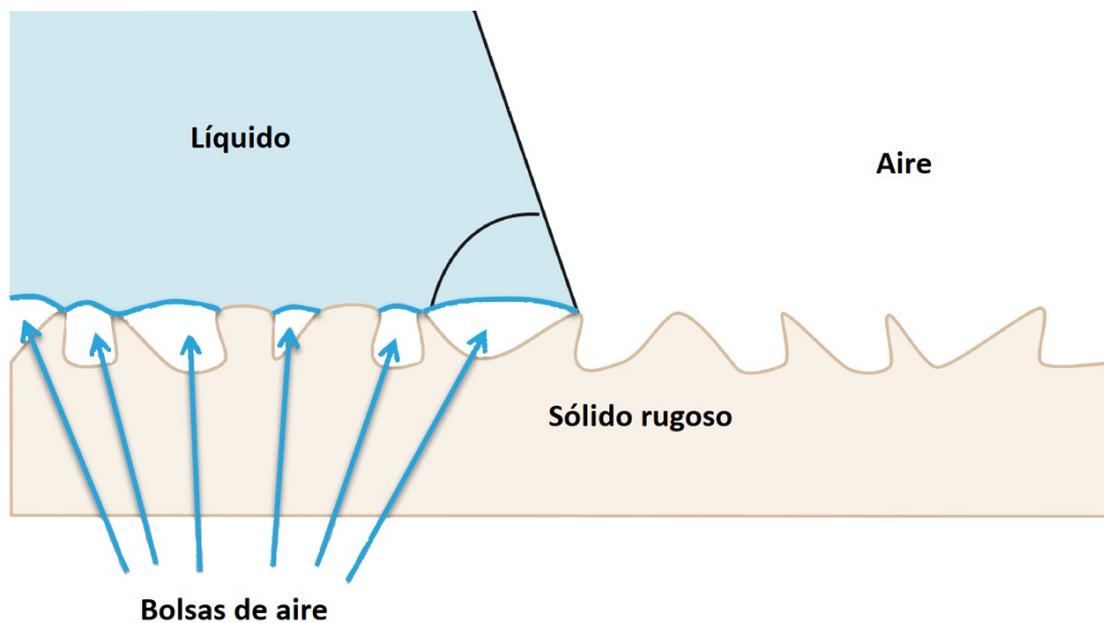


Figura 8.1: Modelo del mojado de Cassie y Baxter.

Un modelo alternativo a la ecuación 5.5 es considerando el estado de mojado de Cassie-Baxter, que supone la existencia de tres fases presentes en la interacción sólido-líquido, estos son, el líquido, la fase sólida donde se coloca el líquido, esta fase sólida puede ser heterogénea y presentar dos fases químicas diferentes, o presentar rugosidad y dentro de estas rugosidades la existencia de “bolsas de aire” (figura 8.1).

Poner en la forma de la ecuación de estado, requiere comenzar desde la ecuación de Cassie y Baxter

$$\begin{aligned}
\cos \theta_{CB} &= -1 + f(\cos \theta_Y + 1) \\
\cos \theta_{CB} + 1 - f &= f \cos \theta_Y = f \left(\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \right) \\
\gamma_{lv}(\cos \theta_{CB} + 1 + f) &= f(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) \\
-\gamma_{lv}(\cos \theta_{CB} + 1) + f(\gamma_{sv} + \gamma_{lv}) &= f\gamma_{sl}
\end{aligned}$$

De la misma forma, el trabajo de adhesión en un sistema sólido-líquido puede escribirse como

$$W_{sl} = \gamma_{lv} + (1 - f)\gamma_{sv} - f\gamma_{sl}. \quad (8.1)$$

Esto mismo puede ser escrito como

$$W_{sl} = 2\sqrt{(1 - f)\gamma_{sv}\gamma_{lv}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - (1 - f)\gamma_{sv})^2}. \quad (8.2)$$

Igualando las ecuaciones 8.1 y 8.2 tenemos que

$$\begin{aligned}
2\sqrt{(1 - f)\gamma_{sv}\gamma_{lv}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - (1 - f)\gamma_{sv})^2} &= \gamma_{lv} + (1 - f)\gamma_{sv} - f\gamma_{sl} \\
-2\sqrt{(1 - f)\gamma_{sv}\gamma_{lv}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - (1 - f)\gamma_{sv})^2} + \gamma_{lv} + (1 - f)\gamma_{sv} &= f\gamma_{sl}.
\end{aligned}$$

Combinando lo anterior con la ecuación de Cassie y Baxter obtenemos

$$\cos \theta_{CB} = -1 - (1 - f) - \frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}(1 - 2f) + 2\sqrt{(1 - f)\gamma_{sv}\gamma_{lv}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - (1 - f)\gamma_{sv})^2}. \quad (8.3)$$

8.2. Tensión Superficial y Energía Libre Superficial

Un sistema termodinámico es caracterizado por su energía interna, esto es

$$dU = dQ + dW. \quad (8.4)$$

En un sistema capilar, el trabajo mecánico dW sobre el sistema, puede ser mediante un cambio de volumen dV o un cambio de área dA . Esto es

$$dW = -pdV + \gamma dA. \quad (8.5)$$

El calor reversible del sistema puede ser expresado como

$$dQ = TdS. \quad (8.6)$$

Si en el sistema, el calor es generado por medios químicos, entonces

$$dQ' = \sum_i \mu_i dn_i, \quad (8.7)$$

donde μ_i y n_i se refiere al potencial químico y número de moles de la i -ésima especie. Entonces, la energía interna puede ser expresada como

$$dU = dQ + dQ' + dW.$$

Introducimos el concepto de energía libre de Helmholtz

$$F = U - TS = U^s - TS^s$$

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

donde el superíndice denota la energía de la superficie, además, el diferencial de la entropía puede ser expresado como:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (8.8)$$

Reescribiendo dU queda como

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i.$$

Sustituyendo en el diferencial de la energía libre de Helmholtz obtenemos

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i.$$

Finalmente, la relación entre la energía libre de Helmholtz y la tensión superficial es obtenida para un sistema con temperatura T , volumen V , y número de moléculas n_i constantes. Esto es

$$\left(\frac{\partial F^s}{\partial A}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n} = \gamma. \quad (8.9)$$

Por definición, F^s es una cantidad en exceso respecto a la fase del bulto, por este motivo γ se considera una cantidad de energía en exceso. La ecuación 8.9 se considera la definición termodinámica de la tensión superficial [96].

Para expresar la tensión superficial de otra forma, introducimos el concepto de energía libre de Gibbs

$$G = U - TS + pV. \quad (8.10)$$

Obtenemos la diferencial total de G

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp,$$

sustituimos la ecuación 8.2 en la ecuación anterior

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i.$$

Finalmente, la relación entre la energía libre de Gibbs y la tensión superficial es obtenida para un sistema con temperatura T , presión P , y número de moléculas n_i constantes. Esto es

$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial A}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n} = \gamma. \quad (8.11)$$

Nota:^{1 2}

¹La tensión superficial y la energía libre superficial solo son iguales cuando la adsorción en la superficie es cero [96].

²Para líquidos viscosos, la energía superficial es igual a la tensión cuando las moléculas se reordenan instantáneamente sin haber un proceso de relajación [97].

8.3. Ecuación de Young

Esta ecuación típicamente es obtenida al igualar las fuerzas capilares que actúan en el punto triple, como es mostrado en la figura 8.2. Estas fuerzas son las tensiones interfaciales γ_{lv} , γ_{sv} y γ_{sl} [16].

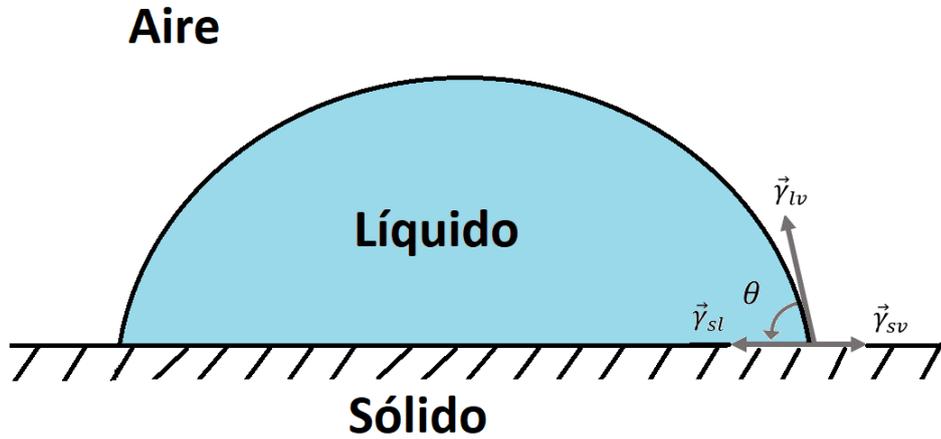


Figura 8.2: Modelo de Young. Las tensiones son representadas con vectores unitarios.

Al proyectar estas fuerzas sobre el plano horizontal, inmediatamente obtenemos que

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}, \quad (8.12)$$

donde θ es el ángulo de contacto aparente en equilibrio o ángulo de Young θ_Y . Igualar estas fuerzas en el punto triple obedece a la condición de equilibrio mecánico de la ecuación de Young.

Otra forma de derivar la ecuación de Young es mediante la minimización de energía [60,98,99]. Comenzamos recordando la definición de la energía libre de Helmholtz

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n} = \gamma. \quad (8.13)$$

Para cada tensión interfacial γ involucrada existe un cambio de área respectiva (figura 8.3), entonces la ecuación 8.13 puede reescribirse como

$$dF = \gamma_{sl}dA_{sl} + \gamma_{sv}dA_{sv} + \gamma_{lv}dA_{lv}. \quad (8.14)$$

Cada una de las diferenciales de área pueden ser obtenida fácilmente, dA_{sv} es igual pero en sentido contrario a dA_{sl} , y dA_{lv} se obtiene diferenciando el área de un casquete esférico:

$$A_{sl} = \pi(a^2 + h^2),$$

$$dA_{sl} = 2\pi a da,$$

$$dA_{sv} = -2\pi a da,$$

$$dA_{lv} = 2\pi(hdh + ada).$$

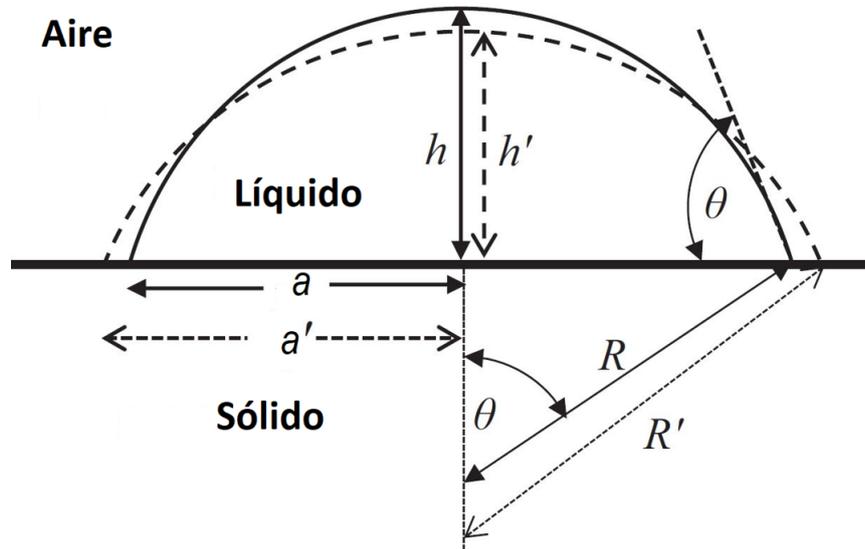


Figura 8.3: Esquema del perfil de una gota sobre una superficie sólida.

Esta última está en términos de dos variables, por lo cual aún tenemos que trabajar en ella para hacerla función de una sola variable, en este caso del radio del casquete (a). Para ello usamos el volumen del casquete esférico

$$V = \frac{\pi}{6}(3a^2h + h^3) = \text{cte.} \quad (8.15)$$

Lo diferenciamos y es igualada a cero dada la condición inicial de volumen constante

$$dV = \frac{\pi}{2}[2ahda + (a^2 + h^2)dh] = 0,$$

$$a^2 + h^2 = 2Rh. \quad (8.16)$$

Sustituimos por la ecuación 8.16

$$dV = \frac{\pi}{2}(2ahda + 2Rhdh) = 0.$$

De la ecuación 8.16 despejamos h

$$dh = -\frac{a}{R}da,$$

y sustituimos en la ecuación anterior; dA_{lv} queda expresada como

$$dA_{lv} = 2\pi \left(-h \frac{a}{R} da - ada \right) = 2 \left(1 - \frac{h}{R} \right) da.$$

Finalmente sustituimos en la ecuación 8.13

$$dF = \gamma_{sl}(2\pi ada) + \gamma_{sv}(-2\pi ada) + \gamma_{lv} \left[2\pi a \left(1 - \frac{h}{R} \right) da \right],$$

$$dF = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) 2\pi ada + \gamma_{lv} 2\pi a \left(1 - \frac{h}{R} \right) da.$$

Por geometría, la ecuación anterior puede ser reescrita como

$$dF = [(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + \gamma_{lv} \cos \theta] 2\pi ada.$$

Por minimización de la energía libre F ,

$$\frac{dF}{da} = 0.$$

De la diferencial de la energía libre de Helmholtz solo puede ser cero lo que está entre paréntesis, por lo que

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}.$$

Finalmente, despejamos el $\cos \theta$ y nos queda la conocida ecuación de Young

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}, \quad (8.17)$$

donde $\theta = \theta_Y$.

Bibliografía

- [1] Russell J. Crawford, Elena P. Ivanova, “Superhydrophobic Surfaces”, ELSEVIER Inc., **2015**.
- [2] Bharat Bhushan, “Biomimetics, Bioinspired Hierarchical-Structured Surfaces for Green Science and Technology”, Second Edition, Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering, Springer International Publishing Switzerland, **2016**.
- [3] Watson, G. S., Cribb, B. W., Watson, J. A., “How micro/nanoarchitecture facilitates anti-wetting: an elegant hierarchical design on the termite wing”, ACS Nano, 4, **2009**.
- [4] Byun, D., Hong, J., Saputra, Ko J. H., Park, H. C., Byun, B. K., J. R., “Wetting characteristics of insect wing surfaces”, J. Bionic Eng., 6, 63, **2009**.
- [5] Ramé hart Newsletter, “A brief history of goniometry (and surface tension), <http://www.ramehart.com/newsletters/>, **2019**.
- [6] H. Yildirim Erbil, “The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review”, Surface Science Reports 69, 325-365, **2014**.
- [7] Thomas Young, “An Essay on the Cohesion of Fluids”, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 65-87, **1805**.
- [8] Rafael Tadmor, Ratul Das, et al., “Solid-Liquid Work of Adhesion”, Langmuir 33, 3594-3600, **2017**.
- [9] A. W. Worthington, M. A., “II. On pendant drops”, Proceedings of the Royal Society of London 32, 362-377, **1881**.
- [10] A. K. Huntington, “The concentration of metalliferous sulphides by flotation”, Transactions of the Faraday Society, 1, 345-355, **1906**.

- [11] Gianangelo Bracco, Bodil Holst, “Surface Science Techniques”, Springer-Verlag, 7-10, **2013**.
- [12] F. E. Bartell, G. B. Hactch, “The wetting characteristics of galena”, Journal of Physical Chemistry, 39, 1, 11-23, **1935**.
- [13] Guilford L. Mack, “The determination of contact angles from measurements of the dimension of small and drops. I”, The Journal of Physical Chemistry, 40, 2, 159-167, **1936**.
- [14] Irving Langmuir, Vincent J. Schaefer, “The effect of dissolved salts on insoluble monolayers”, Journal of the American Chemical Society, 59 (11), 2400-2414, **1937**.
- [15] Arthur F. Taggart, T. C. Taylor and A. F. Knoll, “Chemical reactions in flotation”, Trans. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Milling and concentration, 17, **1930**.
- [16] Edward Yu. Bormashenko, “Wetting of real surfaces”, De Gruyter Studies in Mathematical Physics 19, Walter de Gruyter GmbH, **2013**.
- [17] Robert N. Wenzel, “Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water”, Industrial and Engineering Chemistry, 28, 988-994, **1936**.
- [18] A. B. D. Cassie and S. Baxter, “Wettability of porous surfaces”, Transactions of the Faraday Society, 40, 546-551, 1944.
- [19] Robert J. Good, Enn Elbing, “Generalization of theory for estimation of interfacial energies”, Industrial and Engineering Chemistry, 62, 54-78, **1970**.
- [20] Arthur W. Adamson, Alice P. Gast, “Physical Chemistry of Surfaces”, Sixth Edition, A Wiley-Interscience Publication, **1997**.
- [21] Kock-Yee Law, Hong Zhao, “Surface Wetting, Characterization, Contact Angle and Fundamentals”, Springer, 13-26, **2016**.
- [22] Aurélien F. Stalder, Tobias Melchior et al., “Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 364, 72-81, **2010**.
- [23] Aurélien F. Stalder, G. Kulik et al., “A Snake-Based Approach to Accurate Determination of Both Contact Points and Contact Angles”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 286 1-3, 92-103, **2006**.

- [24] F. Bashforth, J. C. Adams, “An Attempt to Test the Theories of Capillary Action”, Cambridge University Press, **1883**.
- [25] A. Bateni, S. S. Susnar, A. Amirfazli, A. W. Neumann, “A high-accuracy polynomial fitting approach to determine contact angles”, *Colloid Surf. A*, 219, 215-231, **2003**.
- [26] S. Siboni, C. Della Volpe, D. Maniglio and M. Brugnara, “The solid surface free energy calculations II: The limits of the Zisman and of the “equations of state” approaches”, *Journal of Colloids and Interface Science* 271, 454-472, **2004**.
- [27] Eduard Kraus, Lukas Orf, Michael Heilig, Benjamin Baudrit, Irina Starostina, Oleg Stoyanov, “Characterization of polymer surfaces by the use of different wetting theories regarding acid-base properties”, Hindawi, *International Journal of Polymer Science*, Volume 2017, **2017**.
- [28] Davis Baird and Ashley Shew, “Probing the history of scanning tunneling microscopy”, A. Baird, A. Nordmann & J. Schummer (eds.), *Discovering the Nanoscale*, Amsterdam IOS Press, **2004**.
- [29] Peter Eaton, Paul West, “Atomic Force Microscopy”, Oxford University Press, **2010**.
- [30] Pier Carlo Braga, Davide Ricci, “Atomic Force Microscopy, Biomedical Methods and Applications”, *Methods in Molecular Biology* 242, Humana Press, **2004**.
- [31] Greg Haugstad, “Atomic Force Microscopy, Understanding Basic Modes and Advanced Applications”, John Wiley & Sons, **2012**.
- [32] Sergei N. Magonov, Myung-Hwan Whangbo, “Surface Analysis with STM and AFM, Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis”, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1996**.
- [33] Charles M. Hansen, “Hansen Solubility Parameters: A User’s Handbook”, CRC Press, Taylor & Francis Group, Second Edition, **2007**.
- [34] María Teresa García, Ignacio García, Gemma Duque, Antonio de Lucas, Juan Francisco Rodríguez, “Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process”, *Waste Management*, 29, 1814-1818, **2009**.
- [35] Rosalba Patiño-Herrera et al., “Enhancement of the hydrophobicity of recycled polystyrene films using a spin coating unit”, *Journal of Applied Polymer Science*, **2017**.

- [36] Stefan Walheim, Martin Böltau, Jürgen Mlynek, Georg Krausch, Ullrich Steiner, “Structure formation via polymer demixing in spin-cast films”, *Macromolecules*, 30, 4995-5003, **1997**.
- [37] Ying Ma, Xinyu Cao, Xinjian Feng, Yongmei Ma, Hong Zou, “Fabrication of superhydrophobic film from PMMA with intrinsic water below 90°”, *Polymer* 48, 7455-7460, **2007**.
- [38] Jingguo Shen, Victoria A. Piunova, Steven Nutt, Thieo E. Hogen Esch, “Blends of polystyrene and poly(n-butyl methacrylate) mediated by perfluorocarbon end groups”, *Polymer*, 21, 5790-5800, **2013**.
- [39] S. Affrossman, R. Jerome, S. A. O'Neill, T. Schmitt, M. Stamm, “Surface structure of thin films blends of polystyrene and poly(n-butyl methacrylate)”, *Colloid Polymer Science*, 278, 993-999, **2000**.
- [40] H. Yildirim, A. Levent Demirel, Yonca Avci, Olcay Mert, “Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface”, *American Association for the Advancement of Science*, 299, 1377-1380, **2003**.
- [41] J. R. Dann, *Journal of Colloid and Interface Science*, 32, 302 (1970), on “Surface Energy Data for PS: Polystyrene, CAS #9004-53-6, Diversified Enterprises, **2009**.”
- [42] Daniel Yu Hing Kwok, “Contact angles and surface energetics”, Ph. D. Thesis in Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, National Library of Canada, **1998**.
- [43] M. Y. Yuce & A. L. Demirel, “The effect of nanoparticles on the surface hydrophobicity of polystyrene”, *The European Physical Journal B*, 64, 493-497, **2008**.
- [44] Cavalli, A., Okkels, F., Boggild, P. & Taboryski, R. J., “Wetting on micro-structured surfaces: modeling and optimization”, Ph. D. Thesis, Technical University of Denmark (DTU), Department of Micro- and Nanotechnology, Kgs. Lyngby, **2013**.
- [45] Bharat Bhushan, “Introduction to Tribology”, Second Edition, Tribology Series, John Wiley Sons, Ltd, **2013**.
- [46] Gregorio Sánchez Balderas, “Microscopía de Fuerza Atómica: Un Enfoque Estadístico de Superficies Rugosas”, Tesis de Grado en Licenciatura en Física, UASLP, **2017**.
- [47] Bharat Bhushan, “Modern Tribology Handbook”, Volume One, Principles of Tribology, The MECHANICS and MATERIALS SCIENCE Series, CRC Press LLC, 49-120, **2001**.

- [48] D. Dallaeva, Stefan Talu et al., “AFM imaging and fractal analysis of surface roughness of AlN epilayers on sapphire substrates”, *Applied Surface Science* Volume 312, 81-86, **2014**.
- [49] Michael Nosonovsky and Bharat Bhushan, “Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces, Friction, Superhydrophobicity and Biomimetics”, *Nanoscience and Nanotechnology*, Springer-Verlag, **2008**.
- [50] Michael Nosonovsky, “On the range of applicability of the Wenzel and Cassie equations”, *Langmuir*, 23, 9919-9920, **2007**.
- [51] Pierre Gilles de Gennes, Françoise Brochard Wyart, David Quéré, “Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves”, Springer-Verlag New York, Inc., **2004**.
- [52] Hannu Teisala, Mikko Tuominen, Jurkka Kuusipalo, “Adhesion Mechanism of Water Droplets on Hierarchically Rough Superhydrophobic Rose Petal Surface”, Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Nanomaterials*, article ID 818707, **2011**.
- [53] Bharat Bhushan and Michael Nosonovsky, “The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity”, *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, 368, 4713-4728, **2010**.
- [54] Bharat Bhushan and Eun Kyu Her, “Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with High and Low Adhesion Inspired from Rose Petal”, American Chemical Society, *Langmuir*, 26 (11), 8207-8217, **2010**.
- [55] Isaac Mata Cruz, Alba Vargas Caamal et al., “Mimicking rose petal wettability by chemical modification of graphene films”, *Carbon*, 121, 472-478, **2017**.
- [56] Marchand, A., Weijs, J., Snoeijer, J. Andreotti, B., “Why is surface tension a force parallel to the interface?”, *Am. J. Phys.*, 79 (10), **2011**.
- [57] Israelachvili, J. N., “*Intermolecular and Surfaces Forces*”, Second Edition, Academic Press, London, UK, 704, **1995**.
- [58] Dupré Athanase, Dupré Paul, “*Théorie Mécanique de la Chaleur*”, Gauthier-Villars, Oxford University collection, **1869**.
- [59] Malcolm E. Schrader, “Young-Dupre Revisited”, *Langmuir* 11, 3585-3589, **1995**.
- [60] Jean Berthier, Kenneth A. Brakke, “*The Physics of Microdroplets*”, Scrivener Publishing LLC, John Wiley Sons, **2012**.

- [61] D. Y. Kwok and A. W. Neumann, "Contact angle measurement and contact angle interpretation", *Advances in Colloid and Interface Science*, 81, 167-249, **1999**.
- [62] Hans J. Ensikat, Petra Ditsche-Kuru, Christoph Neinhuis Wilhelm Barthlott, "Superhydrophobicity in perfection: the the outstanding properties of the lotus leaf", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2, 152-162, **2011**.
- [63] Barthlott, W., "Die Selbstreinigungsfähigkeit pflanzlicher Oberflächen durch Epicuticularwachse", *Klima- und Umweltforschung an der Universität Bonn, Rheinische Friedrich Wilhelms Universität, Bonn, Ed.; Bornemann: Bonn*, 117-120, **1992**.
- [64] Barthlott, W., Neinhuis, C., *Planta*, 2020, 1-8, **1997**.
- [65] Minehide Yamamoto, Naoki Nishikawa, Hiroyuki Mayama, Yoshimune Nonomura, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, "Theoretical explanation of the lotus effect: superhydrophobic propriety changes by removal of nanostructures from the surfaces of lotus leaf", *Langmuir*, 31, 7355-7363, **2015**.
- [66] Zhengqing Zhang, Man Yeong Ha, Joonkyung Jang, "Contrasting water adhesion strenghts of hydrophobic surfaces engraved with hierarchical grooves: lotus leaf and rose petal effects", *The Royal Society of Chemistry 2017, Nanoscale* 9, 16200-16204, **2017**.
- [67] Frederick M. Fowkes, "Attractive Forces at Interfaces", *Industrial Engineering Chemistry*, 56, 40-52, **1964**.
- [68] J. K. Spelt and A. W. Neumann, "The theory of surface tension components and the equation of state approach", *Progress in Colloid Polymer Science*, 77, 26-39, **1988**.
- [69] W. Wu, R. F. Giese Jr. and C. J. van Oss, "Evaluation of the Lifshitz-van der Waals / acid-base approach to determine surface tension components", *Langmuir*, 11, 379-382, **1995**.
- [70] K. Hummel and J. Schurz, "Dispersed Systems", *Progress in Colloid Polymer Science*, 77, 26-39, **1988**.
- [71] M. Zenkiewicz, "Methods for the calculation of surface free energy of solids", *Journal of Achievements in Material and Manufacturing Engineering*, Volume 24, Issue 1, 137-145, **2007**.
- [72] D. H. Kaelble, "Dispersion-polar surface tension properties of organic solids", *The Journal of Adhesion*, 2:2, 66-81, **1970**.

- [73] C. A. Ward, A. W. Neumann, “On the surface thermodynamics of a two-component liquid-vapor-ideal solid system”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 49, 286-290, **1974**.
- [74] D. Li, A. W. Neumann, “A reformulation of the equation of state for interfacial tensions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 137, 304-307, **1990**.
- [75] Robert J. Good, “Contact angle, wetting and adhesion: a critical review”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6, 12, 1269-1302, **1992**.
- [76] G. N. Antonow, “Sur la tension superficielle des solutions dans la zone critique”, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 5, 364-371, **1907**.
- [77] Michael Nosonovsky and Rahul Ramachandran, “Geometric interpretation of surface tension equilibrium in superhydrophobic systems”, *Entropy*, 4684-4700, **2015**.
- [78] Ismail Yildirim, “Surface free energy characterization of powders”, Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, **2001**.
- [79] D. Berthelot, “Sur le mélange des gaz”, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l’Académie de Sciences, Paris*, 126, 1703-1855, **1898**.
- [80] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, “Intermolecular forces: Their origin and determination”, Clarendon Press, Oxford University Press, **1981**.
- [81] L. A. Girifalco, R. J. Good, “A theory for the estimation of surface and interfacial energies: I. Derivation and application to interfacial tension”, *Journal of Physical Chemistry*, 61, 904-909, **1957**.
- [82] R. J. Lee and K. C. Chao, “Local composition of square-well molecules by Monte Carlo simulation”, in *Equations of State: Theory and Applications*, K. C Chao et al., ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D. C., **1986**.
- [83] Marian Zenkiewicz, “New method of analysis of the surface free energy of polymeric material calculated with Owens-Wendt and Neumann method”, *Polymery*, 51, 584-587, **2006**.
- [84] R. Catarino Centeno, “Investigación en la Materia Condensada Blanda: Estabilidad Coloidal y Cepillos Polímericos Bajo Flujo”, PhD Tesis, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, **2018**.
- [85] I. Horcas and R. Fernández, “WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology”, *Review of Scientific Instruments*, 78, 013705, **2007**.

- [86] Lichao Gao and Thomas J. McCarthy, “How Wenzel and Cassie were wrong”, *Langmuir*, 23, 3762-3765, **2007**.
- [87] Abraham Marmur and Eyal Bittoun, “When Wenzel and Cassie are right: reconciling local and global considerations”, *Langmuir*, 25, 1277-1281, **2009**.
- [88] Haiyan Ji, Jin Yang, Zhenya Wu, Jie Hu, Haojie Song, Longji Li and Gang Chen, “A simple approach to fabricate sticky superhydrophobic polystyrene surfaces”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27, 2296-2303, **2013**.
- [89] Benedict Samuel, Hong Zhao and Kock-Yee Law, “Study of wetting and adhesion interactions between water and various polymer and superhydrophobic surfaces”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 14852-14861, **2011**.
- [90] Xialong Yang, Xin Liu et al., “Controlling the adhesion of superhydrophobic surfaces using electrolyte jet machining techniques”, *Scientific Reports* 6, 23985, **2016**.
- [91] Lichao Gao, Thomas J. McCarthy, “Teflon is hydrophilic. Comments on definitions of hydrophobic, shear versus tensile hydrophobicity, and wettability characterization”, *Langmuir, The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 24, 17, 9183-9188, **2008**.
- [92] Michael Nosonovsky, Bharat Bhushan, “Green Tribology, Biomimetics, Energy Conservation and Sustainability”, Springer, **2012**.
- [93] J. F. Joanny and Pierre Gilles de Gennes, “A model for contact angle hysteresis”, *The Journal of Chemical Physics*, 81, 552-562, **1984**.
- [94] R. Ledesma Aguilar, A. Hernández Machado, I. Pagonabarraga, “Dynamics of gravity driven three-dimensional thin films on hydrophilic-hydrophobic patterned substrates”, *Langmuir*, 26 (5), 3292-3301, **2010**.
- [95] Florent Goujon, Alain Dequidt, Aziz Ghoufi, Patrice Malfreyt, “How does the surface tension dependent on the surface area with coarse-grained models?”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 14, 2644-2651, **2018**.
- [96] S. W. Ip, J. M. Toguri, “The equivalency of surface tension, surface energy and surface free energy”, *Journal of Materials Science*, 29, 688-692, **1994**.
- [97] R. Shuttleworth, “The surface tension of solids”, *Proceedings of the Physical Society A*, 63, 444-457, **1950**.

- [98] Kwangseok Seo, Minyoung Kim and Do Hyun Kim, “Re-derivation of Youngs equation, Wenzel equation and Cassie-Baxter equation based on energy minimization”, Surface Energy by Mahmood Aliofkhazraei, Chapter One, AvE4EvA, InTechOpen, **2015**.
- [99] Gene Whyman, Edward Yu. Bormashenko, Tamir Stein, “The rigorous derivation of Young, Cassie-Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon”, Chemical Physics Letters, 450, 355-359, **2008**.

Índice de figuras

1.1	Morfología superficial de las alas de la libélula <i>Hemianax papuensis</i> , su estructura jerárquica confiere autolimpieza. Imagen reimpresa con permiso de Elsevier, Copyright © 2018.	1
1.2	Alas de insectos y su correspondiente imagen SEM de alta resolución: (A-A2) Isoptera <i>Nasutitermes</i> sp.; (B-B2) Orthoptera <i>Acrida cinerea cinerea</i> ; (C-C2) Hemiptera <i>Meimuna opalifera</i> . Watson et al. (2010) [3], Byun et al. (2009) [4]. Imagen reimpresa con permiso de Elsevier, Copyright © 2018.	2
1.3	Modelo de Young. Este modelo es válido para superficies planas y químicamente homogéneas.	3
1.4	Modelo de Wenzel. Este modelo asume que el líquido penetra las irregularidades de la superficie.	4
1.5	Modelo de Cassie y Baxter. En éste se considera que la gota no penetra las rugosidades de la muestra sólida debido a la existencia de bolsas de aire.	6
2.1	Esquema básico de un goniómetro.	8
2.2	9
2.3	Esquema de la técnica de la burbuja cautiva.	10
2.4	Esquema de la medición del ángulo de contacto usando el método de la burbuja cautiva.	10
2.5	Sistema de coordenadas para una gota axisimétrica sobre una superficie sólida horizontal. Reimpreso con permiso de Elsevier, Copyright © 2010.	14
2.6	Goniómetro ramé-hart (LANIMFE, IF UASLP).	17
2.7	Medición del ángulo de contacto en ImageJ con LB-ADSA.	17
2.8	Interacción entre la punta del AFM y las muestras analizadas.	18
2.9	Regímenes de operación en modo oscilatorio. Reimpreso de Eaton and West [29], Copyright © 2010, Oxford University Press.	19
2.10	Microscopio de fuerza atómica (AFM) Dimension Edge, Bruker ©.	20
2.11	Micrografías de la punta a) y cantiléver b) usados. Bruker ©.	20
2.12	Esquema de la medición de las superficies sólidas. Básicamente un haz es deflectado y captado por un fotodetector que procesa la señal y forma las imágenes topográficas.	21
3.1	Representación esquemática de la formación de superficies de poliestireno. Inicialmente, una gota de la solución de PS/PBMA es depositada sobre un sustrato en el spin coating. Luego es retirado el PBMA usando ácido acético como solvente selectivo.	23
3.2	Unidad de spin coating [35] utilizada en la fabricación de las películas. Imágenes reimpresas con permiso de John Wiley & Sons, Copyright © 2017.	23
3.3	Superficies de PS/PBMA fabricadas polimerización aniónica [39]. Reimpreso con permiso de Springer Nature, Copyright © 2000.	24
3.4	Imágenes AFM en 2D de películas de la mezcla de PS reciclado y PBMA con variación de las rpm utilizadas en el spin coating. Imagen reimpresa con permiso de John Wiley & Sons, Copyright © 2017.	25
4.1	Gotas de agua sobre hojas de (izq.) frambuesa y (der.) loto.	26

4.2	Representación esquemática de la textura de una superficie sólida (de Anonymous (1985), ANSI/ASME B46.1, ASME New York).	27
4.3	Las burbujas o gotas de diferentes líquidos tienden a formar esferas, siendo ésta la forma con la mínima energía.	28
4.4	Esquema de la atracción entre moléculas en el “bulto” (der.) y en la superficie (izq.).	29
4.5	La tensión superficial es un balance de interacciones moleculares en la superficie.	30
4.6	Ilustración esquemática del trabajo para separar un sistema sólido-sólido y un sistema sólido-líquido. A la izquierda el trabajo de cohesión en una misma fase, a la derecha entre dos fases, una sólida y una líquida.	31
4.7	Representación de la adhesión de una gota de líquido a un sustrato sólido.	32
4.8	Representación esquemática de la histéresis del ángulo de contacto. Al inclinarse la superficie se pueden apreciar dos diferentes ángulos, θ_{AV} y θ_{RET}	33
4.9	a) Hoja de loto, la cual presenta una alta repulsión al agua en la parte superior, b) micrografías SEM de la parte superior de la hoja, ésta exhibe una estructura jerárquica que consisten en “papilas” y sobre éstas “túbulos”, c) un acercamiento a estos “túbulos”. Reimpreso de Ensikat et al. [62], Copyright © 2011, License Belstein-Institut, Open Access.	34
4.10	Estructuras jerárquicas en la hoja de loto le confieren propiedades superhidrófobas y de autolimpieza. Reimpreso de Yamamoto, M. et al. [65], Copyright © 2015, American Chemical Society.	34
4.11	Efecto pétalo de rosa sobre superficies de grafeno. Reimpreso con permiso de Elsevier, Copyright © 2017.	35
4.12	Micrografías ópticas de gotas de agua sobre pétalos de Rosa cv. Bairage a 0° y 180° de inclinación. La gota permanece aún después de ser volteada completamente la hoja. Reimpreso con permiso de Springer Nature, Copyright © 2010, American Chemical Society.	36
4.13	Ilustración típica de una gráfica con la aproximación de Zisman. Reimpreso de Bormashenko, E., 2013 [16]. Copyright © 2011-2019 by Walter de Gruyter GmbH.	37
5.1	Imágenes de AFM-2D de algunas de las superficies preparadas. Se presentan en orden creciente de r_a , a) 1.001, b) 1.003, c) 1.03, d) 1.2, e) 1.3, f) 1.5, g) 1.6, h) 1.7 y i) 1.75.	49
5.2	Histogramas de las muestras. Se aprecia en azul el histograma de 40 % de PS con dos modos.	50
5.3	Rugosidad cuadrática media (R_{rms}) vs. % PS utilizado, la línea roja punteada es una guía a la tendencia general de este parámetro. Este trabajo fue reportado por R. Catarino et al. [84] en 2018.	51
5.4	Perfiles de altura de algunas de las muestras analizadas en AFM. En la esquina superior derecha se muestra la concentración de PS utilizado.	52
5.5	Superficies con histograma bimodal, a) 50, b) 45, c) 35 y c) 40 % de PS.	52
5.6	Histogramas de las muestras alrededor de 40 % de PS, en éstas se observa que presentan bimodalidad debido a la relevancia de los poros en la superficie.	53
5.7	Poros en las superficies del rango de 35 a 50 % de PS. En a) 50, b) 45, c) 35 y c) 40 % de PS.	53
5.8	$\gamma_{lv} \cos \theta$ vs. γ_{lv} en la superficie de PS puro, con un $r_a = 1.01$. En símbolos negros los datos obtenidos en este trabajo, en línea continua azul el ajuste con la ecuación 4.50.	55
5.9	$\cos \theta$ vs. r_a con tres diferentes líquidos. Se observa claramente un cambio suave del $\cos \theta$ con el incremento del factor de área r_a y tiene una tendencia exponencial. Las líneas punteadas respectivas, son una guía que indican la tendencia exponencial.	57
5.10	$\gamma_{lv} \cos \theta$ vs. γ_{lv} a diferentes factores de área. Los símbolos en colores indican el factor de área respectivo. En color negro se muestra la superficie considerada plana en la figura 5.8.	59

5.11	$\gamma_{lv} \cos \theta$ vs. γ_{lv} para los datos experimentales de este trabajo. El cambio en r_a se ve reflejado en las tensiones superficiales del poliestireno.	60
5.12	Variación de la tensión de las superficies de poliestireno (γ_{sv}) respecto al factor de área, calculado mediante la ecuación 4.50.	61
5.13	Valores del parámetro β calculados para superficies de poliestireno con diferentes valores de r_a , usando la ecuación 4.50. Della Volpe y Siboni et al. [26] muestran una gráfica con valores similares para la muestra FC721 de Neumann et al. [42,61].	62
5.14	Comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados con la ecuación 5.6 usando las γ_{sv} encontradas con la ecuación 5.5 para los tres diferentes líquidos. Las líneas continuas son el ajuste con la ecuación 5.6 para cada uno de los líquidos.	63
5.15	γ_{sl} vs. r_a , calculada mediante la ecuación 5.4, usando los valores de γ_{sv} calculados anteriormente.	64
5.16	Trabajo de adhesión W_{sl} entre las superficies ricas en PS con diferentes factores de área.	65
5.17	$\cos \theta$ vs. r_a en superficies de PS con variación de la rugosidad. La línea negra continua es un ajuste con la ecuación 5.6, usando las γ_{sv} y $\beta = 0$ calculadas en el capítulo anterior.	66
5.18	Forma de gotas de agua en superficies de poliestireno rugosas con diferentes ángulos de inclinación, a) 90° y b) 180° . Reimpreso de Haiyan Ji et al. [88], 2013. Taylor & Francis, Copyright© 2013.	67
5.19	$\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}$ del agua para las superficies con diferente r_a . Se observa un claro ejemplo del efecto pétalo de rosa en las superficies con $r_a > 1.3$ debido a la alta adhesión debido a la rugosidad.	67
5.20	$\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}$ vs. r_a para los tres líquidos utilizados.	68
5.21	Diagrama de fuerzas involucradas en la histéresis de ángulo de contacto. Reimpreso de Benedict Samuel et al., 2011 [89].	69
5.22	γ_{lv} vs. $\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}$ para los diferentes factores de área.	70
5.23	Fuerza de fricción f vs. r_a . Debido al efecto de alta adhesión de las superficies rugosas, la fuerza necesaria para mover las gotas es más grande a $r_a > 1$	71
5.24	f vs. a) $\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV}$, b) $\cos \theta_{RET} + 1$. En c) $\gamma_{lv}(\cos \theta_{RET} - \cos \theta_{AV})$ vs. r_a y en d) W_{sl} vs. r_a	72
5.25	Esquema del posible escenario para la alta hidrofobicidad de las superficies rugosas de PS y su alta adhesión. En a) se piensa que el PBMA remanente atrapa al líquido por las paredes y en medio quedan bolsas de aire, en b) se piensa que sólo la superficie expuesta del PBMA es mojado, y el aire en el interior evita la penetración del líquido.	73
8.1	Modelo del mojado de Cassie y Baxter.	76
8.2	Modelo de Young. Las tensiones son representadas con vectores unitarios.	80
8.3	Esquema del perfil de una gota sobre una superficie sólida.	81

Índice de tablas

2.1	Propiedades de los líquidos usados en este trabajo.	16
2.2	Componentes de la energía libre superficial (en mN/m) de los líquidos usados en este trabajo.	16
3.1	Propiedades del poliestireno.	24
5.1	Valores promedio de r_a para distintas concentraciones de PS utilizado, así como algunos parámetros de rugosidad.	48
5.2	Parámetros característicos de las superficies de 30 a 50 % de PS.	54
5.3	Ángulos de contacto en superficies planas de poliestireno.	54
5.4	Ángulos de contacto medidos experimentalmente en este trabajo y los valores predichos con la ecuación de estado de Neumann et al. [61]	55
5.5	Valores promedio del parámetro β y la energía libre superficial del poliestireno γ_{sv} calculados para diferentes r_a	60
5.6	Valores de la histéresis del ángulo de contacto con agua ($\Delta\theta_A$), glicerol ($\Delta\theta_G$) y etilenglicol ($\Delta\theta_E$) y su respectivo ángulo de inclinación.	68