

Tesis Doctoral
Universidad de Granada



Mojado en condiciones
de no-equilibrio
sobre superficies reales

Pedro Manuel Gea Jódar

Granada 2006

Mojado en condiciones de no-equilibrio sobre superficies reales

Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor

D. Pedro Manuel Gea Jódar
Licenciado en Ciencias Físicas

Directores

Miguel Ángel Rodríguez Valverde

Miguel Ángel Cabrerizo Vílchez

Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides
Departamento de Física Aplicada
Universidad de Granada

Grupo de Física de Fluidos y Biocoloides
Departamento de Física Aplicada
Universidad de Granada

Granada 2006

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto del plan
nacional de materiales MAT 2004-06872-C03-01

Índice General

1	Superficies	3
1.1	Introducción.....	3
1.2	Interfaces	4
1.2.1	Clasificación de las interfaces	4
1.2.2	Fases e interfases	5
1.3	Energía superficial.....	6
1.3.1	Importancia de la relación área-volumen	6
1.3.2	Interpretación microscópica de la energía superficial	8
1.3.3	Tensión superficial	9
1.4	Ecuación de Young–Laplace.....	11
1.4.1	Historia de la ecuación de Young–Laplace	11
1.4.2	Ecuaciones de Laplace	12
1.4.3	Descripción de la ecuación de Young–Laplace.....	13
1.4.4	Deducción e interpretación de la ecuación de Young–Laplace.....	15
1.5	Gotas pendientes.....	16
1.5.1	Superficies de revolución	16
1.5.2	Análisis de la forma de gotas axisimétricas.....	18
1.6	Superficies de sólidos	19
2	Mojado de superficies.....	23
2.1	Introducción.....	23
2.2	Ecuación de Young.....	24
2.2.1	Interpretación geométrica de la ecuación de Young	25
2.2.2	Descripción mecánica de la ecuación de Young	25
2.3	Mojabilidad.....	26
2.3.1	Mojabilidad física.....	26
2.3.2	Ángulo de contacto intrínseco	27
2.4	Gotas sésiles	28
2.4.1	Gotas con simetría axial	29
2.4.2	Gotas con forma esférica	31
2.4.3	Medida del ángulo de contacto de gotas sésiles	31
2.4.4	Análisis de la forma de gotas sésiles	31
2.4.5	Análisis de la superficie de contacto	32
2.4.6	Burbujas cautivas.....	32
2.5	Meniscos.....	33
2.5.1	Capilaridad	33
2.5.2	Meniscos.....	34
2.5.3	Balanza de Wilhelmy	36

2.6	Descripción de superficies reales	37
2.6.1	Ángulo de contacto observable	37
2.6.2	Interpretación observable de la ecuación de Young.....	38
2.6.3	Ecuación de Wenzel	38
2.6.4	Ecuación de Cassie	39
2.6.5	Ecuación de Cassie–Baxter	40
2.7	Tensión de línea.....	41
2.7.1	Ecuación de Young generalizada	41
3	Histéresis del ángulo de contacto.....	45
3.1	Introducción.....	45
3.2	Ángulos de avance y retroceso	45
3.2.1	Ángulo de contacto de equilibrio	46
3.2.2	Ciclos de histéresis	46
3.3	Análisis de la histéresis del ángulo de contacto	47
3.3.1	Modelo de Possart y Kamusewitz para la histéresis.....	47
3.4	Estudio experimental	48
3.4.1	Materiales y métodos.....	49
3.4.2	Modificación de la rugosidad de las superficies.....	50
3.4.3	Rugosidad de las superficies	51
3.4.4	Tensión superficial de los líquidos	56
3.4.5	Mojabilidad de las superficies mediante goniometría clásica	56
3.4.6	Mojabilidad de las superficies mediante la balanza de Wilhelmy	57
3.4.7	Histéresis y rugosidad.....	59
4	Multiplicidad de ángulos de contacto	65
4.1	Introducción.....	65
4.1.1	Problema de la gota sésil	65
4.2	Simulaciones con <i>Surface Evolver</i>	67
4.2.1	<i>Surface Evolver</i>	68
4.2.2	Gotas sésiles en <i>Surface Evolver</i>	70
4.2.3	Superficies heterogéneas en <i>Surface Evolver</i>	71
4.3	Aproximación mediante <i>Casquetes Pseudoesféricos</i>	72
4.3.1	Casquetes pseudoesféricos	72
4.3.2	Casquetes pseudoesféricos con simetría elíptica.....	73
4.4	Estudio teórico del mojado de superficies heterogéneas.....	75
4.4.1	Superficies heterogéneas con patrón a bandas	75
4.4.2	Superficies heterogéneas con patrón de ajedrez.....	79
4.4.3	Histéresis y estados metaestables	82
4.5	Estudio experimental	83
4.5.1	Materiales y métodos.....	83
4.5.2	Mojabilidad de superficies homogéneas.....	84
4.5.3	Análisis de gotas sésiles sin simetría axial	86
4.5.4	Multiplicidad de ángulos de contacto	88
4.5.5	Mojado de superficies con heterogeneidad extrema.....	90

5	Nuevo enfoque en el mojado de superficies	93
5.1	Introducción.....	93
5.1.1	Situaciones ideales de mojado.....	93
5.2	Mojado isótropo.....	94
5.2.1	Modelo bidimensional o de traslación.....	95
5.3	Mojado anisótropo sin histéresis	98
5.3.1	Problema básico del mojado anisótropo sin histéresis	98
	Conclusiones.....	103
	Summary	103
	Conclusions.....	105
	Índice de términos.....	107
	Bibliografía	109

Índice del Capítulo

1	Superficies	3
1.1	Introducción.....	3
1.2	Interfaces	4
1.2.1	Clasificación de las interfaces	4
1.2.2	Fases e interfases	5
1.3	Energía superficial.....	6
1.3.1	Importancia de la relación área-volumen	6
1.3.2	Interpretación microscópica de la energía superficial	8
1.3.3	Tensión superficial	9
1.4	Ecuación de Young–Laplace.....	11
1.4.1	Historia de la ecuación de Young–Laplace	11
1.4.2	Ecuaciones de Laplace	12
1.4.3	Descripción de la ecuación de Young–Laplace.....	13
1.4.4	Deducción e interpretación de la ecuación de Young–Laplace.....	15
1.5	Gotas pendientes.....	16
1.5.1	Superficies de revolución	16
1.5.2	Análisis de la forma de gotas axisimétricas.....	18
1.6	Superficies de sólidos	19

1 Superficies

1.1 Introducción

Muchos fenómenos de la vida cotidiana a los que nos hemos acostumbrado no nos resultan sorprendentes aunque no tengamos una explicación para ellos. Un buen número de ellos se debe a la naturaleza y características de las superficies de los distintos sólidos y fluidos.

Habitualmente no somos conscientes del papel tan importante que tienen estas superficies que separan un material de otro. Pero sin comprender sus características seremos incapaces de explicar fenómenos tan comunes como por qué un detergente ayuda a despegar la suciedad de nuestra ropa, por qué el jabón hace espuma, por qué ciertos insectos se apoyan en la superficie de los lagos sin hundirse (Figura 1.1) o por qué las pompas de jabón son esféricas.

Comprendemos bien que un determinado objeto tiene un peso y que esto es debido a su masa que a su vez depende de la densidad del material y del volumen del objeto. Desde pequeños somos conscientes de que un saco de plumas y otro de plomo no pesan igual, nos resulta evidente que el plomo es más denso que las plumas. Sin embargo, raramente somos conscientes de que las superficies de los materiales tienen una propiedad asociada que diferencia cualitativa y cuantitativamente a unas de otras. Y es que aquel insecto que se apoyaba en la superficie del lago sería incapaz de apoyarse en la superficie del vino de nuestra copa.



Figura 1.1: Insecto sobre la superficie del agua.

Hay algunos fenómenos familiares que nos ponen de manifiesto la distinta naturaleza de las superficies. Evidencias tales como la de que algunos tejidos se mojen más que otros o la de que algunos pegamentos sean más eficaces para pegar ciertos materiales que otros. Estos fenómenos y otros menos familiares los estudian la Física y la Química de Superficies y abarcan campos tan amplios y diversos como la alimentación, la higiene, la limpieza, la pintura, la impermeabilización o recubrimiento de materiales o la adhesión.

A lo largo de este capítulo revisaremos conceptos fundamentales para comprender la naturaleza de las superficies, sus características y algunos fenómenos debidos a la naturaleza de las superficies.

1.2 Interfaces

La región que separa una sustancia o un material de otro nos parece una superficie (una región sin espesor alguno) del mismo modo que los materiales o las sustancias nos parecen continuos. Sin embargo dada la naturaleza microscópica de la materia, sabemos que, por ejemplo, un líquido no es continuo sino una multitud (del orden de cuatrillones) de partículas muy pequeñas. Algo parecido ocurre con las superficies, éstas son habitualmente una región con un espesor de unas cuantas partículas. En el estudio de las superficies, sin embargo, éstas suelen ser consideradas como tal, como regiones sin espesor.

Habitualmente relacionamos la superficie que separa dos sustancias con la más densa o menos común de las dos. Así hablamos de la superficie del lago o del agua, o de la superficie de la mesa o de la madera. Sin embargo las propiedades y características de la superficie dependen de ambas sustancias o materiales. Denominamos a estas superficies, interfaces cuando deseamos insistir en su naturaleza de frontera entre dos sustancias. Así la superficie del lago sería una interfaz agua-aire mientras que la superficie de la mesa sería una interfaz madera-aire.

1.2.1 Clasificación de las interfaces

Las características de las interfaces se deben en gran medida a las de los dos medios que la forman. Así, podemos clasificar las interfaces por sus características más generales según sea el estado de los medios que la forman.

La materia se presenta clásicamente en tres estados: sólido, líquido y gas. Los sólidos y los líquidos se caracterizan por mantener su volumen, es decir, tienen una densidad constante en ausencia de cambios externos (presión, temperatura, etc.), mientras que los gases se expanden ocupando todo el espacio, teniendo una densidad variable. Por otro lado los sólidos se caracterizan por mantener su forma, a diferencia de los líquidos y los gases que se adaptan al recipiente donde se hallen.

De manera similar a esta clasificación podemos clasificar las interfaces, según sean sus características. Así tenemos interfaces fijas: sólido-sólido, interfaces rígidas: sólido-líquido y sólido-gas e interfaces flexibles: líquido-líquido (inmiscibles) y líquido-gas.

No se forman interfaces cuando los medios son: líquido-líquido (miscibles) o gas-gas. En la Tabla 1.1 representamos esta clasificación esquemáticamente.

Medios	Tipo de interfaz	Ejemplo
sólido – sólido	fija	soldaduras
sólido – líquido	rígida	fondo de una piscina
sólido – gas	rígida	superficie de una mesa
líquido – líquido (no miscibles)	flexible	agua y aceite
líquido – gas	flexible	superficie de un lago
líquido – líquido (miscibles)	inexistente	agua y alcohol
gas – gas	inexistente	aire y vapor de agua

Tabla 1.1: Clasificación de las interfaces.

Las interfaces flexibles se caracterizan por su capacidad de deformarse y adaptarse modificando su área. Su forma y extensión son objeto de estudio en este capítulo. Por otro lado, las interfaces rígidas no pueden variar su forma, pero, a diferencia de las interfaces fijas, sí pueden modificar su extensión. La extensión de éstas en un sistema formado por tres medios (uno sólido y dos fluidos inmiscibles) es objeto de estudio del mojado de superficies que será analizado en el Capítulo 2.

1.2.2 Fases e interfases

En un sistema heterogéneo, llamamos fase a cada una de las partes homogéneas que lo constituyen. Así por ejemplo, un sistema gaseoso no posee más que una fase, un sistema líquido, forma una o varias fases dependiendo de si los líquidos son o no miscibles. Una disolución verdadera forma un sistema homogéneo formado por una sola fase, mientras que los sistemas sólidos tienen, en general, tantas fases como componentes. Los sistemas homogéneos son monofásicos y los heterogéneos polifásicos.

La interfase se podría definir como la región intermedia entre dos fases, de manera que tiene la misma ubicación que la interfaz. Ésta última, la interfaz, sin embargo, pone de manifiesto la naturaleza bidimensional de la región en su descripción y es ésta la que se usa comúnmente entre los científicos que estudian los fenómenos superficiales, mientras que la otra, interfase, se utiliza habitualmente en biología en la descripción de los ciclos celulares.

En castellano, sin embargo, el término interfase se utiliza comúnmente en lugar del de interfaz, probablemente debido a la mayor familiaridad de la palabra y quizá por una mala traducción del término inglés “interface”¹. Hay que destacar a este respecto como

¹ En inglés estos dos términos se traducen como “interface” (interfaz) e “interphase” (interfase) casi homófonos. La “c” de la primera (interface) suena como una “s” sorda, como la “s”

otra posible causa de esta confusión, la escasez de textos en castellano dedicados a la Física de Superficies.

1.3 Energía superficial

La existencia de una superficie no es algo favorable, su extensión se ve reducida en la medida de lo posible. Esto es debido a que la creación de superficie supone un coste energético. Esta energía por unidad de superficie se conoce como energía superficial o energía interfacial, según hablemos de superficies o interfaces.

Esta densidad superficial de energía suele simbolizarse con la letra griega sigma minúscula σ y tiene unidades de energía por unidad de área, J/m^2 en el Sistema Internacional. Cuando nos referimos a ella como la energía interfacial de una interfaz entre dos medios A y B se simboliza como σ_{AB} .

La existencia de este coste energético asociado a la formación de interfaces tiene una gran influencia en la naturaleza, creando una dependencia muy significativa de las propiedades de los sistemas con el tamaño, debido a la distinta influencia entre los fenómenos relativos a las áreas y a los volúmenes implicados en el sistema.

Cuando cocinamos tenemos la oportunidad de observar alguno de estos fenómenos superficiales. Por ejemplo si en un recipiente con agua añadimos un poco de aceite, observaremos como las gotas que se formaron colapsan a medida que pasa el tiempo en una sola (Figura 1.2). La cantidad de área interfacial agua-aceite es menor si la cantidad de aceite forma una única gota que si forma múltiples gotas.

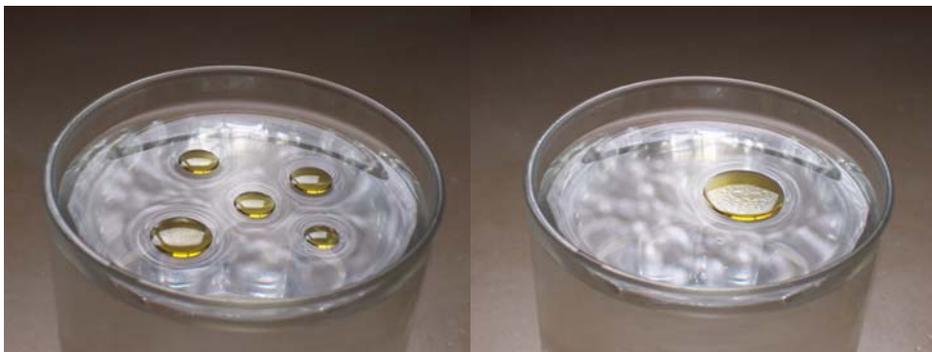


Figura 1.2: Gotas de aceite en agua. Unos segundos después de depositar unas gotas de aceite en la superficie del agua se unen formando una única gota.

1.3.1 Importancia de la relación área-volumen

Podemos ver la influencia del tamaño de las subdivisiones en la relación volumen-áreas de un sistema con un sencillo ejercicio numérico:

castellana, mientras que la “s” de la segunda (interphase) es sonora con el mismo sonido de la “z” en el inglés o el francés.

Consideremos un cubo de un centímetro cúbico (1cm^3) de un material cualquiera. Sus seis caras suman un área de seis centímetros cuadrados (6cm^2). Si subdividimos este cubo en mil cubos más pequeños de un milímetro cúbico (Figura 1.3), el volumen total de los mil cubitos sigue siendo de un centímetro cúbico ($1000\text{mm}^3 = 1\text{cm}^3$), sin embargo el área total suma de todos los cubitos es ahora de seis mil milímetros cuadrados, es decir sesenta centímetros cuadrados ($6000\text{mm}^2 = 60\text{cm}^2$). Si hacemos esta subdivisión una vez más el área total será otra vez diez veces mayor (600cm^2). Si los cubos fuesen del tamaño de la micra, el área sería de seis metros cuadrados y si fuesen del tamaño del nanómetro, el área sobrepasaría la media hectárea. Veamos esto en una tabla:

Tamaño del cubo (lado)	Número de cubos	Volumen de un cubo	Volumen total de los cubos	Área de las seis caras de un cubo	Área total de los cubos
1 cm	1	1 cm^3	1 cm^3	6 cm^2	6 cm^2
1 mm	1000	1 mm^3	$1000\text{ mm}^3 = 1\text{ cm}^3$	6 mm^2	$6000\text{ mm}^2 = 60\text{ cm}^2$
0.1 mm	10^6	10^{-3} mm^3	$10^3\text{ mm}^3 = 1\text{ cm}^3$	$6\cdot 10^{-2}\text{ mm}^2$	$6\cdot 10^4\text{ mm}^2 = 600\text{ cm}^2$
1 μm	10^{12}	$1\text{ }\mu\text{m}^3$	$10^{12}\text{ }\mu\text{m}^3 = 1\text{ cm}^3$	$6\text{ }\mu\text{m}^2$	$6\cdot 10^{12}\text{ }\mu\text{m}^2 = 6\text{ m}^2$
1 nm	10^{21}	1 nm^3	$10^{21}\text{ nm}^3 = 1\text{ cm}^3$	6 nm^2	$6\cdot 10^{21}\text{ nm}^2 = 0.6\text{ hm}^2$

Tabla 1.2: Áreas y volúmenes de las subdivisiones de un cubo de un centímetro cúbico en cubos más pequeños.

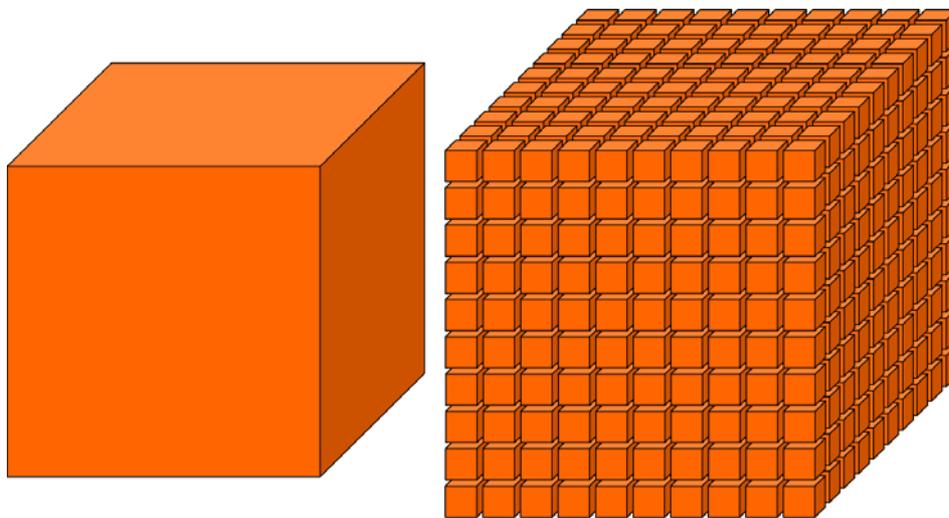


Figura 1.3: Subdivisión de un cubo en mil partes.

Podemos ver esta mayor influencia de las propiedades superficiales si a las superficies del ejercicio anterior atribuimos una energía superficial de 50 mJ/m^2 . Con ellos obtendríamos una energía de 0.03 mJ para el cubo sin subdividir, mientras que la energía de las subdivisiones de una micra sumaría 300 mJ (0.3 J), y las subdivisiones del nanómetro alcanzarían los 300 J .

El área interfacial tiene mayor importancia a medida que las subdivisiones del sistema son de menor tamaño. Las características de estas subdivisiones o partículas de pequeño tamaño, pero suficientemente grandes como para que los conceptos de interfaz y energía interfacial tengan aplicabilidad, así como de los fenómenos relacionados con ellas son objeto de estudio de la Física de Coloides.

1.3.2 Interpretación microscópica de la energía superficial

La energía superficial es consecuencia de las fuerzas de cohesión internas. Para comprender la naturaleza de la energía superficial debemos acudir a una descripción microscópica de las interfaces.

Consideremos un líquido en equilibrio con su vapor y supongamos que la interfaz líquido-vapor es plana y horizontal. Consideremos el líquido formado por una gran cantidad de pequeñas partículas esféricas. La concentración de estas partículas será mucho mayor en el líquido que en el vapor, en el cual podríamos imaginar idealmente que está vacío.

La interfaz líquido-vapor será una región del espesor de algunas partículas donde la concentración de partículas cambia de manera continua de la concentración del líquido a la del vapor. Idealmente incluso podríamos imaginar que el cambio fuese completamente brusco y que la interfaz fuese simplemente la superficie donde acaba el líquido, sería una región sin espesor.

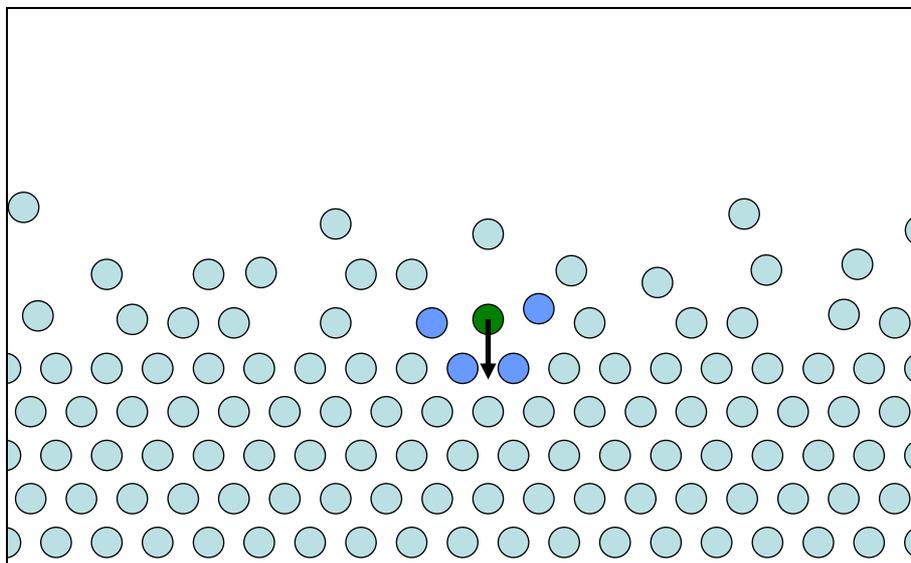


Figura 1.4: Imagen microscópica idealizada de una interfaz líquido-vapor

A diferencia de su vapor (y en general los gases) las partículas del líquido permanecen unidas por atracciones electromagnéticas suficientemente fuertes para mantener una distancia fija entre ellas. Esta cohesión le da a los líquidos una densidad fija. Así una cantidad de líquido ocupa un volumen determinado e invariable (en ausencia de cambios de temperatura y presión).

Si nos detenemos en una de las partículas de la interfaz, observamos que está rodeada de otras partículas solo parcialmente. Si consideramos las atracciones de las partículas vecinas, vemos que a diferencia de las partículas del seno del fluido, las partículas de la interfaz experimentan una atracción neta hacia el seno del fluido.

Esta atracción neta que experimentan las partículas de la interfaz anima a las partículas a abandonar la interfaz en dirección al seno del fluido. Pero las partículas de la interfaz no pueden abandonar la interfaz sin poner con ello a otras en su lugar. La atracción neta que experimentan las partículas de la interfaz supone un exceso de energía potencial. Visto de otro modo si se desea: es necesario un gasto energético para mantenerlas en la interfaz.

Esto hace comprensible del mismo modo que la extensión de las interfaces se vea minimizada en la medida de lo posible o de que sea necesario un aporte energético para crear o incrementar el área de una interfaz.

1.3.3 Tensión superficial

Debido al coste energético de las superficies, la energía superficial, aparece una resistencia de las superficies a aumentar su extensión. Esta fuerza por unidad de longitud es tangencial a la superficie y tiende a reducir su extensión. Es conocida como tensión superficial y simbolizada habitualmente con la letra griega gamma minúscula γ . La tensión superficial tiene unidades de fuerza por unidad de longitud, N/m en el sistema internacional, dimensionalmente análogas a las de la energía superficial.

Esta equivalencia entre la tensión superficial y la energía superficial no es sólo dimensional, sino que el valor de una coincide con el de la otra, aunque conceptualmente sean interpretadas de manera distinta. El trabajo necesario para aumentar la interfaz una unidad de área coincide con el aumento de energía libre de la interfaz. Tenemos la oportunidad de apreciar esto perfectamente con el siguiente experimento:

Tomemos un bastidor metálico con uno de sus lados móviles, de modo que el área que enmarca sea variable y creamos una película de jabón en su interior. Comprobaremos que la película es capaz de soportar un peso colocado en la barra móvil cuando colocamos el bastidor verticalmente con ésta en la parte inferior.

La fuerza por unidad de longitud perpendicular a la barra coincide con el valor de la energía superficial. Podemos ver esto haciendo un pequeño cálculo.

Si las dimensiones del bastidor son a (horizontal) y b (vertical), el área de la película será $a b$ y la energía libre de la película debida a su energía superficial será:

$$E = \sigma a b$$

donde σ es la energía superficial de la película. La fuerza por unidad de longitud f ejercida sobre la barra resistiendo al crecimiento de la película será:

$$\mathbf{f} = \frac{1}{a} \mathbf{F} = -\frac{1}{a} \frac{dE}{db} \mathbf{e}_b = -\sigma \mathbf{e}_b$$

donde \mathbf{e}_b es un vector unitario en la dirección y sentido de la extensión de la película. El modulo de esta fuerza por unidad de longitud se conoce como tensión superficial.

Habitualmente nos referimos a la densidad de energía superficial característica de las interfaces con el nombre de tensión superficial, tanto si queremos insistir en su naturaleza energética como mecánica. En el texto haremos uso naturalmente tanto de un término como del otro y simbolizaremos la tensión superficial con la letra sigma minúscula σ .

Es conveniente indicar que el término tensión superficial se utiliza a menudo para referirse a la tensión interfacial de una sustancia en equilibrio con su vapor, mientras que se deja el término tensión interfacial para aquella entre dos sustancias distintas. Por ejemplo se dice tensión superficial del agua y tensión interfacial agua-aceite. Esto puede comprenderse del mismo modo que el uso de superficie e interfaz, en el que el segundo quiere hacer especial remarque en la naturaleza bifásica de las superficies.

A continuación podemos observar algunos valores típicos de la tensión superficial para algunos líquidos a temperatura ambiente.

Líquido	Tensión superficial (mJ/m ²)
Agua	72.8
Acetona	23.7
Benceno	28.9
Cloroformo	27.1
Etanol	22.3
Etilenglicol	48.0
Formamida	59.1
Glicerol	64.0
Hexano	18.5
Hexadecano	27.6
Mercurio	465

Tabla 1.3: Valores típicos de la tensión superficial de algunos líquidos puros a temperatura de 20° C.

1.4 Ecuación de Young–Laplace

Gran parte de las interfaces entre fluidos que observamos tienen una forma plana, sin embargo, si observamos una gota que cae de un grifo, vemos una forma característica. Vemos que su forma es casi cilíndrica en su parte alta y es más curvada en su parte baja. Esta forma característica depende de la energía superficial del líquido y de la diferencia de presiones a un lado y otro de la interfaz.

Formalmente la curvatura media en cualquier punto de la interfaz es proporcional a la diferencia de presión entre los fluidos e inversamente proporcional a su energía interfacial:

$$\mathcal{H}_{AB} = \frac{1}{2} \frac{P_A - P_B}{\sigma_{AB}} \quad (1.1)$$

donde \mathcal{H}_{AB} representa la curvatura media de un punto cualquiera de la interfaz entre dos fluidos A y B , P_A y P_B las presiones de cada fluido, y σ_{AB} la densidad de energía superficial de la interfaz que separa los fluidos.

1.4.1 Historia de la ecuación de Young–Laplace

Esta ecuación fue expresada de tal manera por primera vez a comienzos del siglo XIX y de manera separada por los científicos Thomas Young y Pierre Simon de Laplace.

El médico y científico inglés Thomas Young poco amigo de las ecuaciones fue el primero que la presentó. A finales de 1804 la defendió ante la Real Sociedad de Londres y fue publicada en 1805 en un artículo titulado² “An Essay on the Cohesion of Fluids” en el número 95 de la revista *Philosophical Transactions* [184]. En él podemos leer:

“... la suma de las curvaturas en un punto de la superficie libre es proporcional a la ordenada de dicho punto ...”

en el que “la ordenada del punto” hace referencia a la dependencia de la presión hidrostática con la altura.

El polivalente y prestigioso científico francés Pierre Simón de Laplace, la incluía en 1806 sin darle mayor importancia en dos suplementos titulados³ “Sur l’action capillaire” y “La théorie de l’action capillaire” del libro X de su tratado de astronomía titulado “Traité de Mécanique Céleste” [99, 100]. En el primero de estos suplementos podemos leer:

“A partir de estos resultados, relativos a cuerpos acotados por segmentos esféricos, he deducido este teorema general: Para todas las leyes que gobiernan la atracción insignificante a distancias notables, la acción de un cuerpo limitado por una superficie curva, bajo un canal interior infinitesimal y perpendicular a dicha superficie, en cualquier punto es igual a la semisuma de las acciones en el mismo canal de dos esferas con

² “Un ensayo sobre la cohesión de fluidos”.

³ “Sobre la acción capilar” y “La teoría de la acción capilar” del “Tratado de Mecánica Celeste”.

los mismos radios que el mayor y menor de los radios de curvatura de la superficie en dicho punto.”

Young nunca se quedó contento con la actitud de Laplace, en la que entendía que copió sus resultados sin citar de modo alguno su trabajo, publicado un año antes. Actualmente esta ecuación es conocida con el nombre de ecuación de Young–Laplace o ecuación de Laplace de la capilaridad. Para más detalles de las circunstancias que rodearon al nacimiento de tan célebre ecuación, recomendamos el excelente artículo de Miguel Ángel Rodríguez y María Tirado con motivo del segundo centenario de esta ecuación [153].

1.4.2 Ecuaciones de Laplace

La profusa obra de Laplace hace que la ecuación que acabamos de presentar no sea la única que lleva su nombre y en ocasiones la ecuación fundamental de las interfaces entre fluidos, pilar de la Física de Superficies, es confundida alegremente. Por ello dedicaremos algunas líneas a indicar las causas de esto para evitar esta confusión.

La ecuación (1.1) también conocida habitualmente como ecuación de Laplace de la capilaridad es expresada a menudo como:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.2)$$

donde el símbolo Δ es utilizado para indicar la diferencia de presiones, σ representa la tensión interfacial, y R_1 y R_2 representan los radios principales de curvatura de un punto cualquiera de la interfaz. Esta representación de la ecuación utiliza el resultado de geometría diferencial que nos dice que la curvatura media se puede expresar como el promedio de los inversos de dos radios de curvatura característicos, conocidos como radios de curvaturas principales.

Esta manera de expresar la ecuación, no sólo oculta en parte la verdadera naturaleza diferencial de la ecuación, sino que de vez en cuando ocasiona graves fallos en su interpretación por su parecido con la ecuación de Laplace muy utilizada en electromagnetismo y en astronomía:

$$\Delta \Phi = 0 \quad (1.3)$$

donde el símbolo Δ en esta ocasión es utilizado para indicar el operador diferencial laplaciano actuando sobre la función escalar Φ .

Nótese que además del desacierto de la representación utilizada en (1.2), pues tanto una como otra son ecuaciones diferenciales de segundo grado, mientras en la segunda es el operador laplaciano (situado en el lado izquierdo de la ecuación) el que contiene las segundas derivadas del campo escalar, en la primera la suma de los inversos de los radios de curvatura es el operador que contiene las segundas derivadas de la parametrización de la interfaz (situado en el lado derecho de la ecuación).

1.4.3 Descripción de la ecuación de Young–Laplace

Curvatura media

La curvatura media \mathcal{H}_Σ se define formalmente como la mitad de la traza del operador de forma \mathcal{S}_Σ o tensor de curvatura de la superficie Σ :

$$\mathcal{H}_\Sigma(u, v) \equiv \frac{1}{2} \text{Tr}(\tilde{\mathcal{S}}_\Sigma(u, v)) \quad (1.4)$$

Si describimos la superficie Σ mediante una parametrización del tipo $\mathbf{r}_\Sigma(u, v)$ la curvatura media de la superficie tiene la forma:

$$\mathcal{H}_r(u, v) = \frac{[\mathbf{r}_{uu}, \mathbf{r}_u, \mathbf{r}_v] |\mathbf{r}_v|^2 - 2[\mathbf{r}_{uv}, \mathbf{r}_u, \mathbf{r}_v](\mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_v) + [\mathbf{r}_{vv}, \mathbf{r}_u, \mathbf{r}_v] |\mathbf{r}_u|^2}{2(|\mathbf{r}_u|^2 |\mathbf{r}_v|^2 - (\mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_v)^2)^{3/2}} \quad (1.5)$$

donde los subíndices indican derivadas parciales respecto a la variable u o v , los corchetes indican el producto mixto de vectores: $[\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}] \equiv \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$, el punto \cdot indica el producto escalar y el aspa \times el producto vectorial.

La expresión de la curvatura media adopta una forma más amigable cuando describimos la superficie usando un sistema de coordenadas apropiado. Por ejemplo, si describimos nuestra superficie en coordenadas cartesianas de la forma:

$$\mathbf{r}_\Sigma(x, y) = (x, y, z(x, y)) \quad (1.6)$$

conocida como representación de Monge, entonces la curvatura media queda:

$$\mathcal{H}_z(x, y) = \frac{z_{xx}(1 + z_y^2) - 2z_x z_y z_{xy} + z_{yy}(1 + z_x^2)}{2(1 + z_x^2 + z_y^2)^{3/2}} \quad (1.7)$$

En las secciones 1.5 Gotas pendientes, 2.4 Gotas sésiles, y 2.5 Meniscos podemos encontrar otras representaciones de la curvatura media en otros sistemas de coordenadas y con determinadas simetrías.

Presión hidrostática

La presencia del campo gravitatorio provoca una variación de presión en los fluidos dependiente de la altura. De manera que la diferencia de presión entre dos puntos de un fluido es proporcional a su densidad, a la diferencia de altura entre ellos y a la aceleración gravitatoria, teniendo los puntos más bajos mayor presión que los más altos.

Esto se puede comprender fácilmente si pensamos que los puntos más bajos soportan un mayor peso de fluido sobre ellos. Simbólicamente podemos representar esta variación de presión con altura como:

$$P_2 - P_1 = -\rho g (h_2 - h_1) \quad (1.8)$$

donde P_1 y P_2 , y h_1 y h_2 son las presiones y alturas de dos puntos del fluido, ρ es la densidad del fluido y g es la aceleración gravitatoria.

Esta ecuación es conocida como la ecuación fundamental de la hidrostática y es la forma particular de otra ecuación más general válida para fluidos en movimiento:

$$P_2 - P_1 = -\rho g (h_2 - h_1) - \frac{1}{2} \rho (v_2^2 - v_1^2) \quad (1.9)$$

donde v_1 y v_2 son las velocidades en los puntos del fluido. Esta ecuación se conoce como ecuación de Bernoulli en honor al matemático suizo Daniel Bernoulli, aunque fuese presentada en primer lugar por el gran matemático suizo Leonhard Euler.

Este fenómeno tiene consecuencias en la diferencia de presiones a los lados de una interfaz, debido a que habitualmente los dos fluidos tienen densidades distintas, así la variación de presión de cada fluido con la altura será diferente.

Si consideramos el sistema formado por dos fluidos inmiscibles A y B , la diferencia de presión a los lados de la interfaz, variará proporcionalmente a la diferencia de densidad entre los dos fluidos de la forma:

$$\left. \begin{aligned} P_A(h) &= P_{A0} - \rho_A g h \\ P_B(h) &= P_{B0} - \rho_B g h \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta P(h) = \Delta P_0 - \Delta \rho g h \quad (1.10)$$

donde P_A y P_B , y ρ_A y ρ_B representan las presiones a altura h y las densidades de los fluidos A y B respectivamente, las presiones P_{A0} y P_{B0} representan las presiones de referencia a altura cero y el símbolo Δ representa las diferencias de presión o densidad entre uno y otro fluido.

De este modo vemos que la diferencia de presiones a los lados de la interfaz varía con la altura, aumentando a medida que decrece la altura.

Ecuación de Young–Laplace en gravedad

De acuerdo con los resultados anteriores podemos expresar la ecuación de Young–Laplace de la forma:

$$\mathcal{H}_\Sigma(u, v) = \frac{\Delta P_0}{2\sigma} - \frac{\Delta \rho g h(u, v)}{2\sigma} \quad (1.11)$$

donde \mathcal{H}_Σ representa la curvatura media de la superficie descrita por la parametrización de la interfaz Σ en un punto cualquiera (u, v) de la interfaz. ΔP_0 es la diferencia de presión a los lados de la interfaz para el punto de altura h cero, $\Delta \rho$ es la diferencia de densidad entre los fluidos A y B y σ la energía superficial de la interfaz que los separa.

Esta ecuación es una ecuación diferencial de segundo orden en derivadas parciales. El lado izquierdo de la ecuación anterior contiene las derivadas de la ecuación, mientras que el lado derecho de la ecuación es una función lineal de la altura h .

El primer término corresponde con la curvatura media del interfaz en un punto de altura cero. De manera que podemos definir como radio medio de curvatura en el punto de altura cero r_0 a:

$$\frac{1}{r_0} \equiv \frac{\Delta P_0}{2\sigma} \quad (1.12)$$

En las superficies de revolución como es el caso de algunas gotas es común tomar como origen de alturas el ápice de la gota, de manera que este radio medio de curvatura se convierte en el radio de curvatura (único dada la simetría de revolución de la gota) en el ápice.

El segundo término puede ser reescrito de manera sencilla usando el concepto de longitud de capilaridad:

$$l_0 \equiv \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta \rho g}} \quad (1.13)$$

La longitud de capilaridad, debe su nombre a los fenómenos capilares que tiene lugar en la formación de meniscos en un tubo capilar. (Véase: Capítulo 2)

Con estas dos nuevas definiciones (1.12) y (1.13) la ecuación de Young–Laplace puede escribirse de la siguiente forma:

$$\mathcal{H}_\Sigma(u, v) = \frac{1}{r_0} - \frac{h(u, v)}{2 l_0^2} \quad (1.14)$$

1.4.4 Deducción e interpretación de la ecuación de Young–Laplace

La ecuación de Young–Laplace es la consecuencia directa de la minimización de la energía libre asociada a la energía interfacial de las interfaces entre fluidos. La interfaz actúa de modo similar a una membrana elástica. La interfaz experimenta tensiones parecidas a las tensiones elásticas en una membrana.

Por otro lado, la ecuación de Young–Laplace representa el equilibrio entre las fuerzas que actúan sobre la interfaz que separa dos fluidos. Para comprender mejor esta interpretación de la ecuación, revisaremos una sencilla deducción de la ecuación en ausencia de gravedad [141].

Consideremos un líquido inmerso en su vapor. Como la esfera es la forma geométrica con el menor cociente área-volumen, en ausencia de gravedad las gotas del líquido serán esféricas.

Si representamos esta condición de equilibrio sobre media semiesfera, encontramos que la fuerza neta debida a la tensión superficial será la tensión superficial (fuerza por unidad de longitud) por el borde (un perímetro ecuatorial) de la semiesfera:

$$F = 2\pi r \sigma \quad (1.15)$$

Por otro lado, la diferencia de presión actúa perpendicularmente a la interfaz, de manera que su contribución neta equivale a la contribución de la proyección del área de la semiesfera:

$$F = \Delta P \pi r^2 \quad (1.16)$$

Del equilibrio de estas fuerzas obtenemos:

$$\frac{1}{r} = \frac{\Delta P}{2\sigma} \quad (1.17)$$

que es la solución de la ecuación de Young–Laplace para una interfaz esférica o dicho de otro modo, una interfaz en ausencia de gravedad.

1.5 Gotas pendientes

La forma característica de las gotas suspendidas o gotas pendientes viene determinada por la ecuación de Young–Laplace. Esta ecuación describe una dependencia de la curvatura de la superficie de la gota con la altura, que puede utilizarse para determinar la longitud de capilaridad del líquido, a partir de la forma de una gota de ese líquido. Aún más, si las gotas son axisimétricas, basta un perfil de la gota para conocer cómo varía la curvatura media de su superficie.

1.5.1 Superficies de revolución

Consideremos una interfaz de revolución Σ y describamos su superficie en coordenadas cilíndricas. La parametrización de la superficie puede ser descrita por:

$$\mathbf{r}_{\Sigma}(\rho, \varphi) = (\rho \cos \varphi, \rho \sin \varphi, z(\rho)) \quad (1.18)$$

donde ρ , φ , z representan las coordenadas cilíndricas⁴ (Figura 1.5).

De este modo la curvatura media de la interfaz (1.5) queda en función de $z(\rho)$ de la forma:

$$\mathcal{H}_z(\rho, \varphi) = \frac{z_{\rho}}{2\rho\sqrt{1+z_{\rho}^2}} + \frac{z_{\rho\rho}}{2(1+z_{\rho}^2)^{3/2}} \quad (1.19)$$

donde los subíndices indican derivadas parciales. Las derivadas respecto al ángulo radial φ son nulas debido a la simetría de revolución. Nótese que los dos términos corresponden con los inversos de los radios principales de curvatura.

De acuerdo a esta expresión de la curvatura media para una superficie de revolución, la ecuación de Young–Laplace tiene la forma siguiente:

$$\frac{z'(\rho)}{\rho\sqrt{1+z'(\rho)^2}} + \frac{z''(\rho)}{(1+z'(\rho)^2)^{3/2}} = \frac{2}{r_0} - \frac{z(\rho)}{l_0^2} \quad (1.20)$$

A diferencia de la ecuación de Young–Laplace en su forma general, ésta es una ecuación diferencial de segundo orden ordinaria que se puede simplificar y convertir en un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden. Para ello introduciremos una nueva variable θ de acuerdo a la definición siguiente:

$$(1) \quad \tan \theta = z'(\rho)$$

Esta nueva variable puede interpretarse como la pendiente que tiene un punto de la interfaz respecto a la horizontal, es el ángulo que forman la normal a la superficie y la vertical.

De acuerdo con la definición de esta nueva variable reescribimos la ecuación (1.19) de la forma:

⁴ Nótese que se ha hecho una distinción entre los símbolos *rho* que representan respectivamente la densidad ϱ y la coordenada cilíndrica radial ρ .

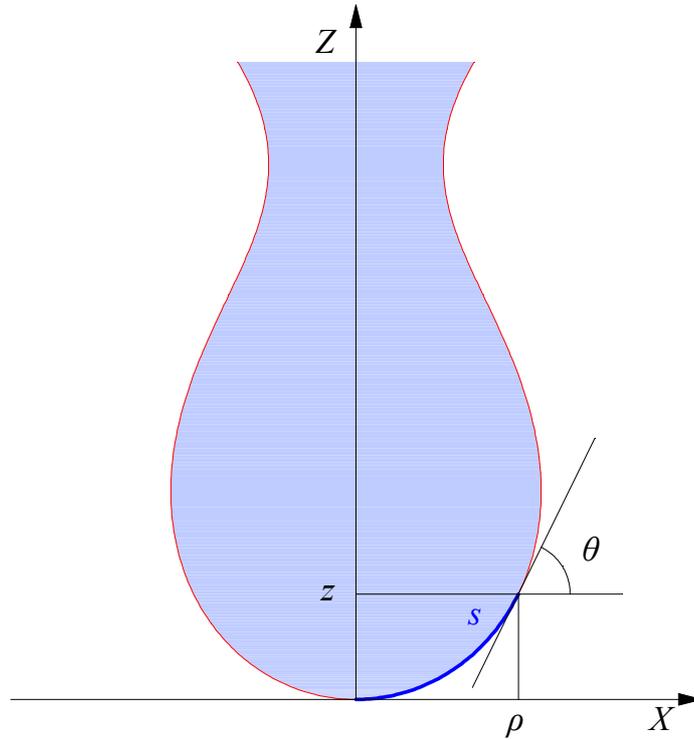


Figura 1.5: Gota pendiente axisimétrica. En la representación esquemática se indican las variables utilizadas en la descripción de la forma de su interfaz.

$$\frac{\sin \theta(\rho)}{\rho} + \cos \theta(\rho) \theta'(\rho) = \frac{2}{r_0} - \frac{z(\rho)}{l_0^2}$$

Esta ecuación junto con la definición de la nueva variable forma el sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden que representa la ecuación de Young–Laplace:

$$\begin{cases} \theta'(\rho) = \frac{1}{\cos \theta(\rho)} \left(\frac{2}{r_0} - \frac{z(\rho)}{l_0^2} - \frac{\sin \theta(\rho)}{\rho} \right) \\ z'(\rho) = \tan \theta(\rho) \end{cases} \quad (1.21)$$

Este sistema de ecuaciones en general no tiene una solución que se exprese de manera amigable, y para evaluarla ha de ser integrada por métodos numéricos.

El mayor inconveniente de este sistema al integrarlo es la divergencia de la derivada de z para puntos donde la interfaz es vertical ($\theta = 90^\circ$), por ello habitualmente se introduce un nuevo parámetro s que elimina esta dificultad:

$$(2) \quad s = \int \sqrt{1 + z'(\rho)^2} d\rho$$

Este parámetro puede interpretarse como la longitud del arco. De acuerdo a su definición y a la definición de θ podemos escribir:

$$\frac{ds}{d\rho} = \frac{1}{\cos\theta}$$

y de este modo reescribimos el sistema de ecuaciones que representa la ecuación de Young–Laplace para superficies de revolución del siguiente modo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta'(s) = \theta'(\rho) \rho'(s) = \frac{2}{r_0} - \frac{z(s)}{l_0^2} - \frac{\sin\theta(s)}{\rho(s)} \\ z'(s) = z'(\rho) \rho'(s) = \sin\theta(s) \\ \rho'(s) = \cos\theta(s) \end{array} \right. \quad (1.22)$$

En la Figura 1.6 podemos ver la forma típica de estas curvas al integrarlas numéricamente.

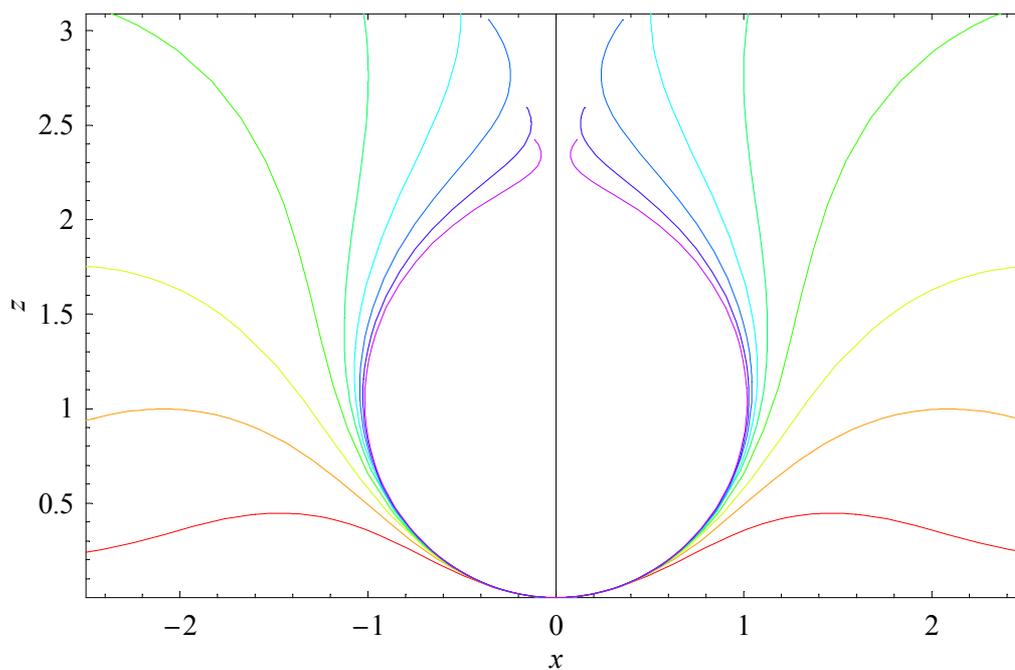


Figura 1.6: Curvas que describen superficies de revolución, soluciones de la ecuación de Young–Laplace. Para la representación se han usado un valor fijo para la curvatura en el ápice: $r_0 = 1$ y diversos valores de la longitud de capilaridad l_0 entre 0.4 (curva más aplanada) y 3.2 (curva más redondeada).

1.5.2 Análisis de la forma de gotas axisimétricas

El análisis de la forma de gotas axisimétricas para determinar la tensión superficial de un líquido fue popularizado en la década de los 90 por los científicos canadienses A. Wilhelm Neumann, Daniel Y. Kwok y Oscar I. del Río entre otros [33, 167]. Sus siglas en inglés A.D.S.A. (Axisymmetric Drop Shape Analysis) se utilizan hoy a menudo para

designar tanto a esta técnica como a su metodología. El uso de estas siglas, ha facilitado el uso y la extensión de esta técnica hasta el punto que a menudo se considera técnica A.D.S.A., de manera desmedida, toda técnica que examine la forma de una gota, no sólo para la determinación de la tensión superficial, sino también en la medida de ángulos de contacto, volúmenes, etc.

A continuación repasaremos brevemente los pasos utilizados para poner a punto esta técnica para la medida de tensiones superficiales. Es conveniente indicar que la técnica proporciona una medida directa de la longitud de capilaridad l_0 . Para conocer el valor de la tensión superficial σ es necesario el conocimiento de la densidad del líquido (exactamente la diferencia de densidad entre el líquido y su vapor, o entre los dos fluidos en su caso) $\Delta\rho$ y la aceleración gravitatoria local g . De acuerdo a la definición de longitud de capilaridad (1.13), la tensión superficial vendrá dada por:

$$\sigma = \Delta\rho g l_0^2 \quad (1.23)$$

El procedimiento puede describirse en tres pasos: la formación de una gota pendiente, la adquisición de su perfil y el análisis matemático de este perfil. El segundo y tercer paso están hoy en día automatizados mediante el uso de un ordenador y una cámara. Con ésta se captura una imagen lateral de la gota, por medio del análisis de la imagen, mediante algoritmos de detección de bordes, se encuentran los puntos que forman parte de su perfil, y del ajuste de estos puntos a una curva de la familia de curvas generadoras de superficies laplacianas de revolución, en ocasiones conocidas simplemente como curvas laplacianas (véanse las curvas en la Figura 1.6).

1.6 Superficies de sólidos

Los sólidos se caracterizan por su estructura rígida, que mantiene su forma y volumen. De modo que las superficies de los sólidos no obedecen la ecuación de Young–Laplace y la energía superficial conlleva el exceso debido a la energía extra que provoca la estructura caprichosa de las superficies de los sólidos.

La interpretación de la tensión interfacial de los sólidos tiene una interpretación menos intuitiva, ya que la superficie del sólido no cambia su forma, sin embargo las dos interfaces que forma un líquido en contacto con el sólido, tienen la posibilidad de reducirse o extenderse minimizando la energía del sistema. Esta competencia o lucha entre estas dos interfases es la base de los fenómenos de mojado y capilaridad.

Índice del Capítulo

2	Mojado de superficies	23
2.1	Introducción.....	23
2.2	Ecuación de Young.....	24
2.2.1	Interpretación geométrica de la ecuación de Young	25
2.2.2	Descripción mecánica de la ecuación de Young	25
2.3	Mojabilidad.....	26
2.3.1	Mojabilidad física	26
2.3.2	Ángulo de contacto intrínseco	27
2.4	Gotas sésiles	28
2.4.1	Gotas con simetría axial	29
2.4.2	Gotas con forma esférica	31
2.4.3	Medida del ángulo de contacto de gotas sésiles	31
2.4.4	Análisis de la forma de gotas sésiles	31
2.4.5	Análisis de la superficie de contacto	32
2.4.6	Burbujas cautivas.....	32
2.5	Meniscos.....	33
2.5.1	Capilaridad	33
2.5.2	Meniscos.....	34
2.5.3	Balanza de Wilhelmy	36
2.6	Descripción de superficies reales	37
2.6.1	Ángulo de contacto observable	37
2.6.2	Interpretación observable de la ecuación de Young.....	38
2.6.3	Ecuación de Wenzel	38
2.6.4	Ecuación de Cassie	39
2.6.5	Ecuación de Cassie–Baxter	40
2.7	Tensión de línea.....	41
2.7.1	Ecuación de Young generalizada	41

2 Mojado de superficies

2.1 Introducción

No todos los líquidos se extienden igual sobre un material determinado, ni todos los materiales son mojados del mismo modo por un líquido concreto.

En la naturaleza tenemos la oportunidad de ver cómo las gotas de lluvia decoran como perlas transparentes las hojas de algunas plantas casi sin mojarlas (Figura 2.1). También a menudo tenemos la ocasión de observar las gotas de lluvia extenderse sobre la ventana formando gotas con formas caprichosas, pequeños ríos y lagos que se unen y separan extendiéndose sobre la superficie del vidrio.

A menudo nos sentimos tentados a imitar la naturaleza creando superficies que no se presten a ser mojadas y donde las gotas de agua rueden sin dejar rastro. En otras ocasiones deseamos que nuestra superficie quede completamente recubierta de una fina capa de una determinada sustancia. Aún más, esta perfecta extensión de una sustancia sobre la superficie nos va a permitir, según nuestras necesidades, aislarla o impermeabilizarla o incluso adherir a ella otros objetos.

La adecuada comprensión de los fenómenos relativos al mojado nos permite no sólo diseñar y modificar las superficies acorde con nuestras necesidades sino mejorar la comprensión del mundo que nos rodea, tanto para su modificación como para su conservación y cuidado.



Figura 2.1: Gotas de agua sobre las hojas de un rosal.

Las características energéticas, así como la morfología de las superficies contribuyen de manera notable a estos fenómenos. El estudio del mojado de superficies analiza y estudia estos fenómenos desde un punto de vista físico. Sin embargo, en muchos fenómenos de adhesión ocurren enlaces y reacciones químicas que escapan al ámbito del mojado de superficies entendido como parte de la Física de Superficies.

En este capítulo abordaremos los principales conceptos y ecuaciones que describen el mojado de superficies desde consideraciones morfológicas y energéticas.

2.2 Ecuación de Young

Cuando depositamos una gota sobre una superficie plana encontramos que ésta se extiende sobre la superficie exhibiendo un determinado ángulo en la zona de contacto con la superficie. Este ángulo, conocido como ángulo de contacto, será menor cuanto mejor la gota se extienda sobre la superficie, lo que nos permite utilizarlo para caracterizar la mojabilidad de la superficie. Ya que, el ángulo de contacto que se forma en el contacto con una superficie ideal depende únicamente de las energías interfaciales involucradas en el sistema.

Cuando un líquido moja la superficie de un sólido, extendiéndose sobre ella y mojándola, crea interfaz sólido-líquido que sustituye interfaz sólido-vapor. La energía interfacial de la superficie mojada podrá ser mayor o menor que la de la superficie no mojada. Si la diferencia entre estas energías es positiva, el líquido se extenderá, creando asimismo más interfaz líquido-vapor. El equilibrio entre estas creaciones de áreas, viene determinado por cuales sean los valores de las energías interfaciales. El coseno del ángulo de contacto θ que exhibirá el líquido viene dado por el cociente entre la reducción de energía superficial del sólido con el mojado y la energía superficial del líquido que moja:

$$\cos \theta = \frac{-(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})}{\sigma_{LV}} \quad (2.1)$$

donde σ_{ij} representan las densidades de energía superficial de las tres interfaces, y θ es el ángulo de contacto.

Esta ecuación fue expresada por primera vez en 1805 [184] por el científico inglés Thomas Young y por ello es conocida como ecuación de Young. Esta ecuación es la ecuación fundamental de la mojabilidad de superficies. Sin embargo, a lo largo de su historia ha sido objeto de grandes debates y su validez es de vez en cuando, aún hoy, discutida. A menudo ha sido modificada para hacerla válida en la descripción del mojado de superficies reales. Dos conocidos ejemplos son la ecuación de Wenzel para superficies rugosas (véase 2.6.3) o la ecuación de Cassie para superficies heterogéneas (véase 2.6.4). No obstante no debemos dudar su validez, sino ser capaces de interpretar su significado y aplicarlo adecuadamente.

En la Sección 2.6 analizaremos su validez para describir los ángulos de contacto observados sobre superficies reales (véase 2.6.1), y sus modificaciones más conocidas.

2.2.1 Interpretación geométrica de la ecuación de Young

El ángulo de contacto, como magnitud geométrica, está definido como el ángulo que forman las interfaces sólido-líquido y líquido-vapor en el punto cualquiera de la línea de intersección de las interfaces de un sistema sólido-líquido-vapor. Con ello el ángulo de contacto es una magnitud local, que en general puede variar a lo largo de la línea de contacto, si la superficie presenta heterogeneidades.

Aún más, a causa de estas heterogeneidades u otras faltas de idealidad, las interfaces presentan irregularidades que hacen depender la medida experimental de este ángulo de contacto de la escala a la que determinemos su valor (véase el Capítulo 5). A menudo encontramos sistemas donde el ángulo de contacto observable o macroscópico difiere de aquel microscópico, a menor escala, que encontraríamos con ayuda de un microscopio. Esta y otras consideraciones ponen a menudo en discusión la validez de la ecuación de Young. Debemos sin embargo aquí hacer las oportunas consideraciones para evitar la confusión que a menudo se hace presente en numerosos escritos científicos, sobre la validez y la interpretación de la ecuación de Young.

Esta ecuación tiene dos posibles interpretaciones bien distintas según hagamos referencia a ángulos de contacto geométricos o ángulos de contacto observables. La primera de ellas, la interpretación geométrica de la ecuación de Young, convierte a ésta en la ecuación fundamental en el estudio del mojado de superficies.

Si nuestro sistema puede describirse adecuadamente por sus tres interfaces como superficies bidimensionales a las que atribuimos una densidad de energía superficial. El ángulo de contacto geométrico θ que forman las interfaces viene descrito por la ecuación de Young (2.1).

Este ángulo, sin embargo, puede diferir del ángulo observable, que presente en apariencia el sistema, o del ángulo de contacto experimental que obtendríamos con algunas de las técnicas habituales para la determinación del ángulo de contacto (véase la Sección 2.6).

2.2.2 Descripción mecánica de la ecuación de Young

De acuerdo a la interpretación de las densidades de energía de las interfaces como tensiones superficiales (véase Sección 1.3.3), es muy común ver esta ecuación de la forma siguiente:

$$\cos \theta = \frac{-(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})}{\gamma_{LV}} \quad (2.2)$$

acompañada de una figura similar a la Figura 2.2, donde las densidades de energía superficial, interpretadas como tensiones superficiales vienen representadas mediante las γ_{ij} .

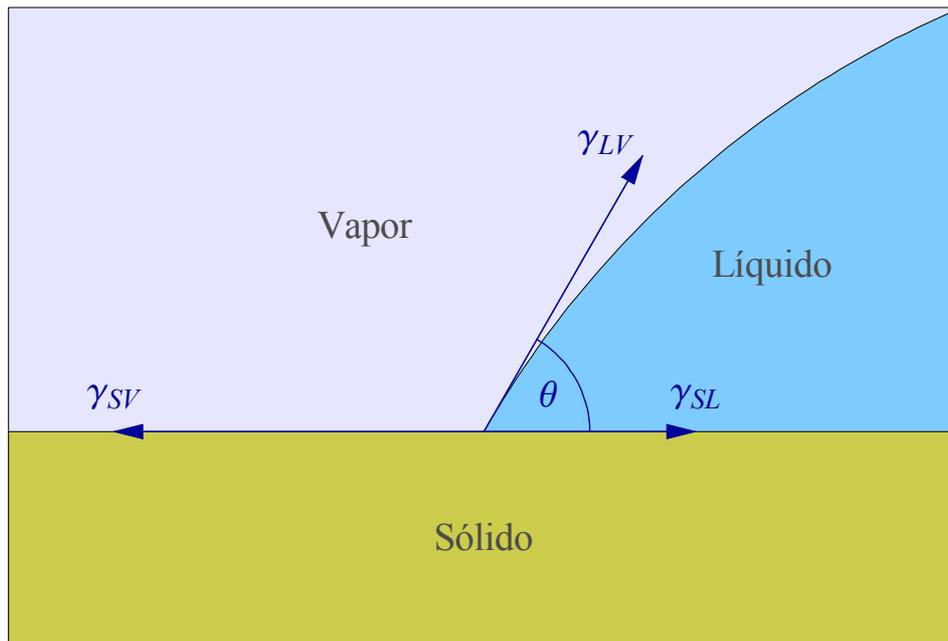


Figura 2.2: Esquema de la región de contacto de una gota depositada sobre la superficie de un sólido. Las tensiones interfaciales son representadas vectorialmente tangentes a su interfaz. A partir de la componente horizontal del equilibrio de fuerzas, se deduce la ecuación de Young.

Esta ecuación puede deducirse simplemente de la componente horizontal del equilibrio de fuerzas en un punto cualquiera de la línea de contacto:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} \quad (2.3)$$

Mientras que la componente vertical de este equilibrio de fuerzas se justifica mediante la rigidez de la superficie del sólido.

Este tipo de deducciones que hacen uso de equilibrios de fuerzas presentan en ocasiones errores en las deducciones. Sin embargo, sean cuales sean los métodos utilizados para su derivación, la conclusión es siempre la misma: la minimización de la energía del sistema conduce a la ecuación de Young.

Para más detalles sobre la validez e interpretación de la ecuación de Young así como para una derivación local termodinámica de esta ecuación recomendamos la lectura del artículo “Local thermodynamic derivation of Young’s equation” de Pere Roura y Joaquim Fort [156].

2.3 Mojabilidad

2.3.1 Mojabilidad física

Cuando hablamos de mojado, o de cómo un líquido moja la superficie de un cuerpo, nos encontramos ante la necesidad de valorar cómo de favorable (energéticamente) es el mojado. Dicho de otra manera cómo de mojable es la superficie (por ese líquido).

Dejando de un lado todos los efectos que tengan naturaleza química, definiremos mojabilidad o más precisamente mojabilidad física de una superficie (respecto a un líquido, implícitamente) al cociente entre la reducción de energía superficial del sólido con el mojado y la energía superficial del líquido⁵.

$$\mu \equiv \frac{-(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})}{\sigma_{LV}} \quad (2.4)$$

La mojabilidad es por tanto una magnitud intensiva propia de la superficie del sólido y relativa al líquido que lo moja. Así, del mismo modo que un punto cualquiera de una superficie tiene energía superficial σ , un punto cualquiera de la superficie de un sólido tiene mojabilidad μ (respecto a un líquido).

Por su definición y su interpretación ésta está íntimamente relacionada con la ecuación de Young, la cual haciendo uso del nuevo concepto de mojabilidad queda de la forma:

$$\cos \theta = \mu \quad (2.5)$$

De acuerdo con la ecuación anterior, diremos idealmente que el mojado es perfecto cuando la mojabilidad sea 1 ($\mu = 1$) mientras que diremos que no hay mojado cuando la mojabilidad sea -1 ($\mu = -1$). Cuando la mojabilidad tenga un valor intermedio ($-1 < \mu < 1$) hablamos de mojado parcial.

Si la mojabilidad es positiva ($\mu > 0$) podemos decir que el mojado es favorable, mientras que si es negativa ($\mu < 0$) diremos que el mojado es desfavorable.

Cuando el líquido que moja es el agua, decir que la mojabilidad de la superficie es positiva es equivalente a decir que la superficie es hidrófila, y ésta será tanto más hidrófila cuanto más positiva sea su mojabilidad. Análogamente la superficie es hidrófoba cuando su mojabilidad (respecto al agua) es negativa, y será tanto más hidrófoba cuanto más negativa sea la mojabilidad.

A continuación procedemos a exponer las razones que nos llevan a introducir este concepto y a analizar su necesidad, pertinencia, ventaja e inconvenientes.

2.3.2 Ángulo de contacto intrínseco

El concepto de mojabilidad ha sido utilizado frecuentemente por muchos científicos de manera indefinida, mientras que para la descripción de la distribución energética de la superficie muchos científicos han optado por el uso del concepto de ángulo intrínseco. Por su definición y su utilidad en la descripción, la mojabilidad está íntimamente relacionada con el concepto de ángulo de contacto intrínseco.

El ángulo de contacto intrínseco (θ_i) de una superficie respecto a un líquido en un punto cualquiera de la superficie, en ocasiones también llamado ángulo de Young, es el ángulo de contacto que exhibiría el líquido al mojar ese punto de la superficie, debido únicamente a las energías superficiales implicadas en el sistema, es decir, de acuerdo con la ecuación de Young.

⁵ A la reducción de energía superficial del sólido con el mojado (por un determinado líquido) podría denominarse mojabilidad absoluta (con dimensiones de energía por unidad de superficie), mientras que la que definimos aquí sería la mojabilidad relativa.

$$\cos \theta_i \equiv \frac{-(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})}{\sigma_{LV}} \quad (2.6)$$

La ecuación de Young en términos del ángulo de contacto intrínseco quedaría del modo siguiente:

$$\cos \theta = \cos \theta_i ; \theta = \theta_i \quad (2.7)$$

2.4 Gotas sésiles

Una gota depositada sobre la superficie de un sólido, también llamada gota sésil, pone de manifiesto la mojabilidad de dicha superficie. El análisis de su forma permite determinar magnitudes como el ángulo de contacto.

Una gota sésil es un sistema formado por tres fases, el sólido sobre el que se deposita la gota, el líquido que forma la gota y su vapor. Estos tres medio forman a su vez tres interfaces: la superficie de la gota (interfaz líquido-vapor) la superficie del sólido mojada (interfaz sólido-líquido) y la superficie del sólido sin mojar (interfaz sólido-vapor) La intersección de estas tres interfaces da lugar a una línea conocida como línea de tres fases o línea de contacto (Figura 2.3).

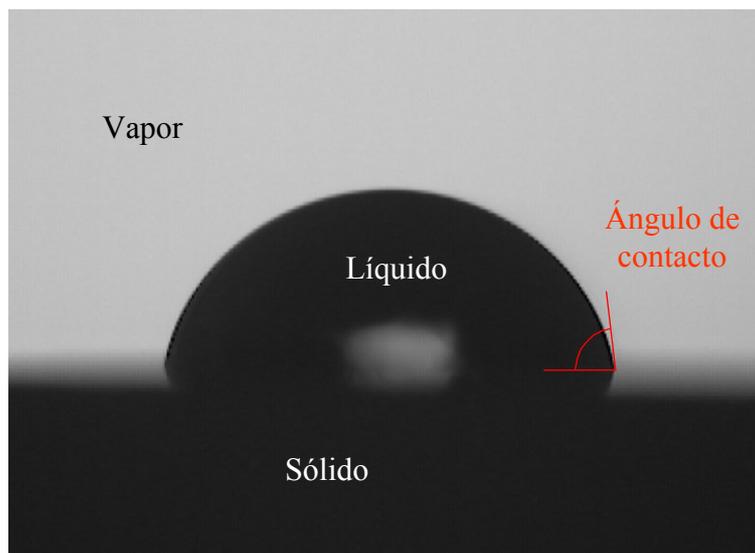


Figura 2.3: Gota sésil.

La forma de la gota es descrita por la ecuación de Young–Laplace que relaciona la curvatura media de la superficie de la gota con la diferencia de presiones entre los lados de la interfaz. Concretamente la ecuación de Young–Laplace describe la dependencia de éstas con la altura, desde su valor más bajo en el ápice de la gota. Sin embargo es la ecuación de Young la condición de contorno que determina la extensión de la gota, y con ello la curvatura media y la diferencia de presiones en el ápice.

2.4.1 Gotas con simetría axial

Las gotas sésiles sobre una superficie plana, horizontal, lisa y homogénea de un sólido, una superficie ideal, presentan simetría axial. Si describimos la gota sésil en coordenadas cilíndricas mediante la parametrización de su superficie:

$$\mathbf{r}_{\Sigma}(z, \varphi) = (\rho(z) \cos \varphi, \rho(z) \sin \varphi, z) \quad (2.8)$$

y situamos el eje de alturas (eje Z) orientado hacia abajo (Figura 2.4), la ecuación de Young–Laplace adquiere la forma:

$$\frac{1}{\rho(z) \sqrt{1 + \rho'(z)^2}} - \frac{\rho''(z)}{(1 + \rho'(z)^2)^{3/2}} = \frac{2}{r_0} + \frac{z}{l_0^2} \quad (2.9)$$

donde r_0 es el radio de curvatura en el ápice y l_0 es la longitud de capilaridad del líquido. Nótese la consecuencia de esta orientación en el signo de la dependencia de la diferencia de presión con la altura.

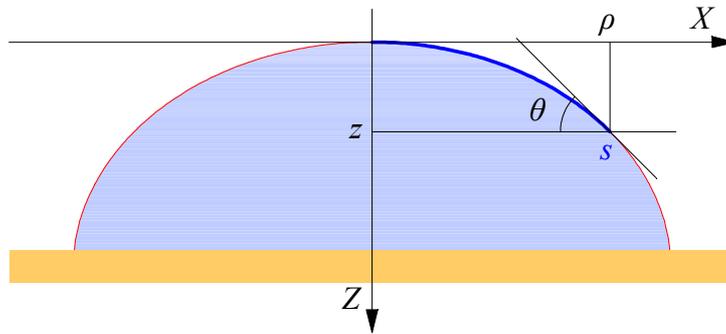


Figura 2.4: Representación esquemática de una gota sésil

De manera similar a como hicimos en 1.5.1, introducimos dos nuevas variables θ y s para reducir la ecuación diferencial de segundo orden a un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden:

$$(1) \quad \tan \theta(z) = 1/\rho'(z)$$

Esta nueva variable puede interpretarse como la pendiente que tiene un punto de la interfaz respecto a la horizontal, es el ángulo que forman la normal a la superficie y la vertical.

$$(2) \quad s(z) = \int_0^z \sqrt{1 + \rho'(z)^2} dz$$

Este parámetro puede interpretarse como la longitud del arco (véase la Figura 2.4). De acuerdo a su definición y a la definición de θ podemos escribir:

$$\frac{ds}{d\rho} = \frac{1}{\cos \theta}$$

y de este modo reescribimos el sistema de ecuaciones que representa la ecuación de Young–Laplace para superficies de revolución del siguiente modo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta'(s) = \frac{2}{r_0} + \frac{z(s)}{l_0^2} - \frac{\sin \theta(s)}{\rho(s)} \\ z'(s) = \sin \theta(s) \\ \rho'(s) = \cos \theta(s) \end{array} \right. \quad (2.10)$$

Que podemos integrar junto con las condiciones iniciales, válidas para el ápice de la gota:

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta(0) = 0 \\ z(0) = 0 \\ \rho(0) = 0 \end{array} \right. \quad (2.11)$$

El radio de curvatura del ápice depende del volumen de la gota y de su extensión sobre la superficie.

En la región de contacto, las variables θ , z , ρ adoptan valores característicos que coinciden respectivamente con el ángulo de contacto θ_C , la altura z_C y el radio de contacto de la gota ρ_C .

Dos nuevas variables suelen ser añadidas al sistema anterior para obtener tras la integración el área de la interfaz líquido-vapor y el volumen de la gota:

$$(3) \quad a(z) = \int_0^z \int_0^{2\pi} \sqrt{1 + \rho'(z)^2} \rho(z) d\varphi dz = \int_0^z 2\pi \rho(z) \sqrt{1 + \rho'(z)^2} dz$$

de donde: $a'(s) = a'(z) z'(s) = 2\pi \rho(s)$ y

$$(4) \quad v(z) = \int_0^z \int_0^{\rho(z)} \int_0^{2\pi} \rho d\varphi d\rho dz = \int_0^z \pi \rho(z)^2 dz$$

de donde: $v'(s) = v'(z) z'(s) = \pi \rho(s)^2 \sin \theta(s)$

De este modo el sistema de ecuaciones se puede escribir junto con las condiciones iniciales:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \theta'(s) = \frac{2}{r_0} + \frac{z(s)}{l_0^2} - \frac{\sin \theta(s)}{\rho(s)} ; & \theta(0) = 0 \\ z'(s) = \sin \theta(s) ; & z(0) = 0 \\ \rho'(s) = \cos \theta(s) ; & \rho(0) = 0 \\ a'(s) = 2\pi \rho(s) ; & a(0) = 0 \\ v'(s) = \pi \rho(s)^2 \sin \theta(s) ; & v(0) = 0 \end{array} \right. \quad (2.12)$$

y la condición de contorno:

$$\begin{aligned}v_C &= v(s_C) = V \\ \theta_C &= \theta(s_C) = \arccos \mu\end{aligned}\tag{2.13}$$

2.4.2 Gotas con forma esférica

El campo gravitatorio provoca una variación de la curvatura media de la superficie de las gotas con la altura. Esta variación nos es útil para determinar la tensión superficial...

Sin embargo, la solución a la ecuación de Young–Laplace que describe la forma de las gotas en campo gravitatorio no se puede expresar de manera amigable, teniendo que calcularse mediante métodos numéricos. Sin embargo, cuando el tamaño de las gotas es convenientemente menor que la longitud de capilaridad del líquido que las forma, la influencia del campo gravitatorio es despreciable, y la forma de las gotas sésiles es similar a aquéllas en ausencia de gravedad.

En ausencia de gravedad la curvatura media de la superficie de la gota pierde su dependencia con la altura y es constante. Es decir, la superficie de las gotas se vuelve esférica y la solución al sistema de ecuaciones es:

$$\begin{aligned}\rho(\theta) &= r_0 \sin \theta \\ z(\theta) &= r_0 (1 - \cos \theta)\end{aligned}\tag{2.14}$$

Esta solución nos permite, no sólo una mejor comprensión de la descripción de las gotas sésiles sino que nos permite encontrar sencillas relaciones entre los parámetros característicos de una gota sésil.

2.4.3 Medida del ángulo de contacto de gotas sésiles

De acuerdo a la ecuación de Young, el ángulo de contacto es una medida de la mojabilidad de una superficie. De modo que la determinación de este ángulo es objeto de estudio experimental.

Para la medida del ángulo de contacto, se ha recurrido tradicionalmente, a un goniómetro acompañado de un microscopio que permite medir el ángulo que subtienden las gotas a partir de una vista lateral de la misma.

2.4.4 Análisis de la forma de gotas sésiles

Para obtener mayor exactitud en la medida de los ángulos de contacto se recurre, a menudo, a una medida indirecta de estos ángulos a partir de la forma completa de la gota. De manera análoga a cómo determinábamos la tensión superficial de un líquido con una gota pendiente, podemos ajustar el perfil de una gota sésil, obteniendo una curva cuya pendiente en el punto de contacto ha de coincidir con la tangente del ángulo de contacto. Esta forma de medida sustituye a la medida directa, pues en realidad, ni siquiera sería necesario poder observar la región de contacto con nitidez, basta tener suficientes puntos para encontrar la curva que mejor ajusta a la gota y conocer la altura de la gota, es decir la situación del ápice de la gota y la altura de la línea horizontal que representa a la superficie.

Esta metodología por su similitud con la desarrollada para la determinación de la tensión superficial se denota a menudo también con las siglas ADSA, más aún, ya que el uso abusivo de estas iniciales se emplea para cualquier análisis de la forma de gotas, a este procedimiento se le denota también comúnmente como ADSA-P.

2.4.5 Análisis de la superficie de contacto

En ocasiones las gotas mojan tan adecuadamente las superficies de los sólidos sobre las que han sido depositadas, que subtienden un ángulo de contacto muy bajo (del orden de las unidades incluso). Esto supone una dificultad en el análisis de los perfiles y en la precisión en la determinación del ángulo de contacto.

En su lugar se recurre a menudo a un análisis de la gota desde una vista superior con la intención de determinar con exactitud el radio de contacto, y a partir de él y del valor conocido del volumen de la gota y la tensión superficial del líquido, se hace una estimación del ángulo de contacto de la gota.

Esta técnica pierde su potencia cuando las gotas sésiles pierden su simetría axial o cuando la tensión superficial o el volumen de la gota son susceptibles de cierta imprecisión. Se trata de una medida indirecta del ángulo de contacto.

Este procedimiento es conocido una vez más bajo las siglas anglosajonas ADSA, pero acompañadas de la letra D (ADSA-D) de “diameter” (diámetro) para indicar el procedimiento utilizado.

La forma de una gota axisimétrica queda totalmente definida mediante el conocimiento de tres de sus parámetros. Lo que da pie a multitud de variaciones, según sea el interés y el alcance y precisión que se disponga de estos parámetros.

2.4.6 Burbujas cautivas

En las secciones anteriores revisamos la fenomenología de las gotas sésiles. Pero otro tipo de sistemas, análogo a éstas se describe con semejantes ecuaciones, las burbujas formadas en un líquido en el que se haya sumergida la superficie de un sólido. Las burbujas son colocadas bajo la superficie, depositadas de manera similar a las gotas sésiles son detenidas en su ascenso por la superficie. A estas burbujas se las conoce como burbujas cautivas.

Si describimos la burbuja en coordenadas cilíndricas mediante la parametrización de su superficie (véase la Figura 2.5), análogamente a como hicimos en la Sección 2.4.1:

$$\mathbf{r}_{\Sigma}(z, \varphi) = (\rho(z) \cos \varphi, \rho(z) \sin \varphi, z) \quad (2.15)$$

y situamos el eje de alturas (eje Z) orientado hacia arriba, la ecuación de Young–Laplace adquiere la forma:

$$\frac{1}{\rho(z)\sqrt{1 + \rho'(z)^2}} - \frac{\rho''(z)}{(1 + \rho'(z)^2)^{3/2}} = \frac{2}{r_0} + \frac{z}{l_0^2} \quad (2.16)$$

donde r_0 es el radio de curvatura en el ápice y l_0 es la longitud de capilaridad del líquido. Esta ecuación es análoga a (2.9), de manera que las soluciones de ésta son equivalentes.

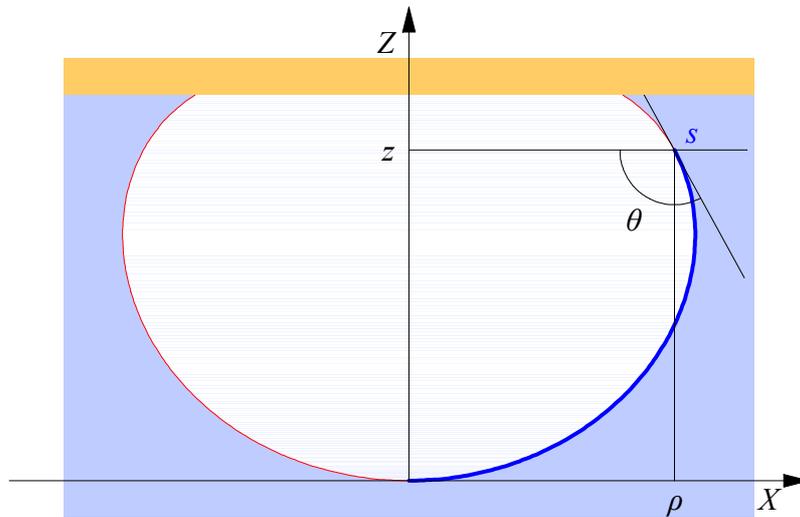


Figura 2.5: Burbuja cautiva

2.5 Meniscos

La superficie de un líquido contenido en un tubo estrecho, presenta una forma curvada, bien cóncava, bien convexa, según moje el líquido la superficie del tubo. Esta forma curvada se conoce con el nombre de menisco debido a que su forma curvada recuerda a una media luna⁶. La forma curvada y una ascensión o descenso del líquido junto a las paredes del tubo, se produce, sin embargo, sobre cualquier superficie vertical que se encuentre en contacto con el líquido.

Los meniscos que se forman tanto en el exterior como en el interior de una superficie con forma cilíndrica, presentan simetría axial, lo que convierte a sus superficies en superficies de revolución. Por ejemplo, el menisco que se forma en la superficie de un líquido contenido en un tubo estrecho, o aquél que se forma en torno de una aguja introducida verticalmente en el líquido. Las ecuaciones de este tipo de meniscos son similares al de las gotas con simetría de revolución.

2.5.1 Capilaridad

La extensión de un líquido que moja una superficie de un sólido dispuesta verticalmente se manifiesta en un ascenso del líquido por dicha superficie. Este ascenso es singularmente notable cuando se produce en el interior de un tubo delgado. Estos tubos delgados son conocidos como tubos capilares por su parecido a un cabello⁷. En consecuencia este fenómeno de ascensión es denominado capilaridad.

⁶ La palabra menisco viene del griego “μηνίσκος” diminutivo de “μήνη”, luna.

⁷ Del latín “capillus”

El fenómeno de capilaridad está relacionado con la mojabilidad de la superficie del tubo capilar. Las ecuaciones que determinan la altura de la ascensión del líquido, así como la forma del menisco que se forma en la superficie del líquido son aquellas que denominamos ecuaciones fundamentales del mojado de superficies: la ecuación de Young–Laplace y la ecuación de Young. Estas ecuaciones podrían denominarse así mismo ecuaciones fundamentales de la capilaridad.

Si consideramos un tubo delgado (cuyo radio interior es R), un líquido que moje su superficie interior ascenderá por el tubo y formará un menisco cóncavo cuya forma vendrá dada por la ecuación de Young–Laplace.

La diferencia de presión en la base del menisco (entendida éste como el punto más bajo del menisco, análogo al ápice de una gota) será proporcional a la curvatura media en ese punto:

$$\Delta P_0 = \frac{2\sigma_{LV}}{r_0}$$

Esta diferencia ha de coincidir con la diferencia de presión entre la base del menisco y el ras del líquido del recipiente, como consecuencia de la diferencia de altura entre ambos:

$$\Delta P_0 = \Delta \rho g z_0$$

De este modo encontramos que la altura a la que asciende el líquido dentro de un tubo capilar será:

$$z_0 = \frac{2\sigma_{LV}}{\Delta \rho g r_0} \quad (2.17)$$

Esta relación es conocida como ley de Jurin. Si el radio del tubo es suficientemente pequeño ($l_0 \gg R$) entonces la forma del menisco es casi esférica y el radio de curvatura de la base del menisco se puede poner en función del radio del tubo de la forma:

$$r_0 = \frac{R}{\cos \theta}$$

de modo que la ley de Jurin queda:

$$z_0 = \frac{2\sigma_{LV} \cos \theta}{\Delta \rho g R} \quad (2.18)$$

Haciendo uso de los conceptos de mojabilidad y longitud de capilaridad esta ecuación puede expresarse de la forma:

$$z_0 = \frac{2l_0^2 \mu}{R} \quad (2.19)$$

Si la mojabilidad de la superficie del tubo capilar es desfavorable ($\mu < 0$) en lugar de un ascenso encontraremos un descenso capilar y el menisco tendrá forma convexa.

2.5.2 Meniscos

De manera similar que en el interior de un tubo capilar, en el exterior de un cilindro también se forman meniscos. Estos meniscos se caracterizan por su simetría axial.

Presentan un ascenso junto a la superficie que mojan y su altura cae a medida que nos alejamos alcanzando la altura del ras de la superficie idealmente a una distancia infinita.

Consideremos un cilindro de radio R y describamos la superficie en coordenadas cilíndricas (de modo similar a como describíamos la superficie de una gota):

$$\mathbf{r}_{\Sigma}(\rho, \varphi) = (\rho \cos \varphi, \rho \sin \varphi, z(\rho)) \quad (2.20)$$

la ecuación de Young–Laplace tendrá la forma:

$$\frac{z'(\rho)}{\rho \sqrt{1 + z'(\rho)^2}} + \frac{z''(\rho)}{(1 + z'(\rho)^2)^{3/2}} = \frac{2}{r_0} + \frac{z(\rho)}{l_0^2} \quad (2.21)$$

Si introducimos la siguiente variable:

$$(1) \quad \cot \theta = z'(\rho)$$

podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$\frac{\cos \theta(\rho)}{\rho} - \theta'(\rho) \sin \theta(\rho) = \frac{2}{r_0} + \frac{z(\rho)}{l_0^2} \quad (2.22)$$

Si reescribimos esta ecuación haciendo uso de la variable:

$$(2) \quad x = \rho - R$$

que representa la distancia de un punto de la superficie del menisco a la superficie cilíndrica. Y tomamos el origen de alturas en el ras del líquido, podemos escribir la ecuación anterior como:

$$\theta'(x) \sin \theta(x) = \frac{\cos \theta(x)}{R + x} - \frac{z(x)}{l_0^2} \quad (2.23)$$

ya que el radio de curvatura del menisco a altura cero r_0 tiende a infinito.

Los valores extremos del menisco son:

$$z(x = 0) = h \quad ; \quad \theta(x = 0) = \theta$$

$$z(x \rightarrow \infty) = 0 \quad ; \quad \theta(x \rightarrow \infty) = \pi/2$$

donde h es la altura del menisco y θ es el ángulo de contacto del menisco con la superficie cilíndrica.

A partir de la integración de la ecuación (2.23) podemos determinar el volumen del líquido por encima del ras de manera general:

$$v = 2\pi R l_0^2 \cos \theta \quad (2.24)$$

Meniscos sobre una superficie plana

El menisco sobre una superficie plana corresponde al límite $R \gg l_0$. Por lo tanto la ecuación (2.23) se reduce a:

$$\theta'(x) \sin \theta(x) = -\frac{z(x)}{l_0^2} \quad (2.25)$$

Integrando esta ecuación obtenemos la siguiente relación para la altura:

$$z = \sqrt{2(1 - \sin \theta)} l_0 \quad (2.26)$$

Podemos observar que para el caso $\theta = 0$ la altura del menisco alcanza el valor $\sqrt{2} l_0$. Esta relación nos ofrece una interpretación de la longitud de capilaridad.

2.5.3 Balanza de Wilhelmy

Un cuerpo introducido en un fluido, experimenta una fuerza vertical y hacia arriba, proporcional al peso del fluido que está desalojando, es decir, una fuerza equivalente al peso que tendría un cuerpo de iguales dimensiones pero con la densidad del líquido. Esta conocida ley, la ley de Arquímedes, y la fuerza que ejercen los fluidos, el empuje no es la única fuerza presente debida a la presencia del líquido. Una fuerza procedente de la superficie del líquido, actúa sobre el cuerpo intentando sumergirlo o sacarlo a flote, según sea la mojabilidad de su superficie. Podemos describir esta fuerza como el peso del menisco que se forma en la zona del contacto.

De acuerdo con la interpretación de la ecuación de Young con tensiones superficiales, podemos describir esta fuerza neta, proporcional al perímetro de contacto, al coseno del ángulo de contacto (que representa la mojabilidad de la superficie) y a la tensión superficial del líquido:

$$F = p \sigma \cos \theta \quad (2.27)$$

donde p es el perímetro de contacto, σ la tensión superficial del líquido y θ el ángulo de contacto que caracteriza la mojabilidad de la superficie.

A partir de la determinación de esta fuerza se pueden obtener tanto la tensión superficial del líquido como el ángulo de contacto si previamente conocemos el valor de uno de ellos.

Medidas con la balanza de Wilhelmy

Si tomamos una lámina de un sólido suficientemente ancha para que su espesor sea despreciable y cuyas superficies sean planas y paralelas y la introducimos verticalmente en un líquido, ésta experimentará, además de su peso, un empuje proporcional al volumen sumergido y una fuerza de origen interfacial proporcional a la longitud de su perímetro de contacto (dos veces el ancho de la lámina). Si mediante una balanza de precisión, medimos la fuerza total que experimenta la lámina, podemos medir (sustrayendo las contribuciones del peso y el empuje) la fuerza debida a las tensiones interfaciales (Figura 2.6)

Para la determinación del ángulo de contacto, es necesario conocer previamente la tensión superficial del líquido. Para ello, comúnmente se utiliza una superficie con una gran alta mojabilidad, de modo que el ángulo de contacto sea cero y así determinar la tensión superficial del líquido

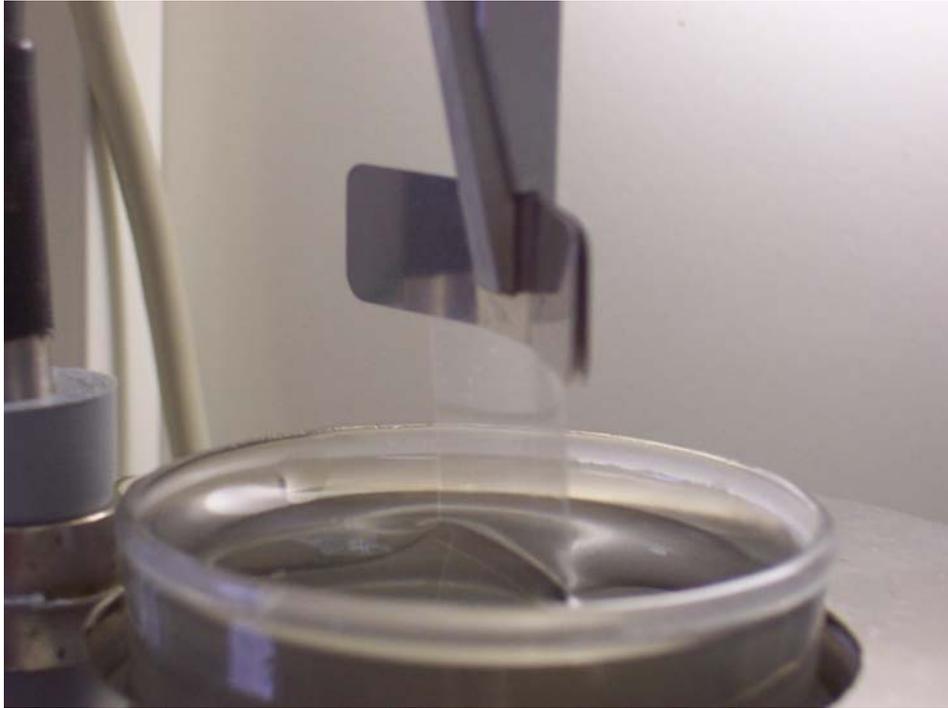


Figura 2.6: Determinación del ángulo de contacto mediante la balanza de Wilhelmy.

2.6 Descripción de superficies reales

Cuando describimos la superficie de un sólido con la ecuación de un plano o de un cilindro, estamos pasando por alto, las irregularidades o rugosidades que pueda tener esta superficie. Incluso aunque no seamos capaces de observar la rugosidad de una superficie, su microrrugosidad está a nuestro alcance gracias a la microscopía.

Del mismo modo, la homogeneidad de una superficie, es una idealización sobre su composición, a menudo, muchas superficies son una mezcla de distintos materiales distribuidos en determinadas proporciones que cubren la superficie a modo de textura.

Aunque estas características de las superficies, permanezcan ocultas a nivel macroscópico, sí tienen influencia en el mojado de superficies. Los líquidos al mojar la superficie atenderán a estas características microscópicas, ofreciéndonos un valor macroscópico u observable que debemos saber interpretar.

Si ni la rugosidad de la superficie ni su heterogeneidad es significativa (superficies casi-ideales) entonces la mojabilidad observable de la superficie coincidirá con la mojabilidad microscópica (al nivel de las rugosidades o heterogeneidades) y la ecuación de Young tendrá validez experimental.

2.6.1 Ángulo de contacto observable

El ángulo de contacto que exhibe un sistema (una gota o un menisco) es una magnitud relativa. Entender esta característica del ángulo de contacto es muy importante para poder comprender los fenómenos relativos al mojado de superficies sin caer en la ambigüedad y confusión que acarrea utilizar estos términos.

El ángulo de contacto depende así, de la forma, así su valor dependerá de cuánto seamos capaces de resolver las irregularidades presentes en las interfaces.

Si bien el ángulo de contacto geométrico θ está perfectamente definido por las características energéticas de las interfaces. El ángulo de contacto observable ϕ que caracteriza además el sistema, dependerá de las características de la superficie del sólido que mencionamos en la sección anterior.

Nótese que aunque el ángulo de contacto geométrico..., la mojabilidad aparente de una superficie, quizá de mayor interés que su mojabilidad intrínseca o microscópica es la que determina la extensión del líquido sobre la superficie, es a la que tenemos más fácil acceso experimental y aquella que caracteriza las propiedades del sistema globalmente.

Análogamente a la ecuación que liga el ángulo de contacto geométrico con la mojabilidad intrínseca a las superficies:

$$\cos \theta = \mu \quad (2.28)$$

podemos obtener una ecuación que relacione el ángulo de contacto observable con la mojabilidad observable de la forma:

$$\cos \phi = \mu_{obs} \quad (2.29)$$

nos referiremos a esta ecuación como ecuación para los ángulos observables.

2.6.2 Interpretación observable de la ecuación de Young

Si la superficie de un sólido es suficientemente ideal, de modo que su rugosidad y heterogeneidad puede ser despreciadas, el ángulo de contacto observable ϕ coincidirá con el propuesto por Young de acuerdo con la ecuación:

$$\cos \phi = \frac{-(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})}{\sigma_{LV}} \quad (2.30)$$

Desde un punto de vista experimental, podemos decir que esta ecuación es válida para aquellas superficies que presentan una rugosidad o heterogeneidad moderada. Esta ecuación puede denominarse la interpretación observable de la ecuación de Young.

Esta ecuación de Young para ángulos observables, puede describirse de manera similar a (2.5) como consecuencia de la mojabilidad observable de la superficie, que para superficies suficientemente ideales coincide con la mojabilidad intrínseca o microscópica:

$$\cos \phi = \mu_{obs} = \mu \quad (2.31)$$

2.6.3 Ecuación de Wenzel

Una superficie rugosa, posee más área a escala microscópica que a escala macroscópica. De modo que la contribución de la energía superficial del sólido a la energía total del sistema es mayor de la que imaginamos.

Este mismo razonamiento utilizó Wenzel en 1947 cuando planteó dicha modificación a la ecuación de Young para superficies rugosas.

Si denominamos factor de rugosidad al cociente entre el área real de la superficie y su área aparente, entonces la reducción de energía superficial con el mojado se verá aparentemente afectada por dicho factor y la ecuación para los ángulos observables tendrá la forma:

$$\cos \phi = \frac{-r_W (\sigma_{SL} - \sigma_{SV})}{\sigma_{LV}} \quad (2.32)$$

donde el factor de rugosidad r_W , también conocido como factor de Wenzel, viene dado por el cociente:

$$r_W = \frac{A_{real}}{A_{aparente}} \quad (2.33)$$

Esta ecuación es conocida como ecuación de Wenzel, y a menudo se presenta como una corrección de la ecuación de Young (concretamente su interpretación observable) para superficies rugosas.

Esta ecuación es un caso particular de la ecuación para ángulos observables, donde la mojabilidad observable viene determinada por el factor de rugosidad r_W de la forma:

$$\cos \phi = \mu_{obs} = r_W \mu \quad (2.34)$$

A menudo se representa esta ecuación en función del ángulo de contacto intrínseco de la forma:

$$\cos \phi = r_W \cos \theta_i \quad (2.35)$$

2.6.4 Ecuación de Cassie

Del mismo modo que Wenzel, poco después Cassie planteó la posibilidad de que una superficie fuese una composición de dos materiales cada uno con una mojabilidad distinta. De modo que el ángulo de contacto observable, responderá al promedio ponderado de las mojabilidades características de la superficie:

Si consideramos una superficie formada por dos materiales A y B , cuyas mojabilidades son μ_A y μ_B y se encuentran distribuidos de forma proporción, el coseno del ángulo de contacto observable vendrá dado por:

$$\cos \phi = \chi_A \mu_A + \chi_B \mu_B \quad (2.36)$$

donde las fracciones correspondientes a cada material suman la unidad:

$$\chi_A + \chi_B = 1 \quad (2.37)$$

En función de las densidades de energía superficial características de la superficie podemos escribir:

$$\cos \phi = \chi_A \frac{-(\sigma_{AL} - \sigma_{AV})}{\sigma_{LV}} + \chi_B \frac{-(\sigma_{BL} - \sigma_{BV})}{\sigma_{LV}} \quad (2.38)$$

donde se ha indicado las tensiones interfaciales σ_{ij} correspondientes al sólido, según los materiales A y B .

En general, si la superficie está compuesta por un número indeterminado de materiales, o aún más, la heterogeneidad de la superficie, varía de acuerdo a una distribución cualquiera, el ángulo de contacto observable, responderá a la mojabilidad observable, que en este caso vendrá dada por el promedio ponderado de la mojabilidad a lo largo de la superficie.

$$\cos \phi = \mu_{obs} = \langle \mu \rangle \quad (2.39)$$

Este promedio será una suma:

$$\cos \phi = \mu_{obs} = \langle \mu \rangle = \sum_i \chi_i \mu_i \quad (2.40)$$

o una integral:

$$\cos \phi = \mu_{obs} = \langle \mu \rangle = \int_S \mu dA \quad (2.41)$$

2.6.5 Ecuación de Cassie–Baxter

Si la superficie combina rugosidad y heterogeneidad, la mojabilidad observable será un promedio adecuado de las mojabilidades microscópicas alteradas por su propia rugosidad.

$$\cos \phi = \mu_{obs} = \langle r_W \mu \rangle \quad (2.42)$$

Hay un caso de especial interés que presenta este doble comportamiento sin que la superficie presente heterogeneidad química.

Se trata de superficies altamente rugosas cuyo mojado está desfavorecido. En estos casos, la formación de burbujas de aire en la interfaz sólido-líquido es posible, dando lugar a una pseudo-heterogeneidad, donde la rugosidad desaparece.

Consideremos la superficie homogénea y rugosa caracterizada por su mojabilidad μ y su rugosidad r_W , si representamos por A la fracción de superficie que es mojada totalmente y por B la fracción de superficie cubierta por burbujas, las mojabilidades observables correspondientes a cada parte (μ_A y μ_B), de acuerdo a la ecuación anterior (2.42), serán:

$$\mu_A = r_A \mu \quad (2.43)$$

$$\mu_B = \frac{-[(\sigma_{LV} + r_B \sigma_{SV}) - r_B \sigma_{SV}]}{\sigma_{LV}} = -1 \quad (2.44)$$

y el promedio de la mojabilidad dará lugar a la siguiente ecuación para el ángulo de contacto observable sobre superficies con mojabilidad desfavorable y altamente rugosas:

$$\cos \phi = \chi_A r_A \mu - \chi_B \quad (2.45)$$

$$\chi_A + \chi_B = 1 \quad (2.46)$$

Nótese que el factor de rugosidad r_A que afecta a la ecuación anterior, es aquel correspondiente sólo a la parte A . Mientras que el factor de rugosidad de la superficie será:

$$r_W = \chi_A r_A + \chi_B r_B$$

Nótese que esta ecuación especifica dos tipos de regímenes de mojada para superficies rugosas con mojabilidad desfavorable. Un régimen homogéneo descrito por la ecuación de Wenzel y un régimen heterogéneo descrito por la ecuación anterior.

Un régimen prevalecerá sobre el otro siempre que no aparezcan burbujas en la superficie de contacto. La aparición de burbujas será favorable cuando cierta región de la superficie verifique:

$$r_B \mu < -1 \quad (2.47)$$

y por tanto, energéticamente sea más favorable la formación de dos interfaces (sólidoB-vapor, vapor-líquido) que la interfaz sólidoB-líquido.

2.7 Tensión de línea

La circunstancia más singular de la densidad de energía asociada a las superficies, es la dependencia de las características y propiedades de un sistema con su tamaño. Sin embargo la mojabilidad de las superficies, o más comúnmente el ángulo de contacto, no se ve afectada por esta dependencia. La mojabilidad de una superficie se debe a una relación adimensional entre las energías interfaciales involucradas en el sistema.

No obstante, se observa una dependencia del ángulo de contacto con las dimensiones del sistema, que pone en contradicho esta única dependencia de la mojabilidad de las superficies con las energías interfaciales involucradas.

Como consecuencia de este hecho se determina y atribuye, una contribución energética propia a las líneas presentes en el sistema, entendidas éstas como regiones situadas entre tres medios, o intersección de tres interfaces. Esta densidad de energía por unidad de longitud se conoce como energía de línea o tensión de línea. El origen, el valor y el significado de esta tensión de línea es aún hoy objeto de numerosas controversias.

Debido a su importancia en el estudio de los sistemas reales, es objeto de numerosos estudios en su mayoría experimentales que tratan de determinar su valor y concretar su significado.

Aún más, la naturaleza intrínseca de esta densidad de energía por unidad de longitud, queda en entredicho, cuando se exponen soluciones simplificadas que atribuyen esta realidad a la consecuencia de características obviadas en la descripción de los sistemas.

2.7.1 Ecuación de Young generalizada

Ya sea el valor de la tensión de línea, una propiedad intrínseca de las líneas de tres fases o consecuencia de otras consideraciones, o incluso una suma de ambas, su presencia y el valor observable de esta magnitud es una evidencia indiscutible.

Si ampliamos las características de nuestro sistema y lo describimos como atribuyendo densidades de energía tanto a las interfaces como las líneas de intersección entre ellas, obtenemos la siguiente ecuación para el ángulo de contacto:

$$\cos \theta = -\frac{\sigma_{SL} - \sigma_{SV}}{\sigma_{LV}} - \frac{\sigma_{SLV}}{\sigma_{LV}} \kappa_g \quad (2.48)$$

donde σ_{ij} representan las tres tensiones interfaciales, σ_{SLV} la tensión de línea y κ_g la curvatura geodésica de la línea de contacto.

Esta ecuación (2.48) es conocida como ecuación de Young generalizada. Podemos expresar esta ecuación para los ángulos observables de la forma:

$$\cos \phi = \mu_{obs} - \frac{\sigma_{SLV}}{\sigma_{LV}} \kappa_g \quad (2.49)$$

y considerando a σ_{SLV} el valor observable de la tensión de línea.

Índice del Capítulo

3	Histéresis del ángulo de contacto.....	45
3.1	Introducción.....	45
3.2	Ángulos de avance y retroceso.....	45
3.2.1	Ángulo de contacto de equilibrio.....	46
3.2.2	Ciclos de histéresis.....	46
3.3	Análisis de la histéresis del ángulo de contacto.....	47
3.3.1	Modelo de Possart y Kamusewitz para la histéresis.....	47
3.4	Estudio experimental.....	48
3.4.1	Materiales y métodos.....	49
3.4.2	Modificación de la rugosidad de las superficies.....	50
3.4.3	Rugosidad de las superficies.....	51
3.4.4	Tensión superficial de los líquidos.....	56
3.4.5	Mojabilidad de las superficies mediante goniometría clásica.....	56
3.4.6	Mojabilidad de las superficies mediante la balanza de Wilhelmy.....	57
3.4.7	Histéresis y rugosidad.....	59

3 Histéresis del ángulo de contacto

3.1 Introducción

El ángulo que exhibe un líquido al mojar una superficie, el ángulo de contacto, es una medida de la mojabilidad de dicha superficie. Sin embargo, más allá de la precisión de los instrumentos que usamos para medir este ángulo, encontramos sobre la mayor parte de las superficies de los sólidos una variedad de ángulos de contacto que ponen incertidumbre en la determinación de la mojabilidad de dichas superficies. Esta aparente falta de reproducibilidad en la medida del ángulo de contacto, manifiesta una complejidad en las superficies que no puede ser explicada en términos de su descripción aparente.

El ángulo de contacto en los distintos estados de un sistema formado por un líquido mojando una superficie varía según se haya alcanzado ese estado. La dependencia del ángulo de contacto observable con los estados previos del sistema es conocida como histéresis del ángulo de contacto⁸.

Se apunta a la heterogeneidad química y rugosidad microscópicas de la superficie como causantes del fenómeno de histéresis del ángulo de contacto observable. Sin embargo, la descripción detallada de las características microscópicas de la superficie y su influencia en la histéresis del ángulo de contacto no están suficiente desarrolladas, y aún hoy son tema de investigación.

En este capítulo describiremos los fenómenos de histéresis desde un punto de vista fenomenológico sin atender directamente a sus causas, y relacionándolo con algunos parámetros característicos de la superficie.

3.2 Ángulos de avance y retroceso

La histéresis del ángulo de contacto manifiesta la dependencia del ángulo de contacto con el modo en el que ese estado ha sido alcanzado. Esta naturaleza de la histéresis del ángulo de contacto se manifiesta claramente cuando la línea de contacto ha avanzado (desde zonas que ahora están mojadas) o retrocedido (desde zonas que ahora están secas) hasta llegar a su posición actual.

Los ángulos de contacto que se encuentran mediante una y otra forma se denominan ángulo de avance ϕ_A y ángulo de retroceso ϕ_R respectivamente.

La histéresis del ángulo de contacto se manifiesta como una cierta resistencia al movimiento de la línea de contacto, es decir, una resistencia a modificar la extensión de la superficie de contacto. Así pues en el avance el ángulo de contacto es mayor de lo esperado, pues la extensión del líquido sobre la superficie es menor de la que correspondería. Al contrario en el retroceso, la inmovilidad de la línea de contacto

⁸ Término procedente del griego “ὕστέρησις” que significa “retraso”.

permite alcanzar estados más extendidos de lo correspondiente encontrando con ello ángulos menores de lo esperado.

3.2.1 Ángulo de contacto de equilibrio

Estos múltiples estados que puede alcanzar el sistema, se consideran estados metaestables, que representan mínimos locales en la energía. Mientras que sigue existiendo un mínimo absoluto en la energía que corresponde con el ángulo de contacto que verificaría la ecuación de Young o sus modificaciones (véase Sección 2.1), es decir, aquel ángulo hipotético que encontraríamos en ausencia de histéresis. Este ángulo de contacto, llamado habitualmente ángulo de equilibrio ϕ_E toma un valor intermedio entre los ángulos de avance y retroceso.

$$\phi_R \leq \phi_E \leq \phi_A \quad (3.1)$$

En ocasiones se ha considerado al ángulo de equilibrio el valor medio de los otros, y aunque en algunos casos especiales, esta relación parece tener su justificación geométrica:

$$2\phi_E = \phi_A + \phi_R$$

Cuando se describen los ángulos de avance y retroceso como fruto de una resistencia al movimiento del ángulo de contacto, una cierta energía es necesaria para vencer esa resistencia, de manera que:

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \phi_A + f \quad (3.2)$$

$$\sigma_{SV} + f = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \phi_R \quad (3.3)$$

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \phi_E \quad (3.4)$$

Esta fuerza de fricción f fue propuesta ya por Adam y Jesoph (1925) y rescatada por Good (1952). Considerando la misma para el avance y el retroceso encontramos la siguiente relación:

$$2 \cos \phi_E = \cos \phi_A + \cos \phi_R \quad (3.5)$$

3.2.2 Ciclos de histéresis

A menudo los ángulos de avance y retroceso presentan una gran reproducibilidad de manera que el intervalo de ángulos de contacto sustituye al valor único del ángulo de contacto en la descripción de la mojabilidad de la superficie. La diferencia entre estos valores máximo y mínimo del ángulo de contacto sobre una superficie se conoce también con el nombre de histéresis del ángulo de contacto $\Delta\phi$. De este modo cuantificamos la envergadura del fenómeno por esta diferencia de ángulos (tamaño del intervalo), cuando los ángulos de avance y retroceso son iguales, decimos de acuerdo a la definición anterior, que la histéresis es cero o que no hay histéresis del ángulo de contacto.

Para la medida de estos ángulos de avance y retroceso se realizan ciclos de histéresis. Los ciclos de histéresis con gotas sésiles (de manera análoga ocurre con las burbujas cautivas) se realizan inyectando volumen a la gota (avance) y succionando

posteriormente ese volumen (retroceso). Para la realización de los ciclos con la balanza de Wilhelmy la lámina cuya mojabilidad pretende ser determinada, se introduce y extrae verticalmente del líquido obteniendo así los ángulos de avance y de retroceso.

3.3 Análisis de la histéresis del ángulo de contacto

La histéresis del ángulo de contacto se presenta como un fenómeno difícil de evitar en el estudio de los sistemas reales. Por ello, el análisis de la histéresis resulta una herramienta imprescindible en la comprensión y el estudio del mojado de estas superficies. Principalmente se apunta a la heterogeneidad química y a la rugosidad características de estas superficies como causantes de esta indeterminación del ángulo de contacto observable.

Para hacer un estudio de la histéresis en función de la heterogeneidad de las superficies, debemos poder variar la proporción entre los materiales componentes que producen dicha heterogeneidad, y así determinar la influencia de cada uno.

Por otro lado para hacer un estudio de la histéresis en función de la rugosidad de las superficies no debemos variar la composición de la superficie (y con ello su mojabilidad intrínseca) sino sólo su morfología. Esto hace a este análisis de especial interés, ya que nos permite determinar la mojabilidad intrínseca de la superficie en el límite en el que hay ausencia de histéresis.

De acuerdo con los argumentos de Wenzel (véase 2.6.3), el ángulo de contacto de equilibrio ϕ_E , debe variar con la rugosidad de la superficie de acuerdo a la siguiente relación:

$$\cos \phi_E = r_W \cos \phi_0 \quad (3.6)$$

donde ϕ_E es el ángulo de equilibrio sobre una superficie caracterizada por el factor de rugosidad r_W y el ángulo de contacto en ausencia de rugosidad ϕ_0 . Como veremos, al igual que el ángulo de contacto ϕ_E , la histéresis se ve influenciada por la rugosidad, siendo, habitualmente mayor cuanto mayor sea ésta.

3.3.1 Modelo de Possart y Kamusewitz para la histéresis

Experimentalmente se observa, que a medida que hacemos más rugosa la superficie de un determinado material, mayor es la histéresis que presenta el ángulo de contacto sobre ella. Idealmente en ausencia de rugosidad no deberíamos encontrar histéresis, y el ángulo de contacto, sería una medida adecuada de la mojabilidad de dicha superficie.

Sin embargo, esta posibilidad no es accesible experimentalmente. Para evitar esta imposibilidad y obtener el ángulo de contacto en ausencia de histéresis, Possart y Kamusewitz proponen el siguiente modelo:

Si representamos los ángulos de avance y retroceso frente a la histéresis (su diferencia) podemos observar que la tendencia de estos ángulos parece seguir la forma de una recta. Así pues podemos plantear la siguiente dependencia:

$$\phi_A = \phi_0 + k_A \Delta\phi$$

$$\phi_R = \phi_0 - k_R \Delta\phi$$

De acuerdo a la relación:

$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_R$$

sabemos que las pendientes han de estar relacionadas de la forma:

$$k_A + k_R = 1$$

Mediante un ajuste lineal de los ángulos de avance ϕ_A y retroceso ϕ_R frente a la histéresis $\Delta\phi$ podemos extrapolar el valor del ángulo de contacto observable en ausencia de histéresis ϕ_0 .

Esta dependencia lineal no está justificada teóricamente, ya que la dependencia de la histéresis con la rugosidad no es conocida. Sin embargo esta relación lineal, como veremos más adelante conlleva una relación entre la histéresis y el factor de rugosidad.

Medida indirecta del factor de rugosidad

Además, este modelo permite encontrar un valor indirecto del coeficiente de rugosidad de la superficie, al comparar el valor de equilibrio que podemos obtener a partir de los ángulos de avance y retroceso con aquél en ausencia de histéresis (presumiblemente en ausencia de rugosidad y que corresponde al valor 1 del factor de Wenzel).

Si tomamos, de acuerdo a Good, como valor de equilibrio el promedio de los cosenos de los ángulos:

$$2 \cos \phi_E = \cos \phi_A + \cos \phi_R$$

el factor de rugosidad vendrá dado por:

$$r_W = \frac{\cos \phi_E}{\cos \phi_0} = \frac{\cos \phi_A + \cos \phi_R}{2 \cos \phi_0}$$

esto nos permite comparar este valor indirecto y efectivo con aquel que podemos obtener a partir de medidas directas de la rugosidad de las superficies.

Nótese que esta relación presupone otra entre el factor de rugosidad y la histéresis del ángulo de contacto:

$$r_W = \frac{\cos(\Delta\phi/2) \cos[\phi_0 + (k_A - 1/2)\Delta\phi]}{\cos \phi_0} \quad (3.7)$$

3.4 Estudio experimental

Un estudio experimental exhaustivo de sistemas reales nos permite no sólo contrastar los modelos y ecuaciones que describen los fenómenos de mojado, sino que además nos ayuda a comprender las dificultades que encuentra el científico experimental para comprender y modelar los fenómenos de mojado de interés tecnológico.

Estas dificultades tienen lugar, en muchas ocasiones, debido a la verdadera complejidad que presentan los sistemas reales, en los que a la dificultad propia de los fenómenos de

mojado en sistemas complejos se añade una multitud de factores ajenos al formalismo habitual y que pueden tener un aspecto casuístico por su carácter particular.

En esta sección, como en otras de carácter experimental, analizaremos las características del mojado de sistemas reales deteniéndonos en sus aspectos más interesantes: desde su carácter modelable hasta las dificultades más inevitables que encuentra el investigador experimental.

3.4.1 Materiales y métodos

El estudio experimental que presentamos a continuación fue realizado en instituto de investigación GKSS de Teltow (en Brandemburgo, Alemania) en las proximidades de Berlín, en los meses de abril a julio de 2005.

El material de interés tecnológico cuyas peculiaridades fueron objeto de estudio fue el Tecoflex. Concretamente las variedades Tecoflex EG 60D, Tecoflex EG 72D y Tecoflex EG 100D.

Para su estudio dispusimos de superficies de este material en dos formatos diferentes: la primera en forma de capas de polímero recubriendo obleas de silicio y la segunda en forma de láminas delgadas (de alrededor de un milímetro de espesor) y flexibles de este material. El estudio de la mojabilidad del Tecoflex fue analizada con dos líquidos separadamente: agua y etilenglicol.

Para la determinación del ángulo de contacto se utilizaron dos técnicas: una de medida directa: goniometría clásica y la otra de medida indirecta: la utilización de la balanza de Wilhelmy para la determinación de ángulos de contacto.

Para la modificación de la rugosidad de las superficies, las láminas de Tecoflex fueron tratadas termomecánicamente mediante el uso de una prensa hidráulica y dos láminas metálicas usadas a modo de molde, una lámina lisa y delgada de cobre, la otra una red metálica formando un tejido muy entrelazado (a modo de tamiz muy fino). La rugosidad de estas superficies se analizó mediante un perfilómetro de luz blanca.

Objetivo			
Estudio de la dependencia de la histéresis del ángulo de contacto con la rugosidad de las superficies			
Materiales			
<i>Materiales de las superficies</i>	Tecoflex EG 60D	Tecoflex EG 72D	Tecoflex EG 100D
<i>Formatos de las superficies</i>	Capa de polímero sobre oblea de silicio		Lámina delgada de polímero
<i>Materiales para la modificación de la rugosidad</i>	Lámina delgada de cobre		Malla metálica
<i>Líquidos</i>	Agua		Etilenglicol

Métodos		
<i>Modificación de la rugosidad de las superficies</i>	Prensado termomecánico de las láminas de polímero	
<i>Medida de la rugosidad de las superficies</i>	Perfilometría de luz blanca	
<i>Medida de la tensión superficial de los líquidos</i>	Balanza de Wilhelmy para la medida de la tensión superficial	
<i>Medida del ángulo de contacto</i>	Goniometría clásica sobre gotas y burbujas	Balanza de Wilhelmy para la medida de ángulos de contacto

Tabla 3.1: Objetivo, materiales y métodos utilizados en el estudio experimental.⁹

3.4.2 Modificación de la rugosidad de las superficies

Disponíamos de dos formatos distintos de las superficies del material polimérico de estudio, Tecoflex. La más lisa de ellas eran delgadas capas de polímero recubriendo una oblea de silicio. El mayor inconveniente de estas superficies era que eran inadecuadas para su uso en la balanza de Wilhelmy, ya que sólo una de las caras de estas obleas estaba recubierta. Las otras superficies eran delgadas láminas de polímero de alrededor de un milímetro de espesor con aspecto plástico y flexible. Estas superficies menos lisas que las capas de polímero, aún presentaban una rugosidad débil.

Para conseguir superficies más rugosas del mismo material, alteramos la rugosidad de las láminas plásticas mediante la impresión o grabado de otras superficies. Para ello disponíamos de una prensa hidráulica que nos permitía hacer esto bajo valores controlados de presión y temperatura.

Dos materiales resultaron adecuados para su uso como moldes: unas láminas delgadas de cobre y una rejilla/red metálica trenzada a partir de delgados hilos metálicos formando una malla (Figura 3.1).

Dos dificultades surgieron en torno a la modificación de la rugosidad de las superficies, que nos llevó a centrar nuestro estudio en la variedad 72D.

La primera se debía a la menor rigidez de las superficies de Tecoflex EG 100D, ya que tras el imprimado con las mallas metálicas era inaplicable separarlas de esta sin deformarla y que perdiese su aspecto plano

⁹ Es conveniente indicar que no todas las combinaciones de materiales, modificaciones, líquidos y técnicas fueron realizadas, debido al tiempo necesario para llevarlas a cabo y a la limitación de algunas combinaciones. En este trabajo prestaremos especial atención a aquellos resultados de especial interés.

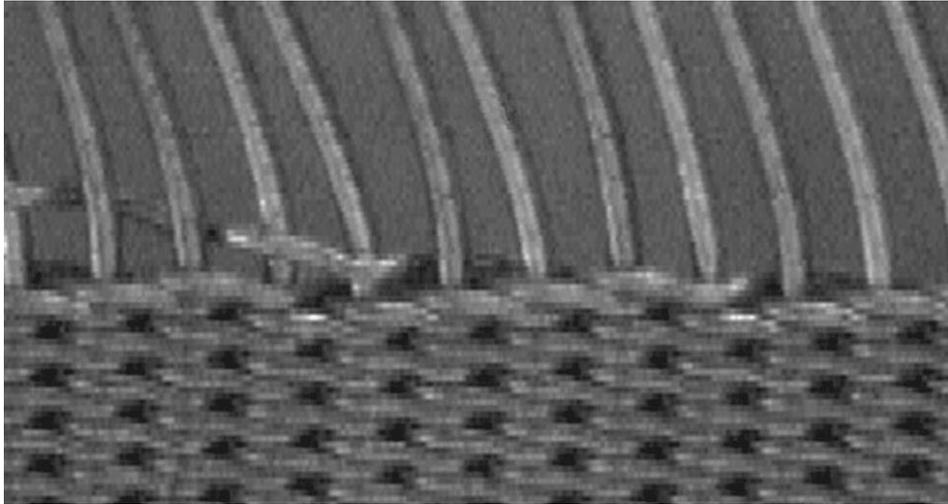


Figura 3.1: Red metálica utilizada para modificar la rugosidad.

.La segunda se debía a que la modificación realizada no era permanente y el paso del tiempo, debilitaba la rugosidad de las mismas. Esto se puso de manifiesto mayormente en las superficies de Tecoflex EG 60D, que en el paso de una semana, perdieron su aspecto rugoso.

Esta desaparición de la rugosidad se podía acelerar con el aumento de la temperatura, en la Figura 3.2 podemos observar el efecto de aplicar aire caliente sobre las superficies.

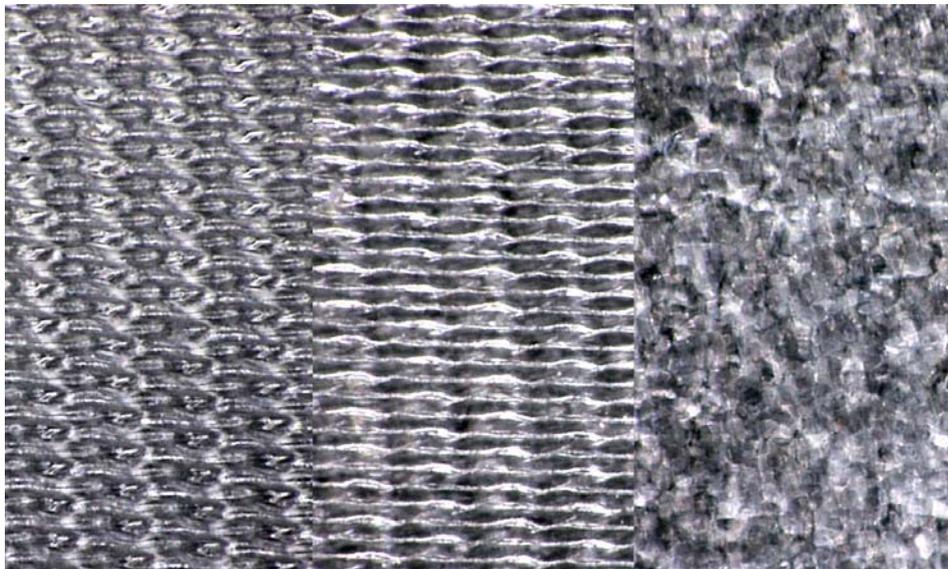


Figura 3.2: Desaparición progresiva de la rugosidad generada. La desaparición se podía acelerar con un aumento de la temperatura.

3.4.3 Rugosidad de las superficies

La rugosidad de las superficies fue analizada mediante perfilometría de luz blanca. La determinación de la rugosidad de una superficie es aún hoy tema de discusión, ya que al obtener su topología a determinada escala, pasamos por alto las rugosidades cuya resolución sea menor que la precisión de nuestro microscopio o mayor que al ancho de ventana.

La técnica utilizada posee otras limitaciones añadida a la discutida imparcialidad de la escala utilizada, común a todas las técnicas. Se trata de la ausencia de medida cuando las pendientes sobrepasaban un determinado valor. El reflejo de la luz no volvía al microscopio, con lo que la medida no se realizaba.

Topografías incompletas

En la Figura 3.3 podemos observar la topografía de una superficie de Tecoflex EG 72D modificada con la red metálica. Podemos observar la presencia de zonas negras que representan la ausencia de datos de altura obtenidos por el perfilómetro.

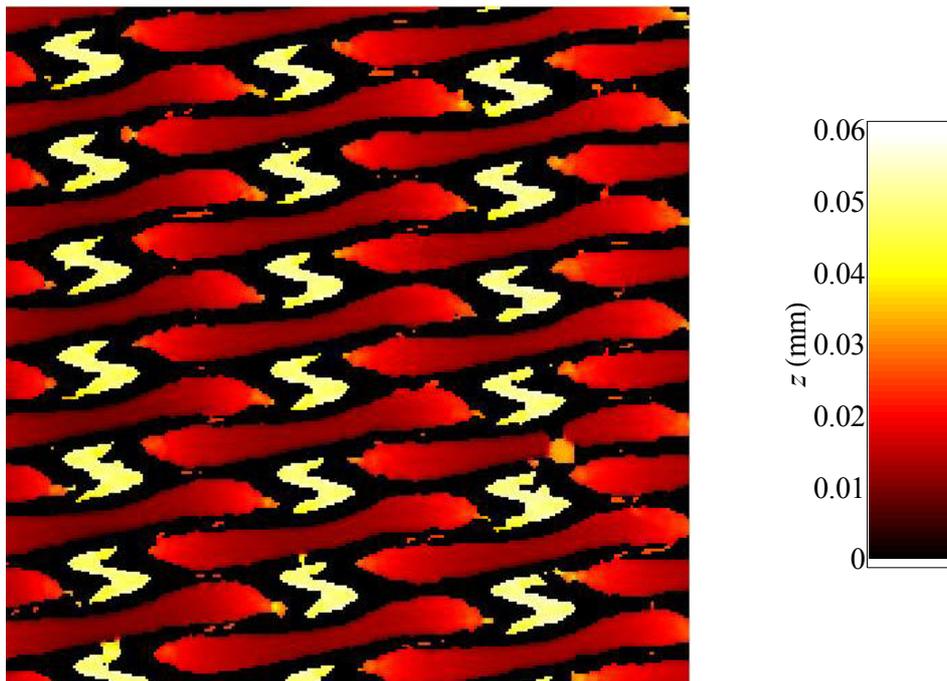


Figura 3.3: Topografía de una superficie de Tecoflex EG 72D cuya rugosidad ha sido modificada con la red metálica. Las zonas negras corresponden con aquellas zonas en las que no se obtuvo dato. El tamaño de la topografía es de $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$.

Esta ausencia de datos en distintas zonas, imposibilita la determinación del factor de rugosidad, lo que nos conduce a estudiar esta superficie en mayor profundidad.

Descripción de la red metálica

Para la mejor comprensión de las características que las superficies modificadas deberían tener, estudiamos la forma y características de la red metálica, para lo que utilizamos la siguiente descripción, basada en dos parámetros R y H (Figura 3.4):

$$y(x) = R \sin\left(\frac{\pi x}{2H}\right)$$

$$z(x) = \begin{cases} 2R & ; \text{int}[\text{mod}(x/H, 4)] = 0 \\ 2R \cos\{\pi \text{frac}[\text{mod}(x/H, 4)]\} & ; \text{int}[\text{mod}(x/H, 4)] = 1 \\ -2R & ; \text{int}[\text{mod}(x/H, 4)] = 2 \\ 2R \cos\{\pi \text{frac}[\text{mod}(x/H, 4)]\} & ; \text{int}[\text{mod}(x/H, 4)] = 3 \end{cases}$$

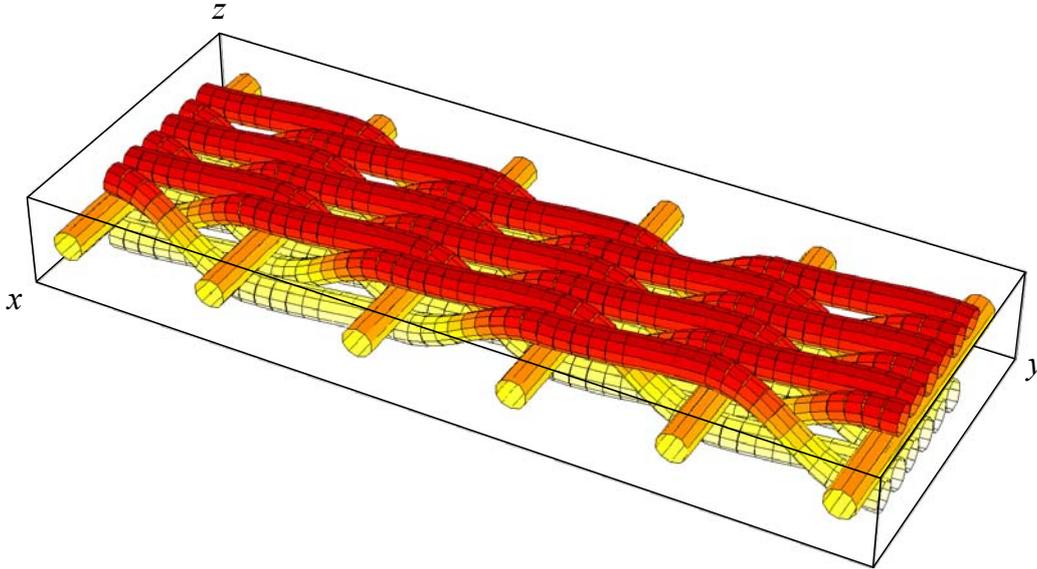


Figura 3.4: Descripción matemática de la red metálica.

Si utilizamos una escala de colores semejante a la de la profundidad de las topografías encontramos una imagen Figura 3.5 que recuerda a la topografía (Figura 3.3) y que nos permite comprender por qué encontramos esa ausencia de datos (zonas negras en la topografía).

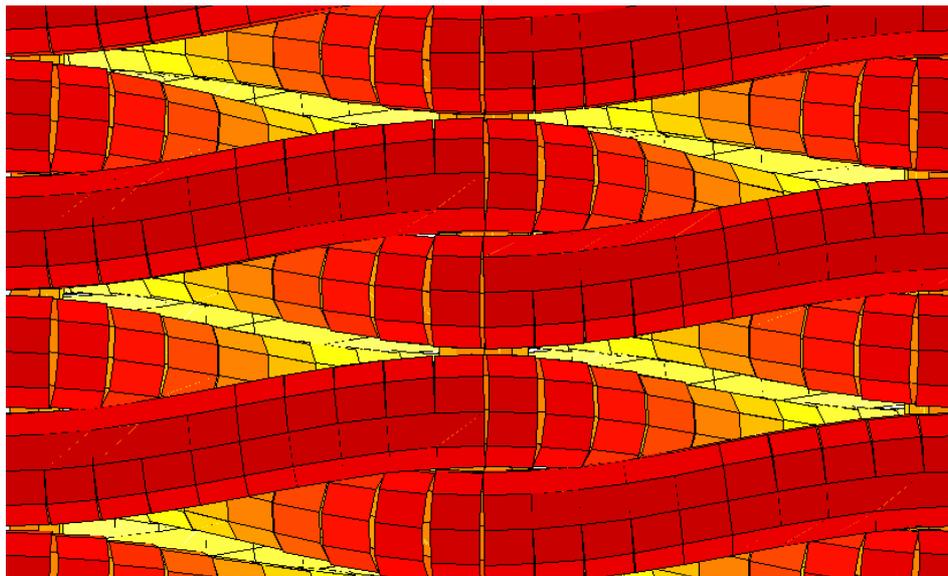


Figura 3.5: Imagen superior de la descripción de la red metálica utilizando una escala de colores semejante a la de las topografías.

Reconstrucción de las topografías incompletas

De acuerdo al análisis realizado de la red metálica utilizada para la generación de la rugosidad, identificamos las zonas en las que no obtenemos datos, como aquellas de mayor pendiente.

Para completar estas topografías, interpolamos los datos por perfiles en cuatro direcciones (horizontal, vertical, y las dos diagonales) y los promediamos, obteniendo la topografía reconstruida (Figura 3.6).

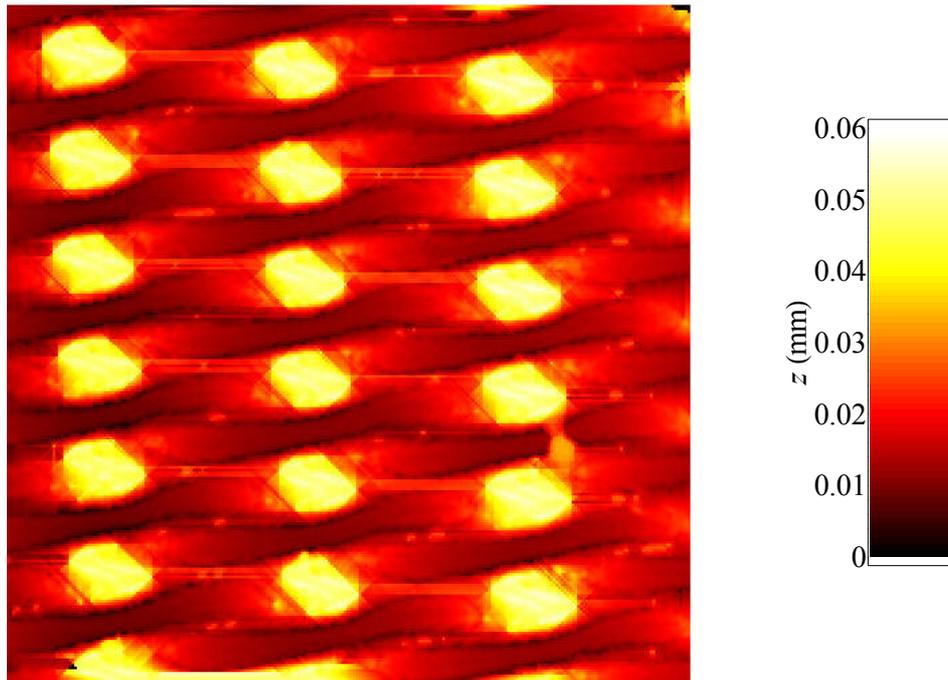


Figura 3.6: Imagen reconstruida de la topografía de una superficie de Tecoflex EG 72D cuya rugosidad ha sido modificada con la red metálica. El tamaño de la topografía es de $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$.

Como podemos ver en un perfil de la topografía (véase la Figura 3.7Figura 3.6) las regiones que no producen medida se tratan de las regiones de mayor pendiente.

Esta pérdida de datos no ocurría en superficies menos rugosas, como aquellas cuya rugosidad fue modificada mediante una lámina de cobre (Figura 3.8).

Determinación del factor de rugosidad

Para la determinación del factor de rugosidad, se integró la interpolación bidimensional de los puntos obtenidos con la topografía. Obteniéndose los siguientes valores promedio:

Superficie sin modificar	Superficie modificada con la red metálica	Superficie modificada con la lámina de cobre
1.01	1.58	1.17

Tabla 3.2: Factor de rugosidad promedio obtenido sobre las topografías de las superficies de diferente rugosidad.

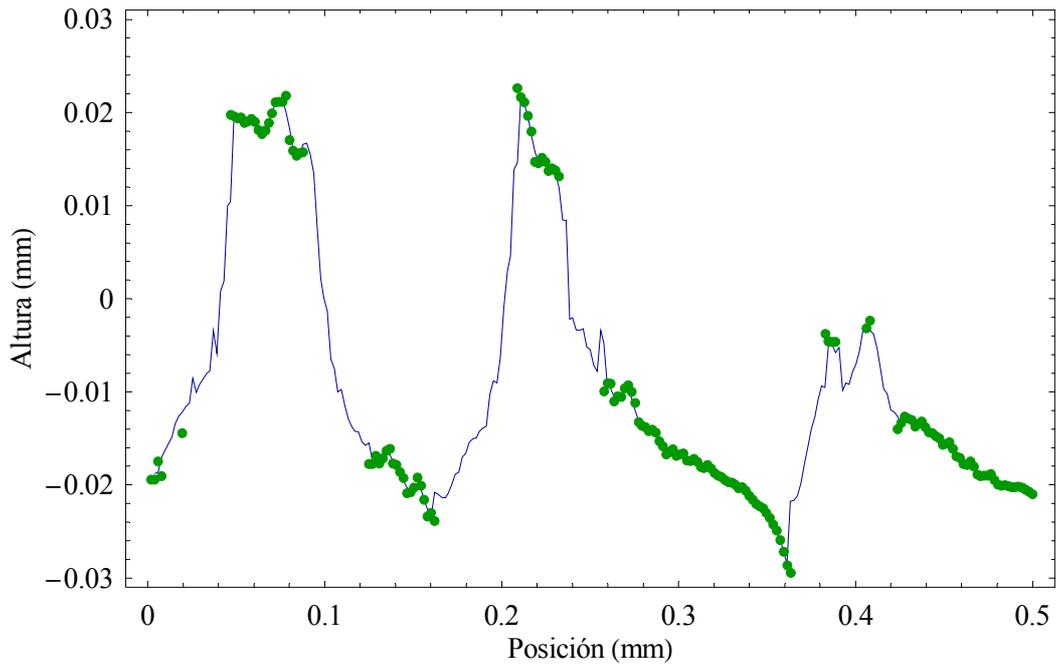


Figura 3.7: Un perfil de la topografía de una superficie de Tecoflex EG 72D modificada con la red metálica. Los puntos corresponden a la topografía original, mientras que las líneas corresponden a la topografía reconstruida.

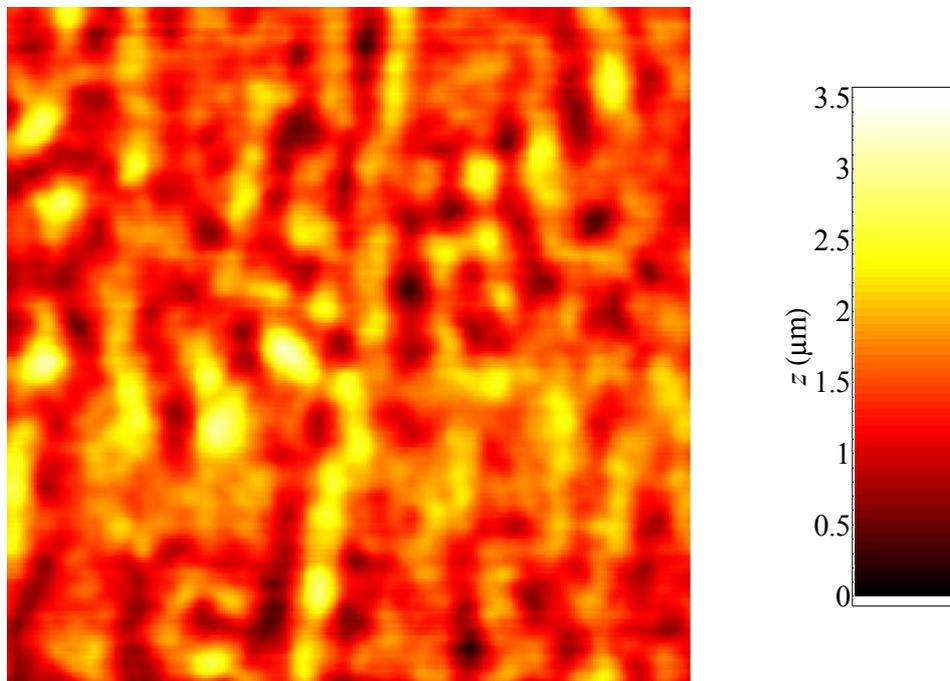


Figura 3.8: Topografía de una superficie de Tecoflex EG 72D cuya rugosidad ha sido modificada con una lámina de cobre. El tamaño de la topografía es de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$.

3.4.4 Tensión superficial de los líquidos

La medida de la tensión superficial de los líquidos utilizados fue realizada mediante el uso de la balanza de Wilhelmy.

Los datos obtenidos servían a la vez de comprobación de la no alteración del líquido tras el estudio del mojado, así como de valor de entrada necesario para la medida de ángulos de contacto con la balanza de Wilhelmy.

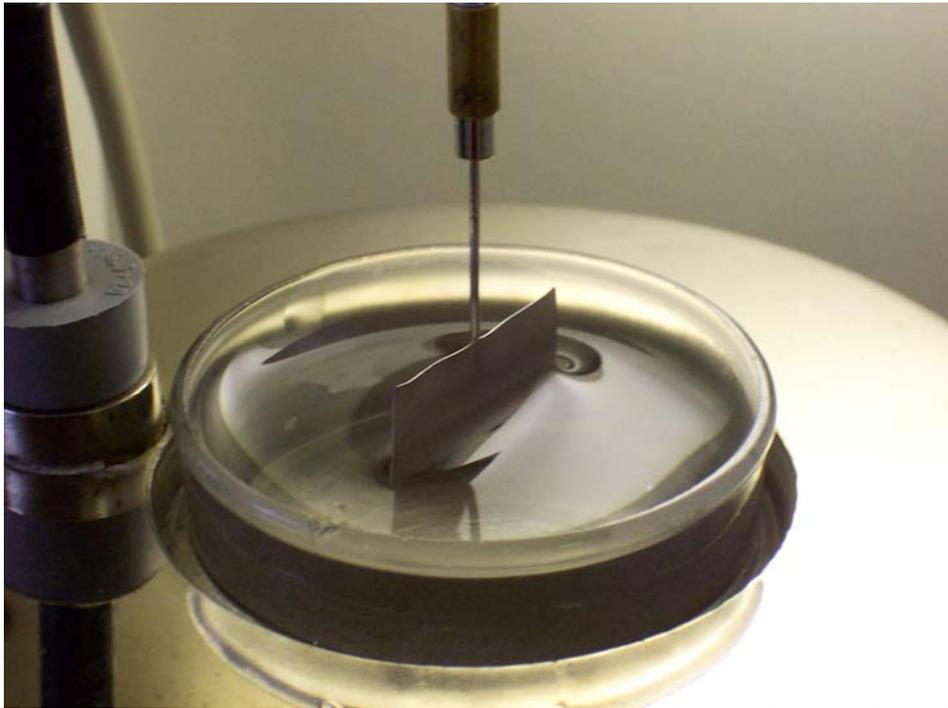


Figura 3.9: Tensiómetro utilizado para la medida de la tensión superficial de los líquidos utilizados.

3.4.5 Mojabilidad de las superficies mediante goniometría clásica

El estudio de la mojabilidad de las superficies fue realizado, en parte mediante el análisis de ciclos de histéresis con gotas sésiles y burbujas cautivas, en parte mediante el análisis de ciclos de histéresis con la balanza de Wilhelmy.

La medida de los ciclos de histéresis con gotas sésiles y burbujas cautivas se hacía deteniendo el proceso de inyección para la medida del ángulo de contacto. Esta medida se hacía cuando el sistema avanzaba (o retrocedía) de manera uniforme exhibiendo un ángulo constante.

Dependencia del ángulo de contacto con el tiempo

Un detalle interesante en las medidas de ángulo de contacto, era la relajación del sistema con el tiempo, que cuestionan en cierto modo la interpretación de los ángulos de avance y retroceso.

En la gráfica siguiente podemos observar la dependencia del ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie lisa de Tecoflex EG 60D.

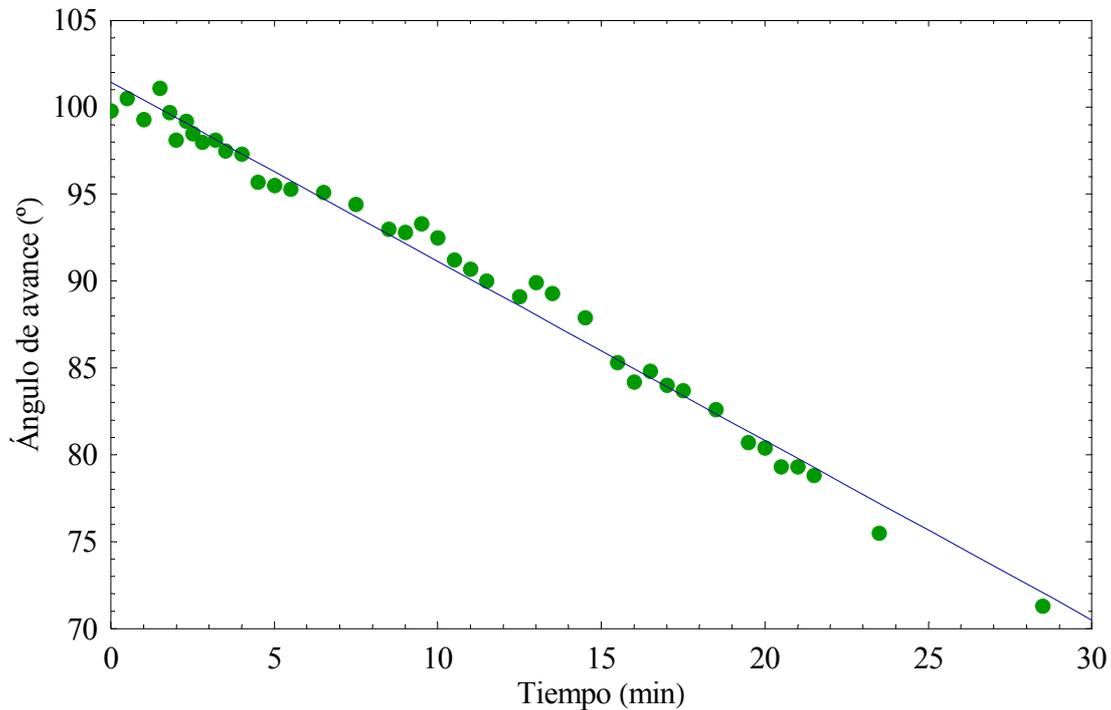


Figura 3.10: Dependencia temporal del ángulo de avance. La recta que mejor ajusta los puntos tiene la forma: $\phi_A(^{\circ}) = 101.45 - 1.03 t(\text{min})$.

La medida automatizada de los ángulos de avance y retroceso no da este tiempo de relajación al sistema y los ángulos de avance y retroceso se toman habitualmente cuando el sistema avanza (o retrocede) manteniendo un ángulo constante. En nuestro caso las medidas se tomaron inmediatamente después de detener el avance o retroceso.

Las superficies rugosas presentaban otra dificultad bastante común en sistemas complejos y a la que dedicaremos especial atención en el capítulo siguiente. Las gotas presentaban asimetría y distintos ángulos de contacto a lo largo de la forma más o menos alargada de las gotas sobre estas superficies.

3.4.6 Mojabilidad de las superficies mediante la balanza de Wilhelmy

La medida de los ciclos de histéresis fue realizada también con la balanza de Wilhelmy. Para ello se introducían de manera automática las muestras verticalmente en el líquido, obteniendo los ángulos de avance y posteriormente se extraían obteniendo los ángulos de retroceso, repitiendo este ciclo varias veces.

En la Figura 3.11 podemos observar un ejemplo típico de la fuerza obtenida con la balanza en función de la profundidad de inmersión de la muestra para una superficie de Tecoflex EG 72D cuya rugosidad ha sido modificada por una red metálica

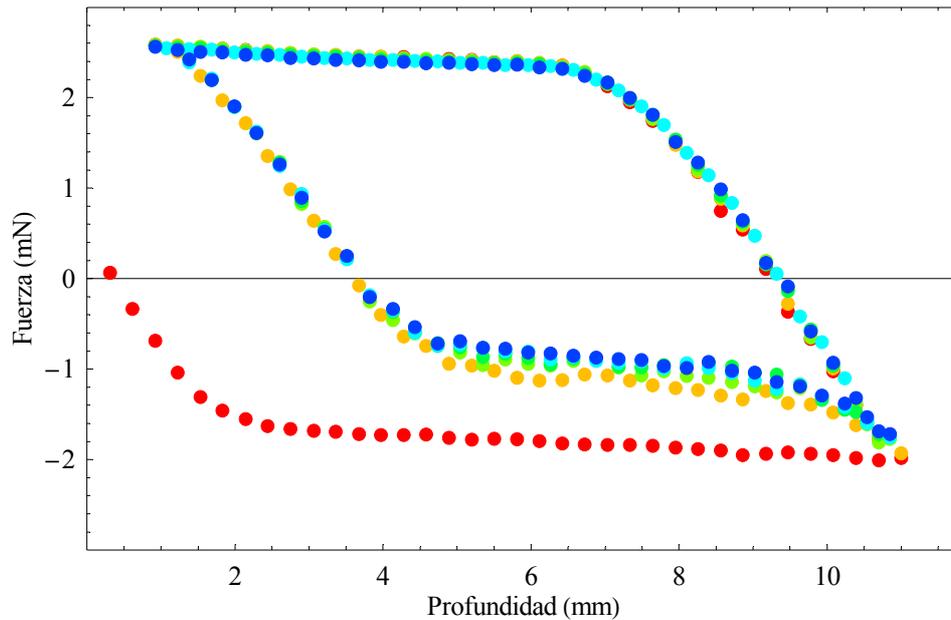


Figura 3.11: Fuerza obtenida con la balanza de Wilhelmy en función de la profundidad de inmersión de la muestra. Representa un ciclo de histéresis sobre una superficie de Tecoflex EG 72D cuya rugosidad ha sido modificada por una red metálica.

Del valor de la fuerza obtenido representa la suma de la fuerza superficial y el empuje que recibe la muestra al estar sumergida parcialmente en el líquido, ya que la balanza fue puesta a cero con el peso de la muestra. Restando la componente debida al empuje que podemos calcular en función de la profundidad sumergida, obtenemos la componente de la fuerza superficial que experimenta la muestra.

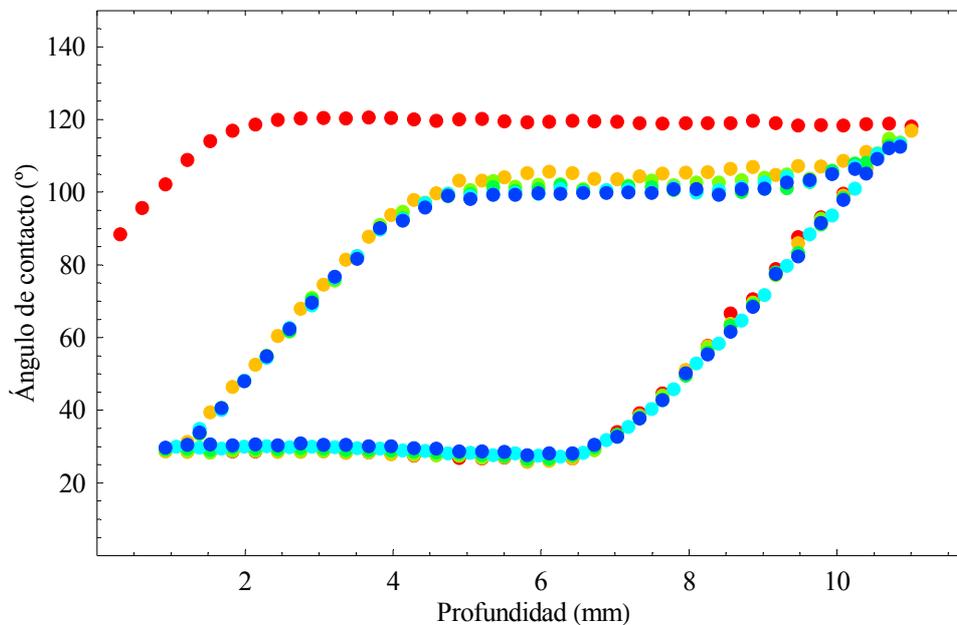


Figura 3.12: Ángulo de contacto en función de la profundidad de inmersión de la muestra. Representa un ciclo de histéresis obtenido con la balanza de Wilhelmy sobre una superficie de Tecoflex EG 72D cuya rugosidad ha sido modificada por una red metálica.

Esta fuerza es proporcional a la tensión superficial del líquido y a la mojabilidad de la superficie (véase 2.5.3). Conocida la tensión superficial del líquido obtenemos el ángulo de contacto (Figura 3.12)

Un detalle interesante en las medidas obtenidas es la influencia de la primera inmersión. Los ángulos de avance obtenidos durante la primera parte (avance) del primer ciclo resultan ser mayores que durante los siguientes ciclos. Esta diferencia es más notable sobre las superficies más rugosas como las de las Figuras 3.11 y 3.12.

3.4.7 Histéresis y rugosidad

Finalmente mostramos los resultados obtenidos representando los ángulos de avance y retroceso en función de la histéresis del ángulo de contacto. Estas gráficas muestran una dependencia lineal de los ángulos de avance y retroceso frente a la histéresis. Del ajuste lineal de estos datos extrapolamos el ángulo de contacto en ausencia de histéresis (véase la Sección 3.3).

Graficas de histéresis

En la Figura 3.13 mostramos los ángulos obtenidos sobre las superficies de Tecoflex EG 72D con agua. En la figura se han indicado con colores más claros los resultados obtenidos con goniometría clásica.

El ajuste lineal de los ángulos de avance y retroceso proporciona el valor del ángulo de contacto en ausencia de histéresis:

$$\phi_A(^{\circ}) = 75.15 + 0.4117 \Delta\phi(^{\circ})$$

$$\phi_R(^{\circ}) = 75.15 - 0.5883 \Delta\phi(^{\circ})$$

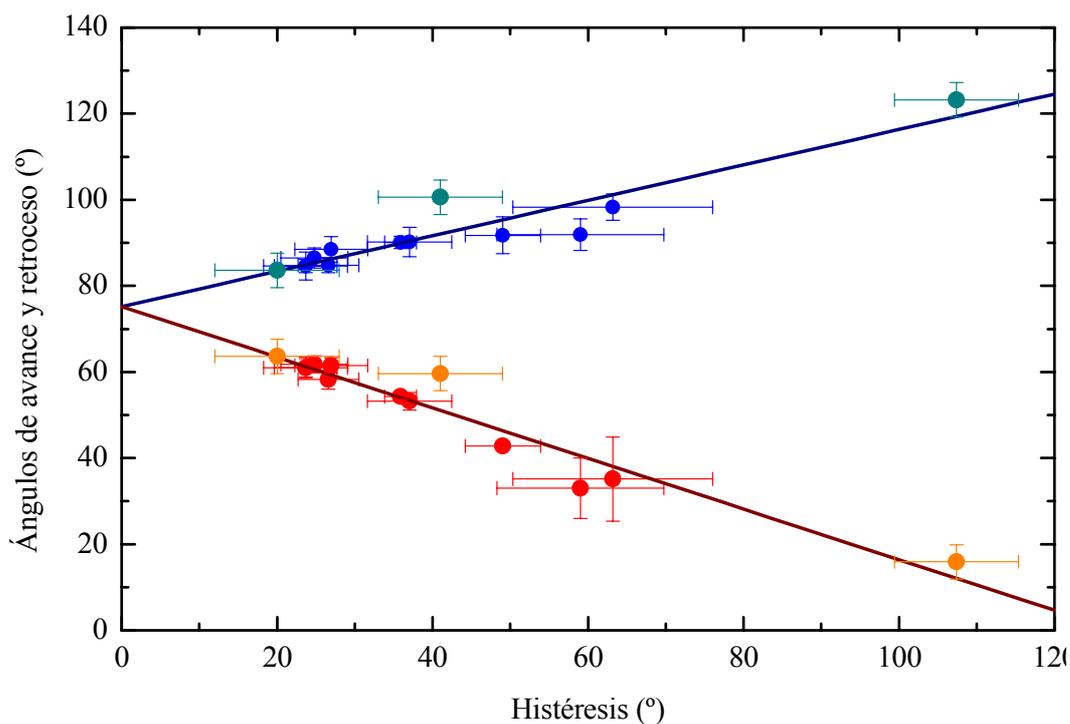


Figura 3.13: Gráfica de histéresis para el sistema Tecoflex EG 72D–Agua. El ajuste lineal de los ángulos de avance y de retroceso es: $\phi_A(^{\circ}) = 75.15 + 0.4117 \Delta\phi(^{\circ})$ y $\phi_R(^{\circ}) = 75.15 - 0.5883 \Delta\phi(^{\circ})$.

Análogamente, en la Figura 3.14 mostramos los ángulos obtenidos sobre las superficies de Tecoflex EG 72D con etilenglicol. El ajuste lineal de estos ángulos de avance y retroceso es:

$$\phi_A(^{\circ}) = 57.62 + 0.4019 \Delta\phi(^{\circ})$$

$$\phi_R(^{\circ}) = 57.62 - 0.5981 \Delta\phi(^{\circ})$$

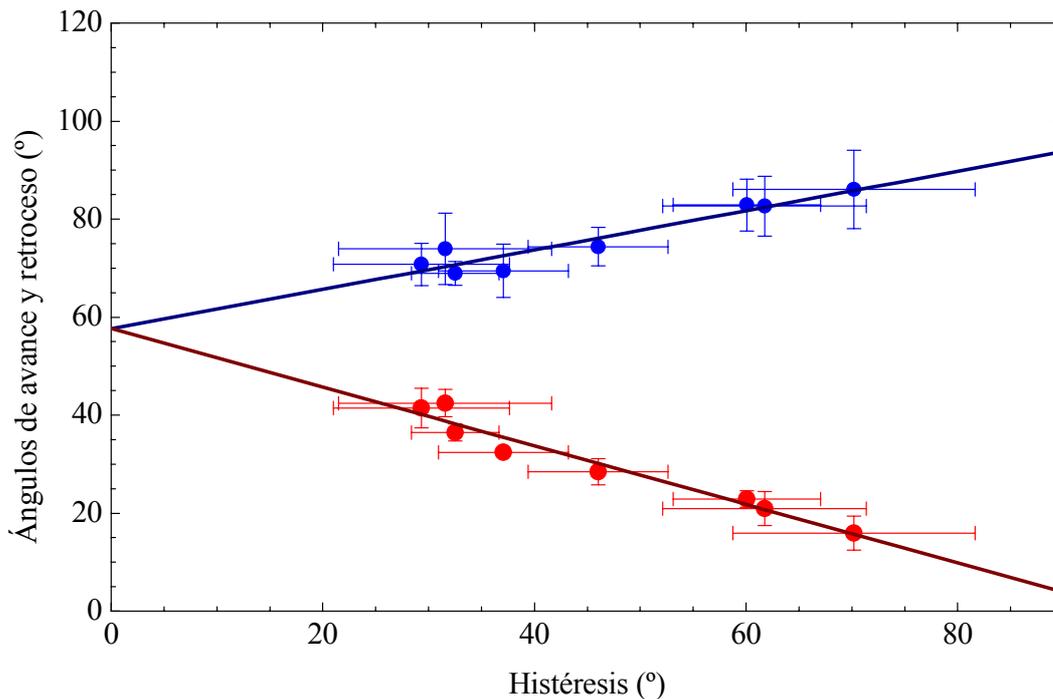


Figura 3.14: Gráfica de histéresis para el sistema Tecoflex EG 72D–Etilenglicol. El ajuste lineal de los ángulos de avance y de retroceso es: $\phi_A(^{\circ}) = 57.62 + 0.4019 \Delta\phi(^{\circ})$ y $\phi_R(^{\circ}) = 57.62 - 0.5981 \Delta\phi(^{\circ})$.

Rugosidad de las superficies

A partir de los ángulos de avance y retroceso y del valor extrapolado del ángulo de contacto en ausencia de histéresis, podemos determinar el factor de rugosidad de las superficies (véase 3.3.1) y compararlo con el obtenido mediante el análisis de las topografías obtenidas con el perfilómetro de luz blanca.

En la Figura 3.15 representamos el factor de rugosidad obtenido mediante microscopía frente al factor de rugosidad obtenido indirectamente a partir de los datos de histéresis para el sistema Tecoflex EG 72D–Agua.

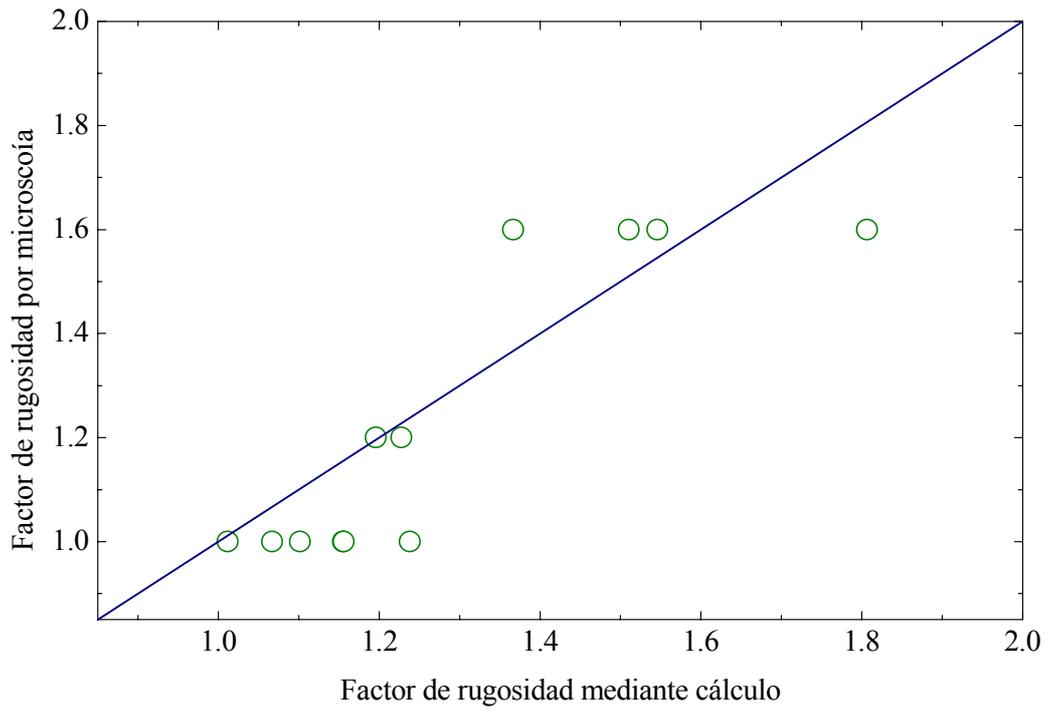


Figura 3.15: Factor de rugosidad obtenido directamente mediante microscopía frente al factor de rugosidad obtenido indirectamente a partir de los datos de histéresis para el sistema Tecoflex EG 72D–Agua.

Índice del Capítulo

4	Multiplicidad de ángulos de contacto	65
4.1	Introducción.....	65
4.1.1	Problema de la gota sésil	65
4.2	Simulaciones con <i>Surface Evolver</i>	67
4.2.1	<i>Surface Evolver</i>	68
4.2.2	Gotas sésiles en <i>Surface Evolver</i>	70
4.2.3	Superficies heterogéneas en <i>Surface Evolver</i>	71
4.3	Aproximación mediante <i>Casquetes Pseudoesféricos</i>	72
4.3.1	Casquetes pseudoesféricos	72
4.3.2	Casquetes pseudoesféricos con simetría elíptica.....	73
4.4	Estudio teórico del mojado de superficies heterogéneas.....	75
4.4.1	Superficies heterogéneas con patrón a bandas	75
4.4.2	Superficies heterogéneas con patrón de ajedrez.....	79
4.4.3	Histéresis y estados metaestables	82
4.5	Estudio experimental	83
4.5.1	Materiales y métodos.....	83
4.5.2	Mojabilidad de superficies homogéneas.....	84
4.5.3	Análisis de gotas sésiles sin simetría axial	86
4.5.4	Multiplicidad de ángulos de contacto.....	88
4.5.5	Mojado de superficies con heterogeneidad extrema.....	90

4 Multiplicidad de ángulos de contacto

4.1 Introducción

Las gotas que vemos habitualmente presentan formas caprichosas: algunas más redondeadas, otras alargadas o incluso con formas ameboides. Sin embargo, en el estudio de la mojabilidad de las superficies es muy común considerar gotas redondas o con simetría axial.

Las gotas con simetría axial (axisimétricas) exhiben un único ángulo de contacto a lo largo de la línea de contacto. Esto nos permite atribuir este ángulo a la gota y con él caracterizar el mojado de esa superficie.

Si bien sobre la mayor parte de las superficies es posible depositar una gota y conseguir que ésta exhiba una forma redondeada, la heterogeneidad y anisotropía de algunas superficies favorecen la aparición de gotas con formas características. El ángulo de contacto en estas gotas varía de manera continua a lo largo de la línea de contacto. Las gotas sin simetría axial presentan una multiplicidad de ángulos de contacto.

La multiplicidad de ángulos de contacto se debe principalmente a la heterogeneidad química y la rugosidad características de las superficies reales. El análisis de esta multiplicidad nos permite conocer más profundamente la superficie que caracterizamos. Sin embargo el abanico de formas que presentan las gotas sésiles sobre estas superficies es muy amplio y extraer la información adecuada de éstas requiere un conocimiento profundo de estos fenómenos.

En este capítulo utilizaremos cálculos numéricos para predecir la forma de las gotas depositadas sobre superficies con sencillos patrones de heterogeneidad y presentaremos un estudio experimental que pone de manifiesto las dificultades de la aplicabilidad de estos conceptos al mojado de superficies reales.

4.1.1 Problema de la gota sésil

La forma de una gota depositada sobre una superficie está perfectamente determinada por las dos ecuaciones fundamentales que intervienen en el mojado de superficies: la ecuación de Young–Laplace (4.1) y la ecuación de Young (4.2).

La ecuación fundamental de las interfaces entre fluidos o ecuación de Young–Laplace es una ecuación diferencial de segundo orden en derivadas parciales que determina la forma de las interfaces entre fluidos. Véase el Capítulo 1 para más detalles. La curvatura media \mathcal{H} de un punto cualquiera (u, v) de la superficie Σ de un líquido en presencia de un campo gravitatorio varía linealmente con la altura de la forma:

$$\mathcal{H}_{\Sigma}(u, v) = \frac{P_{L0} - P_{V0}}{2\sigma_{LV}} - \frac{(\rho_L - \rho_V)g h(u, v)}{2\sigma_{LV}} \quad (4.1)$$

donde P_{L0} y P_{V0} representan respectivamente la presión del líquido y de su vapor en los puntos de altura h cero, ρ_L y ρ_V son las densidades del líquido y del vapor, σ_{LV} es la tensión interfacial líquido-vapor y g es la aceleración gravitatoria.

La ecuación fundamental de la mojabilidad o ecuación de Young desempeña la función de ecuación de contorno de la anterior estableciendo la geometría del encuentro entre las tres interfaces. Véase el Capítulo 2 para más detalles. El ángulo θ que forman las interfaces sólido-líquido y líquido-vapor, depende de las tensiones interfaciales σ_{ij} de la forma:

$$\cos \theta = -\frac{\sigma_{SL} - \sigma_{SV}}{\sigma_{LV}} \quad (4.2)$$

Las dos ecuaciones anteriores (4.1) y (4.2) son consecuencia directa de la minimización de la energía libre del sistema debida a las energías interfaciales.

Si las características de la superficie (por su idealidad o particularidad) permiten imponer simetría axial al problema, éste es resoluble convirtiéndose en un sistema de ecuaciones de primer orden ordinarias integrable por métodos numéricos (véase 2.4.1). Sin embargo, el problema de la gota sésil no tiene una solución general. Denominamos problema de la gota sésil, aquel cuyo objeto es conocer la forma de una gota depositada sobre una superficie a partir del conocimiento de las características de esta superficie y del líquido que lo moja.

Consideremos una gota de un líquido conocido en equilibrio con su vapor depositada sobre una superficie que conocemos tanto topológica como energéticamente. El volumen de la gota es V , la densidad del líquido y de su vapor son ρ_L y ρ_V respectivamente, y las tres tensiones interfaciales del sistema son σ_{SL} , σ_{SV} y σ_{LV} .

Encontrar la forma de la gota se reduce a minimizar la energía libre del sistema E considerando el líquido incompresible (sin variar su densidad ni su volumen). Para ello variamos la forma de la interfaz líquido-vapor y la extensión de la superficie de contacto (interfaces sólido-líquido y sólido-vapor) hasta alcanzar un mínimo en la energía libre del sistema.

La energía libre del sistema está formada por la suma de las energías interfaciales y la energía potencial gravitatoria:

$$E = \int_{LV} \sigma_{LV} dA + \int_{SL} (\sigma_{SL} - \sigma_{SV}) dA + \int_L (\rho_L - \rho_V) g h dV \quad (4.3)$$

donde las integrales se realizan sobre la interfaz líquido-vapor LV , la interfaz sólido-líquido SL y el volumen del líquido L respectivamente.

La minimización de la energía ha de hacerse en condiciones de volumen constante:

$$V = \int_L dV = const. \quad (4.4)$$

Nótese que esta consideración (de líquido incompresible) nos ha permitido eliminar un término habitual en la energía libre de este sistema debido a la contribución de la diferencia de presión a los lados de la interfaz:

$$E_{L\text{compresible}} = E + \int_L (P_{L0} - P_{V0}) dV \quad (4.5)$$

El problema generalizado que incluya tensiones de línea se obtiene añadiendo a la energía libre del sistema el término correspondiente a la energía de línea:

$$E_{\text{Generalizada}} = E + \int_{SLV} \sigma_{SLV} dL \quad (4.6)$$

donde σ_{SLV} es la densidad de energía por unidad de longitud o tensión de línea, integrada a lo largo de la línea de contacto SLV .

4.2 Simulaciones con *Surface Evolver*

La forma de las gotas sésiles sobre superficies reales es muy variada y depende fuertemente de las características de dichas superficies. Para encontrar la forma de estas gotas es necesario utilizar herramientas matemáticas más complejas. En nuestro trabajo hacemos uso de un software diseñado para este propósito llamado *Surface Evolver*.

Para la realización de estos cálculos desarrollamos un conjunto de rutinas y secuencias de instrucciones que permiten junto con este software, determinar la forma de las gotas depositadas sobre superficies caracterizadas por distintos patrones de rugosidad o heterogeneidad. Estas simulaciones¹⁰ nos permiten no sólo conocer detalladamente la forma de la superficie de las gotas (Figura 4.1), sino también los parámetros característicos del mojado de superficies como el área de contacto, los ángulos de contacto, etc.



Figura 4.1: Forma de una gota sésil sobre una superficie heterogénea a bandas, obtenida mediante simulaciones con *Surface Evolver*.

¹⁰ Si bien estos cálculos numéricos, no hacen uso de una semilla de aleatoriedad, ni pretenden describir dinámicamente un proceso real, por su similitud en la evolución del sistema hasta su valor de equilibrio, imitando una gota que se extiende sobre una superficie, usamos familiarmente el nombre simulaciones. Aunque este término esté frecuentemente reservado para aquéllos.

En esta sección presentaremos brevemente este programa, junto con su aplicación para el análisis de la forma de gotas sobre superficies que siguen patrones de heterogeneidad

4.2.1 *Surface Evolver*

*Surface Evolver*¹¹ es un programa informático destinado al modelado de la forma de superficies sometidas a diferentes fuerzas o ligaduras. Este software ha sido diseñado y desarrollado por Ken Brakke del Departamento de Matemáticas de la Universidad de Susquehanna en Pennsylvania, (Estados Unidos) y es de dominio público.

Surface Evolver minimiza la energía de un sistema descrito de acuerdo a nuestras necesidades. Permite implementar un sistema formado por varios medios mediante sus interfaces. Éstas son descritas por medio de una triangulación que puede modificarse (refinándose) y reajustarse durante el proceso de minimización de la energía del sistema.

El software parte de un archivo inicial que contiene una superficie de partida y cómo debe ser calculada la energía del sistema. Luego de manera manual o automatizada (mediante secuencias de instrucciones) se dan las órdenes al programa para el proceso de minimización de la energía del sistema.

La superficie de partida se describe en cuatro bloques:

- (1) Se enumeran los vértices (puntos que componen la triangulación) indicando sus coordenadas x,y,z. [Líneas 17 a 25 en el ejemplo]
- (2) Se enumeran las aristas que han de formar los vértices indicados anteriormente, indicando los números identificativos (números en que fueron enumerados) de los vértices de origen y fin [Líneas 29 a 41 en el ejemplo]
- (3) Se enumeran las caras que han de formar las aristas anteriores, indicando el número identificativo de las mismas acompañado de un signo negativo para la orientación de la arista si fuese necesario. Nótese que no necesariamente han de tratarse de triángulos. *Surface Evolver* transformará los polígonos en triángulos añadiendo los vértices y aristas convenientes. [Líneas 45 a 50]
- (4) Se enumeran los distintos cuerpos que forman estas caras indicando de nuevo sus números identificativos y orientación de las caras. [54 y 55]

Estos elementos pueden estar sujetos a restricciones y ligaduras. [Líneas 8 y 9]

Las energías pueden asociarse a estos elementos de manera directa o a través de cálculos a partir de sus características.

El software trae implementadas la posibilidad de incluir el campo gravitatorio con sencillez, atribuyendo una densidad a cada cuerpo [Línea 55] y fijando un valor de la aceleración gravitatoria [Línea 5]. Del mismo modo, incorpora la posibilidad de atribuir una densidad de energía a caras y aristas que puede utilizarse para incluir energías interfaciales y de línea.

[Las caras tienen una densidad de energía 1 por defecto, por ejemplo, la línea 46 podría ser “1 1 10 -5 -9” ó “1 1 10 -5 -9 density 1”, para un ejemplo que

¹¹ “Evolucionador de superficies” en inglés.

asocia energía a líneas para el cálculo de la energía superficial del contacto mírese las líneas 8 y 11 a 13]

Ejemplo sencillo: “gota.fe”

A continuación presentamos un sencillo ejemplo:

```

01 // GOTA.FE
02 // Gota de volumen conocido situada sobre una superficie plana.
03
04 // Aceleracion gravitatoria
05 gravity_constant 0
06
07 // Restricciones para la linea de contacto
08 constraint 1
09 formula: x3 = 0 // ligadura a la superficie
10 energy:
11 e1: cos(pi/2)*y // angulo de contacto
12 e2: 0
13 e3: 0
14
15 // Vértices
16 // Expresados en coordenadas cartesianas
17 vertices
18 1 0.0 0.0 0.0 constraint 1
19 2 1.0 0.0 0.0 constraint 1
20 3 1.0 1.0 0.0 constraint 1
21 4 0.0 1.0 0.0 constraint 1
22 5 0.0 0.0 1.0
23 6 1.0 0.0 1.0
24 7 1.0 1.0 1.0
25 8 0.0 1.0 1.0
26
27 // Aristas
28 // Expresadas por los números de los vertices de sus extremos
29 edges
30 1 1 2 constraint 1
31 2 2 3 constraint 1
32 3 3 4 constraint 1
33 4 4 1 constraint 1
34 5 5 6
35 6 6 7
36 7 7 8
37 8 8 5
38 9 1 5
39 10 2 6
40 11 3 7
41 12 4 8
42
43 // Caras
44 // Expresadas por los números de sus aristas orientadas
45 faces
46 1 1 10 -5 -9
47 2 2 11 -6 -10
48 3 3 12 -7 -11
49 4 4 9 -8 -12
50 5 5 6 7 8
51
52 // Cuerpos
53 // Expresados por los números de las caras que lo forman
54 bodies
55 1 1 2 3 4 5 volume 1 density 1

```

4.2.2 Gotas sésiles en *Surface Evolver*

En esta sección implementaremos en *Surface Evolver*, el estudio del mojado de superficies heterogéneas descrita por patrones de su mojabilidad mediante simulaciones de gotas depositadas sobre estas superficies.

La energía libre de una gota sésil de volumen fijo viene dada por la expresión:

$$E = \int_{LV} \sigma_{LV} dA + \int_{SL} (\sigma_{SL} - \sigma_{SV}) dA + \int_L (\rho_L - \rho_V) g h dV \quad (4.7)$$

Para implementar nuestro sistema en *Surface Evolver* debemos utilizar valores adimensionales. Ya que el ordenador utiliza para sus cálculos, números que no tienen unidades, debemos elegir un sistema de unidades, en el cual referimos todas nuestras magnitudes.

Para la elección del sistema de unidades que debemos utilizar, es necesario ser conscientes de los grados de libertad que presenta nuestro sistema. Dado que en nuestros cálculos el tiempo no es una magnitud de interés, son dos unidades, una relativa a la dimensión espacial y la otra relativa a la masa o energía. Por sencillez y comodidad, elegiremos en primer lugar, la tensión interfacial líquido-vapor σ_{LV} como valor para normalizar la energía, de manera que:

Si normalizamos la energía libre con la densidad de energía superficial de la interfaz líquido-vapor σ_{LV} , obtenemos:

$$\mathcal{E} = \frac{E}{\sigma_{LV}} = \int_{LV} dA + \int_{SL} \frac{\sigma_{SL} - \sigma_{SV}}{\sigma_{LV}} dA + \int_L \frac{(\rho_L - \rho_V) g h}{\sigma_{LV}} dV \quad (4.8)$$

que puede escribirse de manera más sencilla como:

$$\mathcal{E} = \int_{LV} dA - \int_{SL} \mu dA + \int_L \frac{h}{l_0^2} dV \quad (4.9)$$

haciendo uso de los conceptos de mojabilidad μ (véase 2.3.1) y longitud de capilaridad l_0 (véase 1.4.3).

Esta nueva energía libre normalizada \mathcal{E} tiene unidades de longitud al cuadrado, de manera que para obtener una magnitud adimensional, normalizaremos las longitudes con el volumen de la gota V :

$$\tilde{\mathcal{E}} = \frac{E}{\sigma_{LV} V^{2/3}} = \int_{LV} \frac{dA}{V^{2/3}} - \int_{SL} \mu \frac{dA}{V^{2/3}} + \int_L \frac{V^{2/3}}{l_0^2} \frac{h}{V^{1/3}} \frac{dV}{V} \quad (4.10)$$

Haciendo uso de la tilde (\sim) sobre las magnitudes normalizadas con el volumen podemos escribir:

$$\tilde{\mathcal{E}} = \int_{LV} d\tilde{A} - \int_{SL} \mu d\tilde{A} + \int_L \frac{\tilde{h}}{\tilde{l}_0^2} d\tilde{V} \quad (4.11)$$

$$\tilde{V} = \int_L d\tilde{V} = 1 \quad (4.12)$$

La implementación en *Surface Evolver* es la siguiente:

Términos superficiales

$$(1) \int_{LV} d\tilde{A} \tag{4.13}$$

La densidad de energía superficial de la interfaz líquido-vapor será 1.

$$(2) \int_{SL} (-\mu) d\tilde{A} \tag{4.14}$$

La diferencia de energía superficial del sólido con el mojado (representada una vez normalizada por la mojabilidad) ha de calcularse sobre la interfaz sólido-líquido. En su lugar calcularemos la energía sobre la línea de contacto. Para ello haremos uso del teorema del rotacional.

$$\int_A (\nabla \times \mathbf{F}) \cdot d\mathbf{A} = \int_{\partial A} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{L}$$

de modo que podemos sustituir este término por la circulación del vector \mathbf{F} :

$$\int_{SL} (-\mu) d\tilde{A} = \int_{SL} (-\mu) \mathbf{n} \cdot d\tilde{\mathbf{A}} = \int_{SLV} \mathbf{F} \cdot d\tilde{\mathbf{L}}$$

con $\nabla \times \mathbf{F} = (-\mu) \mathbf{n}$

Término gravitatorio

$$(3) \int_L \frac{1}{\tilde{l}_0^2} \tilde{h} d\tilde{V} \tag{4.15}$$

La diferencia de densidades líquido-vapor se puede considerar 1 y atribuir su contribución a la aceleración gravitatoria local. El valor sería $1/l_0^2$ expresado en unidades de $V^{1/3}$.

4.2.3 Superficies heterogéneas en *Surface Evolver*

Veamos ahora concretamente, cómo sería la implementación del término de la energía superficial correspondiente a la diferencia de energías interfaciales del sólido (4.14), en el caso de superficies caracterizadas por un patrón de heterogeneidad.

Consideremos una superficie lisa cuya mojabilidad viene dada de la forma $\mu(x, y)$. El término correspondiente a la diferencia de energía superficial del sólido será:

$$\int_{SL} (-\mu) dA = \int_{SL} (-\mu(x, y)) dx dy = \int_{SL} (-\mu(x, y)) \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_z dx dy$$

Esto nos permite encontrar un vector \mathbf{F} :

$$\mathbf{F} = (F_x(x, y), 0, 0) = \int \mu(x, y) dy \mathbf{e}_x$$

cuyo rotacional sea:

$$\nabla \times \mathbf{F} = -\left(\frac{\partial F_x}{\partial y}\right) \mathbf{e}_z = -\mu(x, y) \mathbf{e}_z$$

Así pues el término correspondiente a la diferencia de energías interfaciales del sólido se puede calcular de la forma:

$$\int_{SL} (-\mu) dA = \int_{SLV} \left(\int \mu(x, y) dy \mathbf{e}_x \right) \cdot \mathbf{dL} \quad (4.16)$$

Particularmente si la mojabilidad varía sólo en una sola dirección ($\mu \neq \mu(y)$) este término adopta la forma más sencilla:

$$\int_{SL} (-\mu) dA = \int_{SLV} \mu(x) y \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{dL} = \int_{SLV} \mu(x) y dx \quad (4.17)$$

4.3 Aproximación mediante *Casquetes Pseudoesféricos*

Los cálculos necesarios para determinar la forma de las gotas que no presentan simetría axial son complejos, lo que supone invertir una gran cantidad de tiempo para cada gota simulada.

Además, es deseable encontrar un modo de describir la forma de estas gotas con pocos parámetros que permita estimar los resultados que se obtenemos con las simulaciones de manera sencilla. Con ese objetivo proponemos la siguiente aproximación para la superficie de las gotas no axisimétricas.

4.3.1 Casquetes pseudoesféricos

En ausencia de gravedad, la superficie de una gota con simetría axial, tiene forma esférica (véase 2.4.2). Su parametrización en coordenadas cilíndricas tiene la forma:

$$\mathbf{r}_{\Sigma}(\varphi, z) = (\rho(z) \cos \varphi, \rho(z) \sin \varphi, z) \quad (4.18)$$

donde:

$$\rho(z) = \sqrt{\rho_c^2 \frac{z}{z_c} + z(z_c - z)} \quad (4.19)$$

y la línea de contacto viene dada por:

$$\mathbf{r}_{\partial\Sigma}(\varphi) = (\rho_c \cos \varphi, \rho_c \sin \varphi, z_c) \quad (4.20)$$

donde ρ_c es el radio de contacto de la gota y z_c su altura.

Nuestra propuesta para gotas que no presentan esa simetría es una modificación a esta solución que permita extender los resultados para gotas no axisimétricas. En primer lugar, describiremos la línea de contacto por una curva por pocos parámetros, y posteriormente uniremos el ápice de la gota con la línea de contacto.

En la solución axisimétrica, la línea de contacto tiene forma circular (4.20), sin embargo en el caso general la línea de contacto no tiene una forma predeterminada, ésta forma se establece con la minimización de la energía. Por tanto la forma de la línea de contacto debe ser fijada para obtener una solución aproximada para el caso general. La familia de

curvas usadas para describir la línea de contacto debe ser elegida de acuerdo a las simetrías de la superficie y con el menor número de parámetros posible:

$$\rho_c = \rho_c(m_c, n_c, \dots; \varphi) \tag{4.21}$$

Particularmente en el caso axisimétrico tenemos:

$$\rho_c = \text{const.} \neq \rho_c(\varphi)$$

Ahora, la interfaz líquido-vapor debe ser una superficie matemática de curvatura media constante, restringida (su frontera) a una determinada familia de líneas de contacto. Para simplificar esto, se ha hecho una nueva asunción. La superficie de curvatura media constante va a ser reemplazada por otra superficie, similar a ésta (la real) que no satisfará la ecuación de Young–Laplace.

Esta nueva familia de superficies, llamadas casquetes pseudoesféricos, es descrita por arcos circulares uniendo el ápice de la gota con la línea de contacto. El radio r de estas curvas viene dado por:

$$r(\varphi) = \frac{\rho_c(\varphi)^2 + z_c^2}{2z_c} \tag{4.22}$$

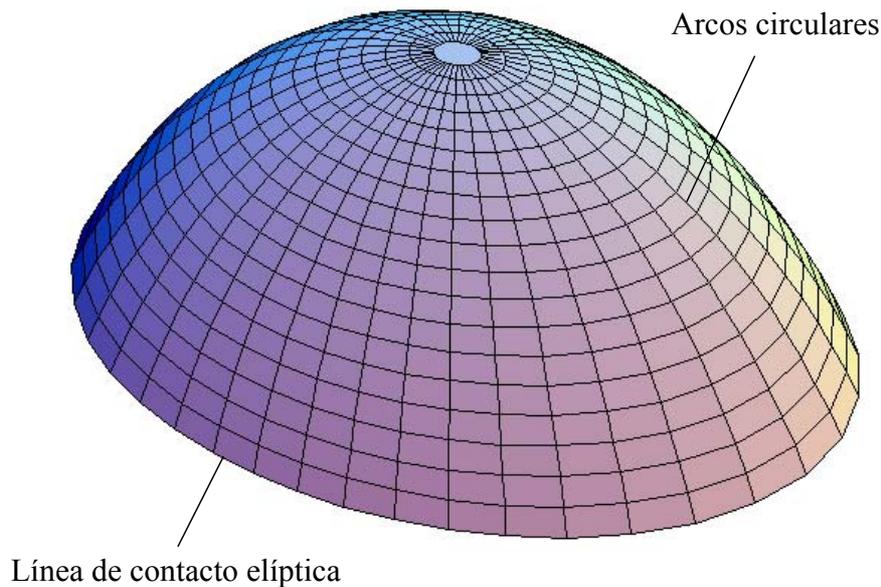


Figura 4.2: Casquete pseudoesférico utilizado como aproximación para gotas sésiles no axisimétricas. La frontera de la superficie matemática (la línea de contacto) es una elipse y las líneas que unen el ápice con la frontera son arcos circulares.

4.3.2 Casquetes pseudoesféricos con simetría elíptica

Las gotas sobre muchos patrones heterogéneos presentan una línea de contacto alargada que puede aproximarse adecuadamente por una elipse. En este caso el radio de de contacto tendrá la forma:

$$\rho_c(\varphi) = \frac{m_c n_c}{\sqrt{m_c^2 \sin^2 \varphi + n_c^2 \cos^2 \varphi}} \quad (4.23)$$

donde m_c y n_c son los ejes de la elipse. De este modo la superficie del casquete pseudoesférico podrá describirse a través de la parametrización:

$$\mathbf{r}_\Sigma(\varphi, z) = (\rho(\varphi, z) \cos \varphi, \rho(\varphi, z) \sin \varphi, z) \quad (4.24)$$

donde:

$$\rho(\varphi, z) = \sqrt{\rho_c(\varphi)^2 \frac{z}{z_c} + z(z_c - z)} \quad (4.25)$$

Un casquete pseudoesférico con línea de contacto elíptica queda descrito completamente por tres parámetros: los dos ejes de la línea de contacto elíptica m_c y n_c y la altura z_c . El volumen puede ser escrito en función de esos tres parámetros de la forma:

$$v_c = \frac{\pi}{6} z_c (3 m_c n_c + z_c^2) \quad (4.26)$$

El área del casquete pseudoesférico (que corresponde con el área de la interfaz) ha de integrarse por métodos numéricos:

$$a_c = \int_0^{2\pi} \int_0^{z_c} \sqrt{\frac{P^2}{4} + \frac{Q^2 z}{P-z}} dz d\varphi \quad (4.27)$$

donde:

$$P = \frac{m_c^2 n_c^2}{z_c (m_c^2 \sin^2 \varphi + n_c^2 \cos^2 \varphi)} + z_c$$

$$Q = \frac{m_c^2 n_c^2 (m_c^2 - n_c^2) \sin \varphi \cos \varphi}{z_c (m_c^2 \sin^2 \varphi + n_c^2 \cos^2 \varphi)^2}$$

Para líneas de contacto poco excéntricas el integrando de (4.27) puede aproximarse por:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{P^2}{4} + \frac{Q^2 z}{P-z}} &\approx \frac{1}{2} \left(\frac{m_c^2 n_c^2}{z_c (m_c^2 \sin^2 \varphi + n_c^2 \cos^2 \varphi)} + z_c \right) + \frac{\cos 2\varphi}{2 z_c} \sqrt{m n (m-n)^2} - \\ &\quad - (m-n)^2 \sin^2 \varphi \left(\frac{1 + 2 \cos 2\varphi}{2 z_c} - \frac{2 m n z (1 + \cos 2\varphi)}{(m n + z_c^2)(m n + z_c (z_c - z))} \right) \end{aligned}$$

y el área del casquete pseudoesférico adopta la forma aproximada:

$$a_c \approx \pi (m_c n_c + z_c^2) - \pi m_c n_c (m_c - n_c)^2 \left(\frac{1}{m_c n_c + z_c^2} + \frac{1}{z_c^2} \log \frac{m_c n_c}{m_c n_c + z_c^2} \right) \quad (4.28)$$

El proceso de minimización de la energía es sencillo. Considerando un casquete pseudoesférico con un volumen V dado, solo quedan dos grados de libertad. Así, la energía total puede ser calculada y minimizada en términos de los radios principales de la línea de contacto (los ejes de la elipse):

$$E^{(V)} = E(m_c, n_c, z_c^{(V)}(m_c, n_c)) = E^{(V)}(m_c, n_c) \quad (4.29)$$

Como mencionamos, un casquete pseudoesférico no obedece la ecuación de Young–Laplace. Solo en el caso axisimétrico, éste coincide con el casquete esférico (que sí satisface la ecuación de Young–Laplace).

4.4 Estudio teórico del mojado de superficies heterogéneas

La forma de las gotas sésiles que no presentan simetría axial puede ser determinada con detalle mediante simulaciones realizadas con *Surface Evolver*. Asimismo, de manera aproximada, podemos estimar las características de estas gotas mediante el uso de casquetes pseudoesféricos.

En esta sección recogemos los resultados obtenidos de los cálculos realizados de gotas sésiles sobre superficies con patrones de heterogeneidad. En ella comparamos los resultados obtenidos con *Surface Evolver* y aquéllos obtenidos con la aproximación de casquetes pseudoesféricos.

4.4.1 Superficies heterogéneas con patrón a bandas

Uno de los patrones más estudiados, por su simplicidad y su falta de simetría axial, es el patrón a bandas. En este trabajo hemos tomado una variación senoidal de la mojabilidad de la superficie.

Consideremos una superficie horizontal, plana y lisa, descrita por una función constante de la altura:

$$\zeta(x, y) = 0$$

cuya mojabilidad viene dada por:

$$\mu(x, y) = \mu_0 + \mu_A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}$$

donde μ_0 es la mojabilidad media, μ_A la amplitud de la variación de la mojabilidad y λ la longitud característica de la mojabilidad.

La forma de las gotas sobre tales superficies depende de las características de esta superficie. Presentando formas alargadas.

Estudio de las áreas de contacto

El análisis de la mojabilidad mediante gotas asimétricas se realiza a menudo mediante la combinación de distintos parámetros que caracterizan la forma de la gota. Para el análisis de la mojabilidad de las gotas sésiles examinaremos el área de contacto.

Nótese que este valor es utilizado habitualmente para obtener un valor del ángulo de contacto, conociendo el volumen de la gota y su longitud de capilaridad.

Para gotas pequeñas (en relación a la longitud de capilaridad) esta relación puede aproximarse por aquélla en ausencia de gravedad ($l_0 \rightarrow \infty$):

$$\cos \theta_c = \tilde{u}_c \frac{\left(\sqrt{9\pi + \tilde{u}_c^3} + \sqrt{9\pi}\right)^{1/3} + \left(\sqrt{9\pi + \tilde{u}_c^3} - \sqrt{9\pi}\right)^{1/3}}{\sqrt{9\pi + \tilde{u}_c^3}} - 1 \quad (4.30)$$

En la Figura 4.3 se muestran las áreas de contacto normalizadas \tilde{u}_c en función de la longitud característica del patrón de mojabilidad $\tilde{\lambda}$ también normalizada con el volumen de la gota:

$$\tilde{u}_c = \frac{u_c}{V^{2/3}} ; \tilde{\lambda} = \frac{\lambda}{V^{1/3}}$$

Las características del sistema nos permiten interpretar esta gráfica de dos modos distintos. Bien considerando gotas de distinto volumen (V variable) sobre el mismo patrón de heterogeneidad (λ fijo). En este caso los volúmenes crecientes corresponderían con el sentido decreciente del eje de abscisas. Bien considerando gotas de igual volumen (V fijo) sobre superficies con patrones con distinta longitud característica (λ variable).

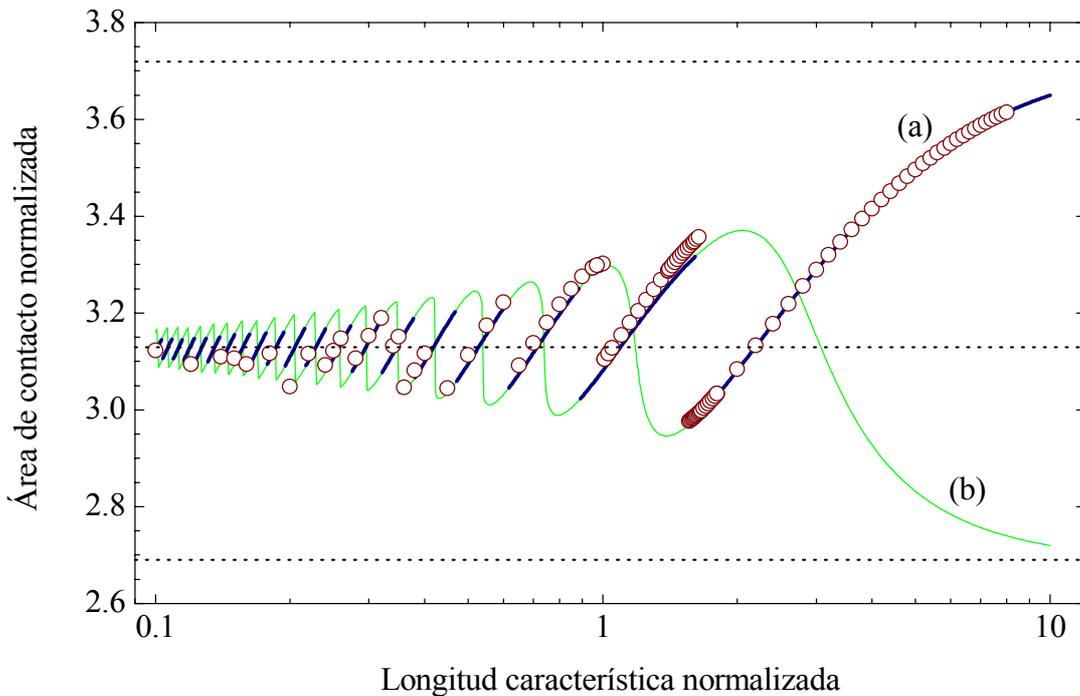


Figura 4.3: Área de contacto normalizada en función de la longitud característica del patrón de heterogeneidad normalizada para una superficie con un patrón a bandas. Los puntos representan los resultados obtenidos con *Surface Evolver* y las líneas continuas los obtenidos con los casquetes pseudoesféricos. En trazo más grueso se representan las áreas correspondientes a los estados de mínima energía. Las líneas discontinuas muestran el área de contacto de una gota hipotética sobre una superficie caracterizada respectivamente por la mojabilidad máxima, mínima y media. Los resultados están calculados para $\mu_0 = 0.15$ y $\mu_A = 0.50$.

En la Figura 4.3 los puntos representan los resultados obtenidos con *Surface Evolver*, mientras que las líneas continuas han sido calculadas mediante el uso de la aproximación de casquetes pseudoesféricos.

La energía total del sistema descrita según la aproximación de casquetes pseudoesféricos es una función analítica cuyos mínimos pueden encontrarse fácilmente (véase 4.3.2). Para gotas sésiles depositadas en superficies con un patrón a bandas, se encuentran dos curvas (curvas (a) y (b) en la Figura 4.3). Es decir al menos se hallan dos mínimos en la energía para cada valor de $\tilde{\lambda}$. Uno de esos mínimos locales corresponde con el mínimo absoluto de la energía. Éstos han sido resaltados por líneas más gruesas en la Figura 4.3.

Si comparamos los resultados obtenidos mediante la aproximación con los puntos obtenidos con las simulaciones observamos un buen acuerdo. El comportamiento discontinuo y oscilatorio de la solución no podría ser fácilmente observado sólo con los puntos obtenidos mediante los cálculos con *Surface Evolver*. Por tanto, la solución aproximada no sólo describe con aceptable acuerdo los resultados obtenidos con *Surface Evolver*, sino que incluso pueden ser utilizada para comprender e interpretar los resultados del *Surface Evolver*. Aún más, el cálculo de cada punto obtenido con *Surface Evolver* consume mucho más tiempo que la resolución completa de las curvas obtenidas con los casquetes pseudoesféricos.

Además de la buena correspondencia entre las simulaciones con *Surface Evolver* y los cálculos con los casquetes pseudoesféricos, algunos aspectos de la Figura 4.3 merecen especial atención. El primer aspecto a considerar es el comportamiento oscilatorio y discontinuo de las curvas. Las discontinuidades son fruto de la naturaleza discreta de las superficies a bandas, es decir, una gota moja un número determinado de bandas. De derecha a izquierda, las soluciones resaltadas representan a gotas que mojan respectivamente una banda (hidrófila), tres bandas (dos hidrófilas y una hidrófoba), cinco bandas, etc.

Otros aspectos a ser considerados son las dos tendencias que aparecen en los valores extremos de $\tilde{\lambda}$. Por un lado cuando el tamaño de la gota es mayor que la longitud característica (valores pequeños de $\tilde{\lambda}$) se encuentra una situación casi homogénea. Las gotas mojan numerosas bandas y la mojabilidad efectiva en este límite tiende al promedio en la superficie μ_0 . Por otro lado, cuando la gota es menor que la longitud característica (valores grandes de $\tilde{\lambda}$) se alcanza otra situación casi homogénea. La gota moja solo una banda y el valor efectivo de la mojabilidad tiende a su valor más favorable ($\mu_0 + \mu_A$), es decir, la gota prefiere mojar una banda hidrófila que una hidrófoba.

Forma de las líneas

Las gotas en tales superficies presentan cierta simetría. Esta característica nos ha permitido en la aproximación de casquetes pseudoesféricos restringirnos a aquellas gotas cuya línea de contacto está centrada en el medio de una banda. Las gotas en una superficie a bandas presenta dos ejes de simetría uno transversal a las bandas y el otro longitudinal a las bandas pasando a través del medio de una banda hidrófila (Figuras 4.4a, 4.4c ó 4.4e) o una hidrófoba (Figuras 4.4b, 4.4d ó 4.4f). Estas dos posibilidades están representadas con dos curvas (líneas continuas en la Figura 4.3) obtenidas con la

aproximación de casquetes pseudoesféricos. Recordemos que los segmentos más gruesos de esas curvas muestran cuales son energéticamente más favorables.

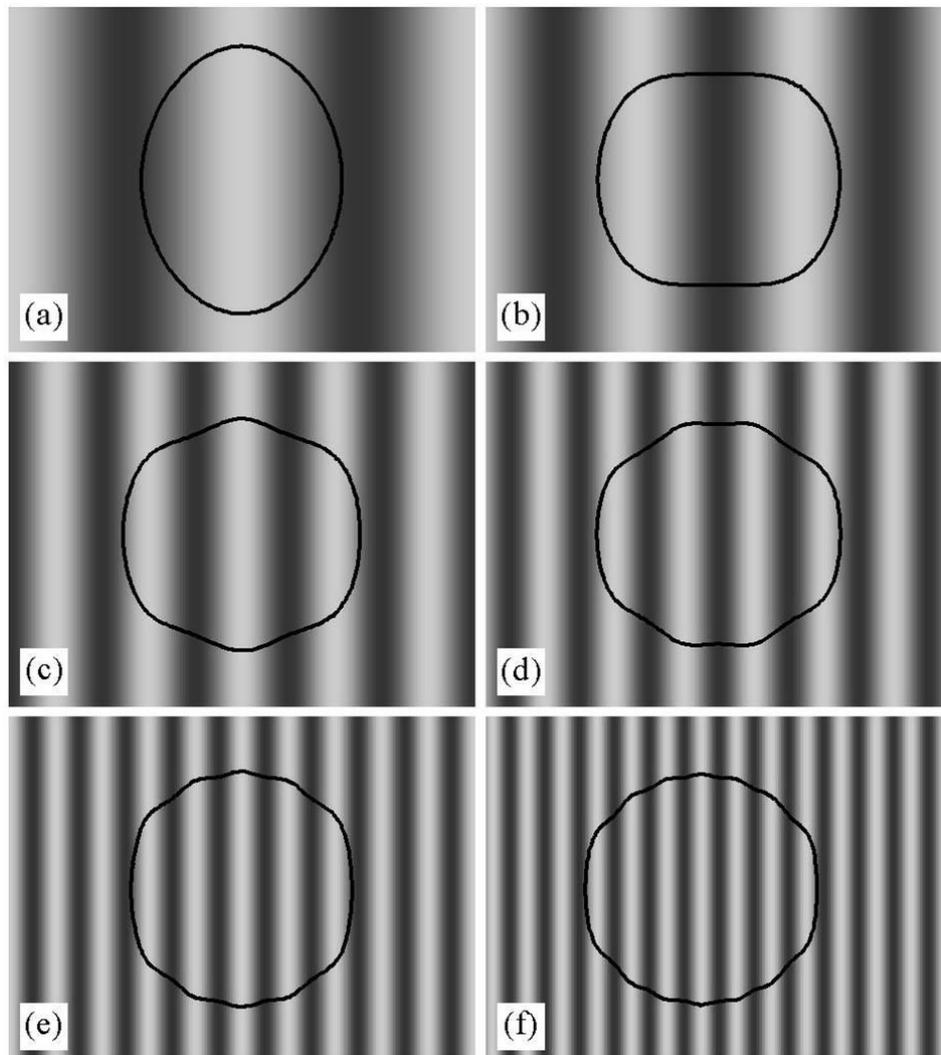


Figura 4.4: Líneas de contacto de gotas depositadas sobre una superficie con un patrón a bandas, para diferentes valores de $\tilde{\lambda}$. Las gotas mojan respectivamente (a) una banda (hidrófila), (b) tres bandas (dos hidrófilas y una hidrófoba), (c) cinco bandas, etc. Los centros de las líneas de contacto se encuentran en dos posiciones distintas: en el centro de una banda hidrófila (a, c, e) o en el de una hidrófoba (b, d, f).

Finalmente compararemos los resultados con el ángulo de contacto de Cassie¹², considerado como el valor efectivo que caracteriza la superficie:

$$\cos \theta_{Cassie} = \langle \mu \rangle = \frac{1}{A_S} \int_S \mu(x, y) dA = \frac{1}{A_S} \int_S \left(\mu_0 + \mu_A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \right) dA \rightarrow \mu_0$$

Así, el ángulo de contacto de Cassie coincide con el ángulo de contacto intrínseco en una superficie homogénea caracterizada por la mojabilidad media de la superficie (μ_0).

¹² El ángulo de contacto de Cassie que calculamos corresponde a una superficie suficientemente ancha para evitar el efecto de considerar un número mayor de bandas hidrófobas que hidrófilas o viceversa.

En la Figura 4.3 se muestra el área de contacto normalizada de una gota sobre una hipotética superficie homogénea cuya mojabilidad es igual a la mojabilidad media (línea discontinua central).

4.4.2 Superficies heterogéneas con patrón de ajedrez

Otro patrón es analizado de manera semejante al patrón a bandas. En esta ocasión, la superficie presenta un patrón de ajedrez, donde la heterogeneidad varía de modo senoidal. Las características de esta superficie pueden describirse por medio de las siguientes funciones.

Consideremos una superficie horizontal, plana y lisa, descrita por una función constante de la altura:

$$\zeta(x, y) = 0$$

cuya mojabilidad viene dada por:

$$\mu(x, y) = \mu_0 + \mu_A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \cos 2\pi \frac{y}{\lambda}$$

Como en el patrón anterior, μ_0 es la mojabilidad media, μ_A la amplitud de la variación de la mojabilidad y λ la longitud característica de la mojabilidad

En la Figura 4.5 se muestran las áreas de contacto normalizadas para distintos volúmenes. Esta figura es similar a la Figura 4.3, de modo que muchos de los comentarios expuestos allí, son válidos también aquí.

Una diferencia entre el patrón a bandas y el patrón de ajedrez es que en este último se encuentran tres curvas (curvas (a), (b) y (c) de la Figura 4.5). Cada una de ellas corresponde con una situación de simetría para una gota. Del mismo modo que en la Figura 4.3 los segmentos más gruesos representan los estados de mínima energía.

También en este caso se encuentra un buen acuerdo entre los resultados obtenidos con *Surface Evolver* y la aproximación de casquetes pseudoesféricos.

Además de la buena correspondencia entre los cálculos con *Surface Evolver* y con aproximación de casquetes pseudoesféricos, algunos aspectos de la Figura 4.5 merecen especial atención. Como en el patrón a bandas, las gotas en las superficies con un patrón de ajedrez presentan dos ejes de simetría ortogonales (véanse las Figuras 4.6b, 4.6e).

El patrón de ajedrez tiene mayor simetría que el anterior y consecuentemente las gotas sobre estas superficies presentan mayor simetría axial. Sin embargo no ha de pensarse que en este caso todas las gotas aproximadas degeneran en casquetes esféricos, es decir, las líneas de contacto elípticas degeneran en circunferencias (obsérvense las Figuras 4.6b ó 4.6e). Las tres posiciones diferentes de la proyección del ápice de la gota corresponden con las tres curvas obtenidas con la aproximación de casquetes pseudoesféricos.

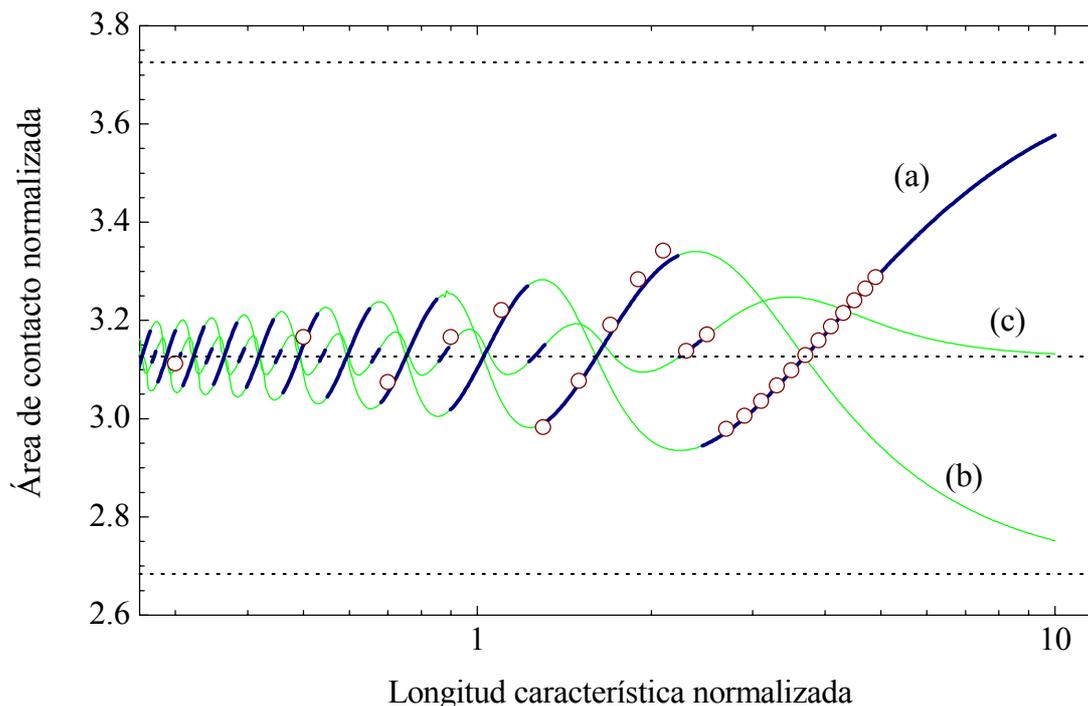


Figura 4.5: Área de contacto normalizada en función de la longitud característica del patrón de heterogeneidad normalizada para una superficie con un patrón de ajedrez. Los puntos representan los resultados obtenidos con *Surface Evolver* y las líneas continuas los obtenidos con los casquetes pseudoesféricos. En trazo más grueso se representan las áreas correspondientes a los estados de mínima energía. Las líneas discontinuas muestran el área de contacto de una gota hipotética sobre una superficie caracterizada respectivamente por la mojabilidad máxima, mínima y media. Los resultados están calculados para $\mu_0 = 0.15$ y $\mu_A = 0.50$.

Esta simetría nos permite restringir nuestra aproximación a aquellas gotas cuyo centro de la línea de contacto se encuentre en el centro de un cuadrado hidrófilo (Figuras 4.6a ó 4.6d), en el centro de un cuadrado hidrófobo (Figuras 4.6d ó 4.6f) o en el vértice de un cuadrado (Figuras 4.6b ó 4.6e).

Como se explicó anteriormente para el patrón a bandas, dos tendencias diferentes aparecen a valores extremos de $\tilde{\lambda}$, alcanzando situaciones casi homogéneas. Por un lado cuando el tamaño de la gota es mayor que la longitud característica (valores pequeños de $\tilde{\lambda}$) se encuentra una situación casi homogénea. Las gotas mojan numerosos cuadrados y la mojabilidad efectiva en este límite tiende al promedio en la superficie μ_0 . Por otro lado, cuando la gota es menor que la longitud característica (valores grandes de $\tilde{\lambda}$) se alcanza otra situación casi homogénea. La gota moja solo un cuadrado y el valor efectivo de la mojabilidad tiende a su valor más favorable ($\mu_0 + \mu_A$), es decir, la gota prefiere mojar un cuadrado hidrófilo que uno hidrófobo.

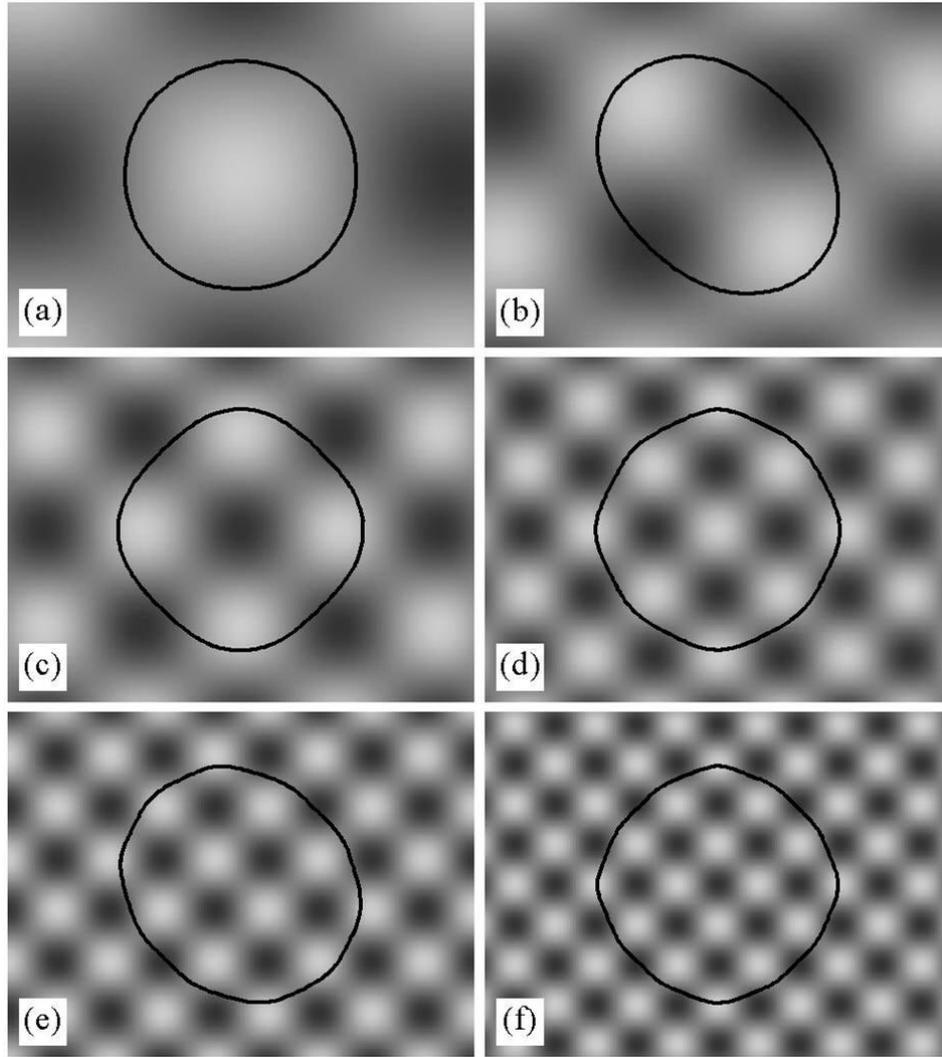


Figura 4.6: Líneas de contacto de gotas depositadas sobre una superficie con un patrón de ajedrez, para diferentes valores de $\tilde{\lambda}$. Los centros de las líneas de contacto se encuentran en tres posiciones distintas: en el centro de un cuadrado hidrófilo (a, d), en el de uno hidrófobo (c, f) o en el vértice de un cuadrado (b, e).

Finalmente comparamos nuestros resultados con el ángulo de contacto de Cassie:

$$\cos \theta_{Cassie} = \langle \mu \rangle = \frac{1}{A_S} \int_S \mu(x, y) dA = \frac{1}{A_S} \int_S \left(\mu_0 + \mu_A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \cos 2\pi \frac{y}{\lambda} \right) dA \rightarrow \mu_0$$

El ángulo de contacto de Cassie coincide con el ángulo de contacto intrínseco en una superficie homogénea caracterizada por la mojabilidad media de la superficie (μ_0). En la Figura 4.5 se muestra el área de contacto normalizada de una gota sobre una hipotética superficie homogénea cuya mojabilidad es igual a la mojabilidad media (línea discontinua central).

4.4.3 Histéresis y estados metaestables

Como ya mencionamos, la heterogeneidad causa histéresis en el ángulo de contacto. Si examinamos cuidadosamente los resultados obtenidos con *Surface Evolver*, encontramos en algunos casos, diferentes estados finales, al comenzar la minimización de la energía de distintas superficies de partida. Estos estados corresponden a gotas con el mismo volumen y sobre la misma superficie (idénticos valores de $\bar{\lambda}$), pero diferentes áreas de contacto.

En la Figura 4.7 se muestra el fenómeno de histéresis para el patrón a bandas. Se diferencian las áreas de contacto finales obtenidas desde dos estados iniciales diferentes: aquéllas correspondientes al avance y al retroceso. Las áreas de contacto de avance (cuadrados) fueron obtenidas a partir de una gota inicial que casi no mojaba la superficie. Contrariamente, las áreas de contacto de retroceso (puntos) fueron obtenidas a partir de una gota inicial que mojaba casi perfectamente la superficie. Como puede ser apreciado en la Figura 4.7, los valores de avance y retroceso no coinciden en un determinado intervalo. Más aún, la forma de las líneas de contacto correspondientes a estos dos estados finales son bastante diferentes (véase la Figura 4.8)

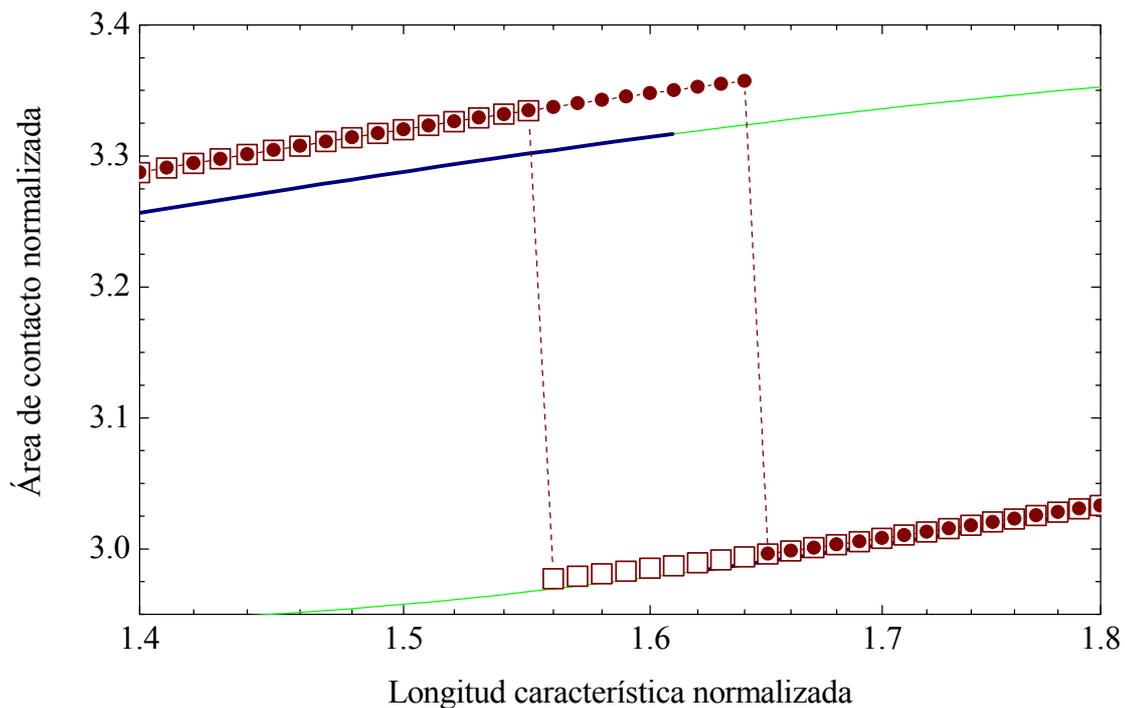


Figura 4.7: Detalle de la Figura 4.3. Área de contacto normalizada en función de la longitud característica del patrón de heterogeneidad normalizada para una superficie con un patrón a bandas. Los puntos que representan las simulaciones con *Surface Evolver* se han distinguido claramente. Las áreas de contacto correspondientes al avance con cuadrados y las del retroceso con círculos.

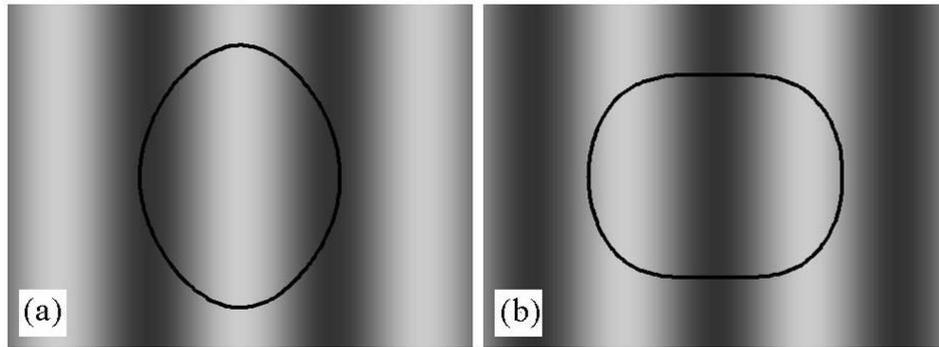


Figura 4.8: Diferentes líneas de contacto para dos gotas con igual volumen y sobre la misma superficie (mismo valor de $\bar{\lambda}$). (a) Gota en el avance. (b) Gota en el retroceso.

4.5 Estudio experimental

En esta sección daremos un breve repaso a algunas de las dificultades esenciales que encontramos en el estudio de la mojabilidad de superficies que presentan heterogeneidad macroscópica.

En primer lugar veremos la influencia de la histéresis del ángulo de contacto en el estudio de la multiplicidad de ángulos de contacto sobre superficies diseñadas siguiendo un patrón a bandas. También mostraremos algunos resultados de las consecuencias de una heterogeneidad extrema. Finalmente mostraremos un ejemplo real donde la heterogeneidad macroscópica tiene una gran influencia.

4.5.1 Materiales y métodos

Estos resultados fueron desarrollados en el instituto para la investigación del polímero IPFDD (Institut für Polymerforschung Dresden) en Dresde (Sajonia, Alemania) en los meses de mayo a julio de 2004.

Para el estudio de la mojabilidad de superficies con heterogeneidad macroscópica se utilizaron, superficies poliméricas siguiendo un patrón a bandas. Las superficies diseñadas por científicos del IPFDD consistían en una delgada capa de polímero recubriendo una oblea de silicio, que era atacada químicamente de manera controlada mediante el uso de una máscara. Tras la modificación de la superficie, ésta exhibía regiones de dos tipos, según hubiesen sido atacadas químicamente o no, aquéllas que presentaban ácido poliacrílico (PAA por sus iniciales en inglés: polyacrylic acid) y aquéllas que presentaban acrilato de polibutilo (PBA, en inglés polibutyl acrylate) (concretamente poli(acrilato de terc-butilo) con grupos terminales monocarboxílicos). De ahora en adelante utilizaremos estas abreviaturas PAA y PBA para referirnos a los materiales de las dos regiones bajo estudio.

Las superficies se diseñaron siguiendo un patrón a bandas, cuyo ancho presentaban valores entre 0.5 y 4mm. Sobre estas superficies se realizaron ciclos de avance y retroceso con gotas de agua de entre 50 y 250 microlitros.

La forma de las gotas fue capturada por dos cámaras que suministraban una vista superior de la gota, así como un perfil de la misma.

4.5.2 Mojabilidad de superficies homogéneas

Previo al estudio de la mojabilidad de las superficies heterogéneas diseñadas siguiendo un patrón a bandas abordamos el estudio de la mojabilidad de las superficies homogéneas formadas por cada uno de los materiales implicados en la creación del patrón de heterogeneidad.

La mojabilidad de estas superficies no presenta multiplicidad de ángulos de contacto. Sin embargo, presentan a pesar de su aparente homogeneidad un gran valor de histéresis. En las Figuras 4.9 y 4.10 podemos observar dos típicos ciclos de histéresis, uno de cada uno de los materiales.

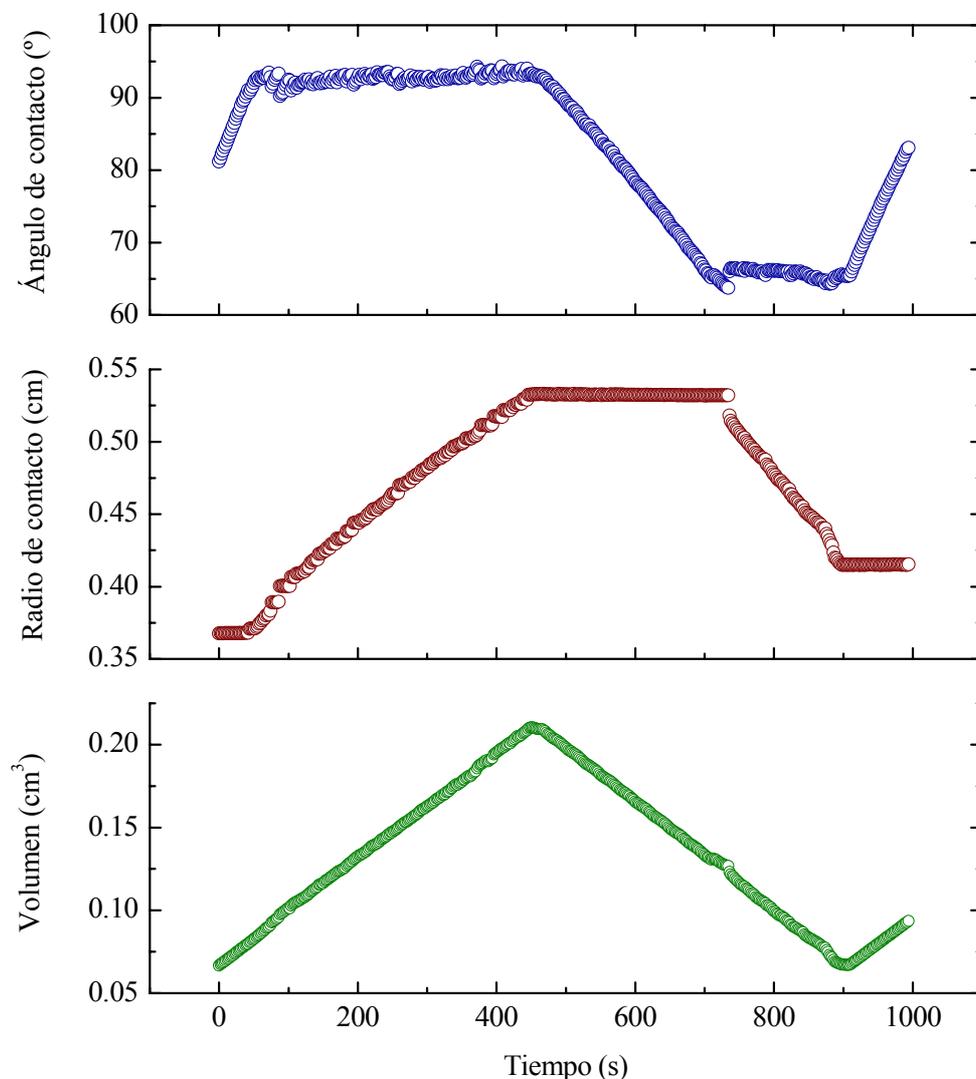


Figura 4.9: Ciclo de histéresis para la superficie de PBA. Presenta ángulos de avance y retroceso con valores de $\phi_A = 92.8^\circ \pm 0.6^\circ$ y $\phi_R = 65.7^\circ \pm 0.6^\circ$.

La superficie de PBA presenta ángulos de avance y retroceso con valores de $\phi_A = 92.8^\circ \pm 0.6^\circ$ y $\phi_R = 65.7^\circ \pm 0.6^\circ$. La histéresis del ángulo de contacto sobre estas superficies es de $\Delta\phi = 27.1^\circ \pm 1.2^\circ$, un valor bastante alto que tendrá enorme influencia en el estudio.

La superficie de PAA presenta un valor del ángulo de avance de $\phi_A = 64.5^\circ \pm 0.4^\circ$, muy similar al ángulo de retroceso de la superficie de PBA. Sin embargo no se encuentra ángulo de retroceso. En la Figura 4.10 podemos observar cómo no se alcanza un valor para el ángulo de contacto de retroceso como ocurría en la Figura 4.9. Esto pone de manifiesto además el alto valor de la histéresis sobre este material.

La ausencia de ángulo de retroceso sobre las superficies de PAA nos lleva a centrar nuestro estudio de la mojabilidad de las superficies heterogéneas al ángulo de contacto de avance.

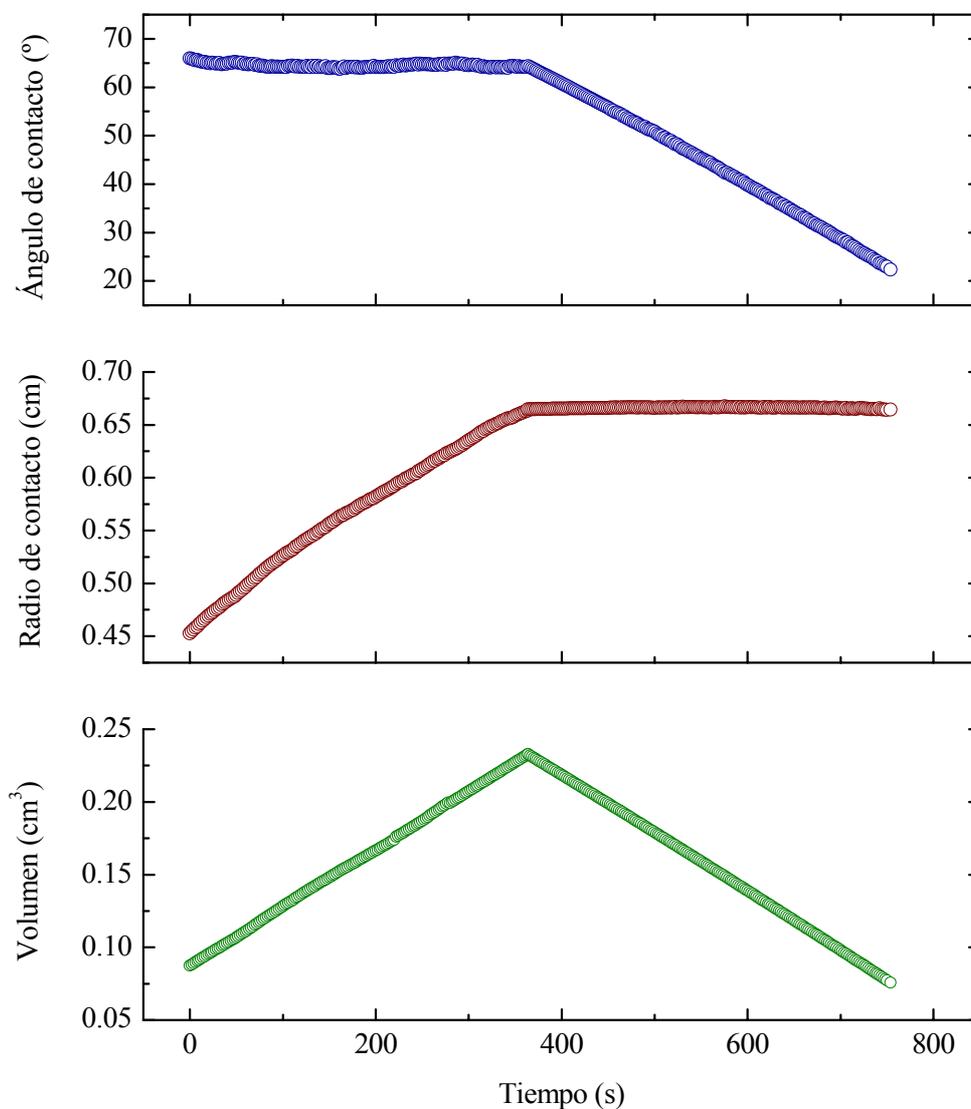


Figura 4.10: Ciclo de histéresis para la superficie de PAA. Presenta un ángulo de avance de $\phi_A = 64.5^\circ \pm 0.4^\circ$, mientras que no se encuentra ángulo de retroceso.

4.5.3 Análisis de gotas sésiles sin simetría axial

Las gotas sobre superficies con patrones de heterogeneidad macroscópicas presentan falta de simetría axial, de modo que las técnicas de análisis válidas para gotas axisimétricas no son adecuadas para este tipo de gotas.

Análogamente a las técnicas para gotas axisimétricas, la forma de las gotas es captada por cámaras obteniendo imágenes laterales o superiores de la gota. Sin embargo el análisis y la información obtenida de estas imágenes difieren del análisis y la información obtenida de las gotas sésiles axisimétricas.

Imagen lateral de la gota

La ausencia de simetría axial no nos permite conocer la forma completa de la gota a partir de un perfil. Un perfil suministra sólo el valor de los dos ángulos de contacto locales en el plano de la imagen. También podemos obtener el diámetro de contacto local y la altura de la gota.

Debido a la falta de información suministrada por los perfiles, es crucial elegir bien, qué perfiles han de captarse y analizar. En nuestro experimento nos decidimos por los dos perfiles principales, que de acuerdo a la simetría del sistema, se encuentra paralela y perpendicularmente a la dirección de las bandas.

Ha de tenerse en cuenta que los perfiles, no corresponden con la familia de curvas laplacianas utilizadas en las técnicas de análisis de gotas axisimétricas. En ocasiones se llega a decir que los perfiles no siguen curvas laplacianas (refiriéndose a que no siguen aquellas curvas que satisfacen la Ecuación de Laplace para superficies de revolución).

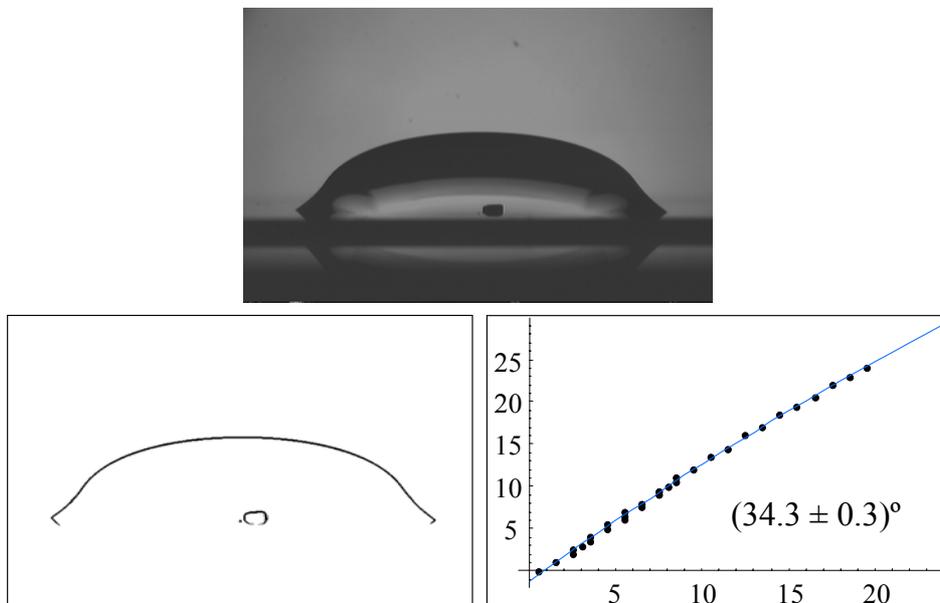


Figura 4.11: Obtención del ángulo de contacto a partir del perfil de una gota no axisimétrica. Arriba la imagen de la gota, tal y como es capturada por la cámara. A la izquierda, los bordes de la imagen. A la derecha el ajuste de los puntos del perfil cercanos a la región de contacto y la determinación del ángulo de contacto.

Distintos factores hacen inviable el ajuste de estas curvas, por lo que la medida del ángulo de contacto se hace mediante un ajuste polinómico del perfil de la gota en la zona cercana al contacto.

En la Figura 4.11 mostramos un ejemplo de los pasos seguidos para la obtención del ángulo de contacto de una gota sobre una de las superficies a bandas. En la parte superior tenemos la imagen de la gota, tal y como es capturada por las cámaras. A la izquierda encontramos los bordes de la imagen mediante un algoritmo de detección de contornos, finalmente ajustamos a un polinomio los puntos del perfil cercanos a la zona de contacto y obtenemos el ángulo de contacto.

Imagen superior de la gota

De manera análoga a cómo las técnicas de análisis de la forma de las gotas axisimétricas, determinan el radio de contacto de una gota sésil (con mojabilidad positiva) a partir de una vista superior, podemos obtener mediante un análisis de la forma de la gota desde una vista superior, la forma de la línea de contacto y el área de la superficie de contacto.

Para la determinación de la línea de contacto se siguieron los siguientes pasos (véase la Figura 4.12): En primer lugar la detección y binarización de los bordes de la imagen y en segundo lugar la agrupación de los bordes en tramos y la elección manual de los bordes pertenecientes a la línea de contacto.

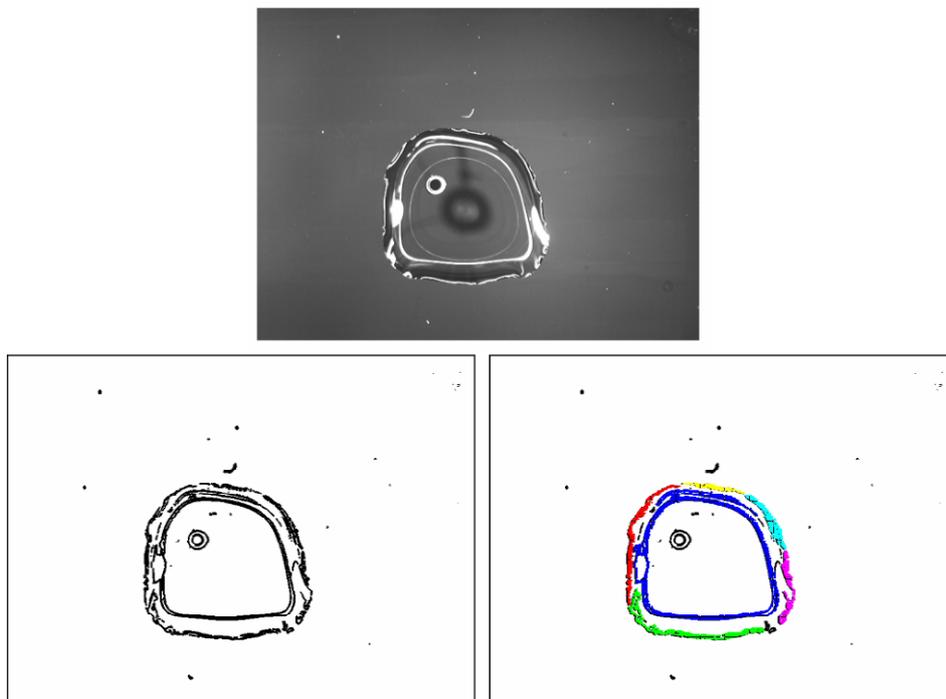


Figura 4.12: Obtención de la línea de contacto a partir de una imagen superior de una gota no axisimétrica. Arriba la imagen de la gota, tal y como es capturada por la cámara. A la izquierda, los bordes de la imagen. A la derecha los distintos tramos de bordes están marcados en distintos colores para la selección manual de aquéllos que forman la línea de contacto.

A pesar de la falta de información que se obtiene del ángulo de contacto a partir de una vista superior de la gota, si el volumen es conocido, se puede reconstruir la forma completa de la gota.

4.5.4 Multiplicidad de ángulos de contacto

En los cálculos y simulaciones analizados en la Sección 4.4 encontrábamos la necesidad de que las gotas en equilibrio sobre superficies a bandas, presenten cierta simetría. Esto no ocurre sobre las superficies que analizamos. Esta asimetría puede justificarse debido a la presencia de histéresis en el ángulo de contacto en cada banda. En las imágenes de la Figura 4.13 podemos observar como una gota, tras saltar una banda, no se acomoda completamente a su nueva situación, encontrando la mencionada asimetría.

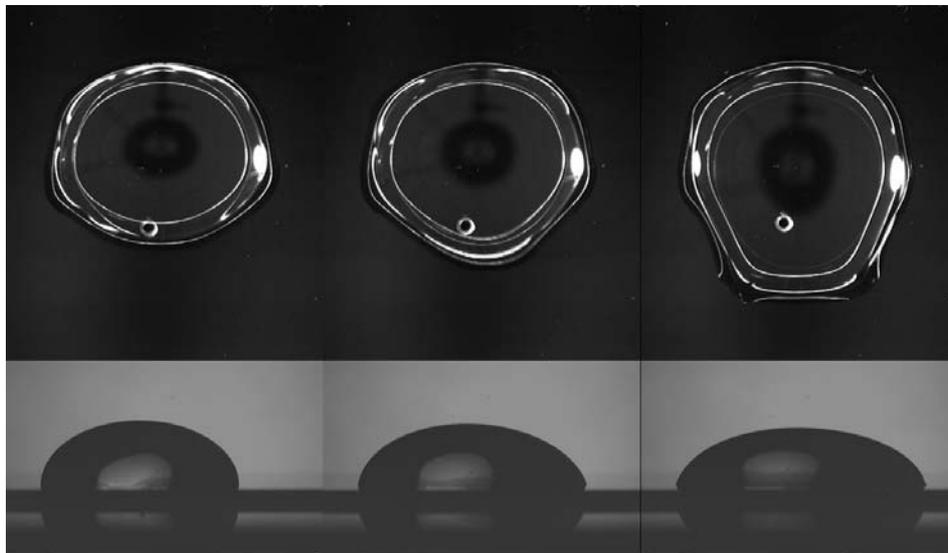


Figura 4.13: Avance de una gota sésil sobre una superficie heterogénea a bandas. En las imágenes podemos ver como la gota alcanza una forma asimétrica tras el salto de la banda más hidrófoba.

La histéresis del ángulo de contacto provoca una cierta relajación en las condiciones de simetría, pudiendo encontrarse ángulos de avance o de retroceso en distintas zonas de la gota. A continuación observaremos cómo varían las características de esta gota durante ese salto.

En las curvas de la Figura 4.14, observamos cómo varía el ángulo de contacto, el diámetro de contacto y la altura de la gota. Las curvas corresponden al análisis del avance a partir de dos imágenes laterales, una paralela a las bandas y la otra perpendicular a ellas.

En la Figura 4.14 podemos observar dos ritmos de avance: el radio de contacto correspondiente al perfil perpendicular a las bandas (Figura 4.14c) permanece atrancado previamente al salto, para avanzar bruscamente tras el salto, momento en el que el radio de contacto correspondiente al perfil paralelo a las bandas (Figura 4.14d) detiene su crecimiento.

El ángulo de contacto correspondiente al perfil perpendicular a las bandas (Figura 4.14a) alcanza los valores más altos, semejantes al valor del ángulo de avance de la

parte más hidrófoba (PBA): $\phi_A = 92.8^\circ \pm 0.6^\circ$. Por otro lado, el ángulo de contacto correspondiente al perfil paralelo a las bandas (Figura 4.14b) crece hasta un valor muy por debajo del valor promedio obtenido con los cosenos de los ángulos de avance y ligeramente superior al ángulo de avance de la parte más hidrófila (PAA): $\phi_A = 64.5^\circ \pm 0.4^\circ$ o al de retroceso de la parte más hidrófoba (PBA): $\phi_R = 65.7^\circ \pm 0.6^\circ$.

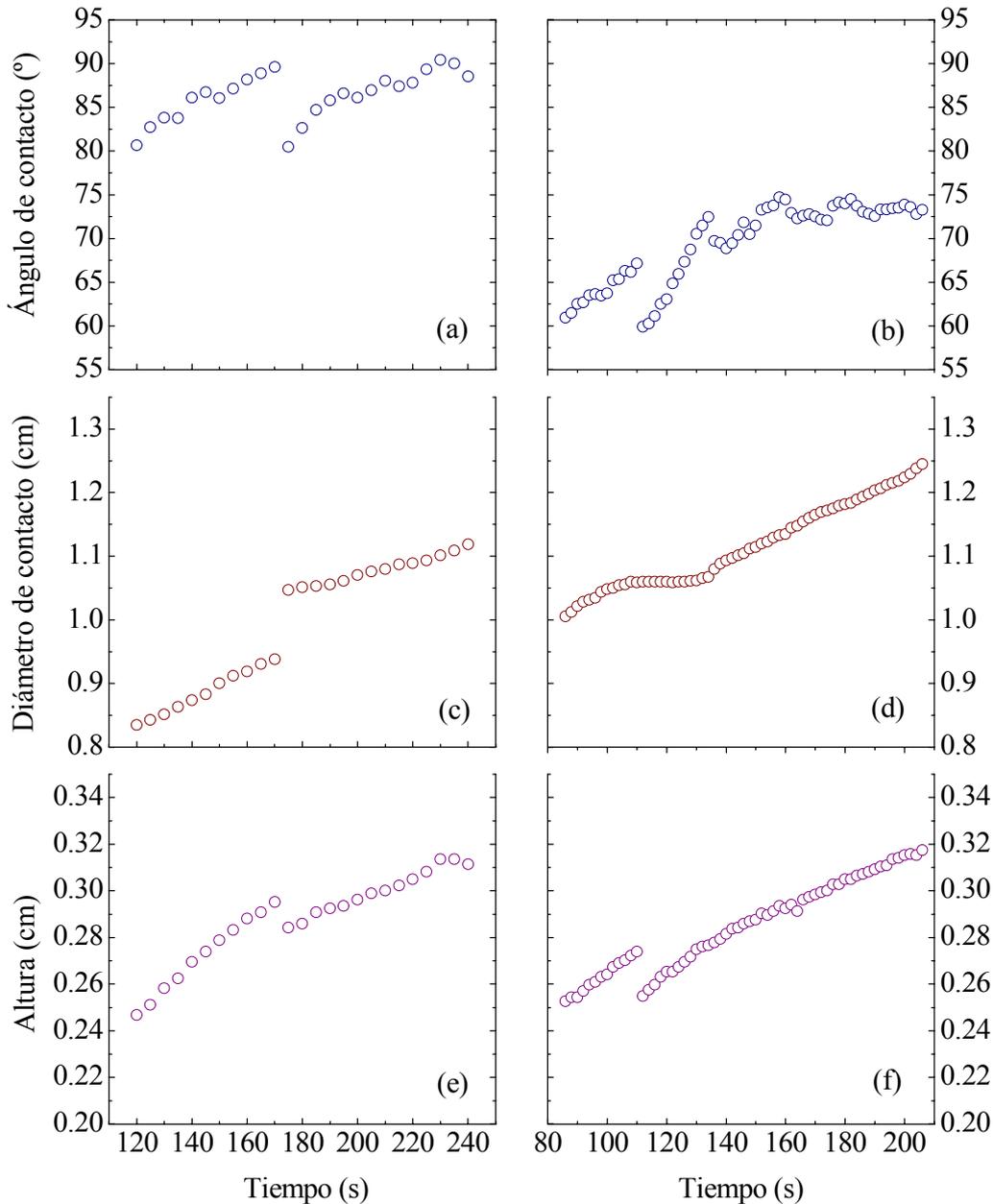


Figura 4.14: Magnitudes características del avance de una gota sobre una superficie heterogénea a bandas. Las curvas (a) (c) y (e) corresponden al análisis del avance desde una perfil tomado perpendicularmente a las bandas. Las curvas (b), (d) y (f) paralelamente a las bandas.

4.5.5 Mojado de superficies con heterogeneidad extrema

Finalmente nos detendremos brevemente en alguno de los aspectos cualitativos que presentan las superficies que presentan una heterogeneidad extrema. Este estudio fue realizado sobre superficies heterogéneas diseñadas con un patrón a bandas. Para ellos se recubrieron parcialmente obleas de silicio con un polímero hidrófobo.

En la Figura 4.15 podemos ver como obtenemos una gota sobre tres bandas hidrófilas.

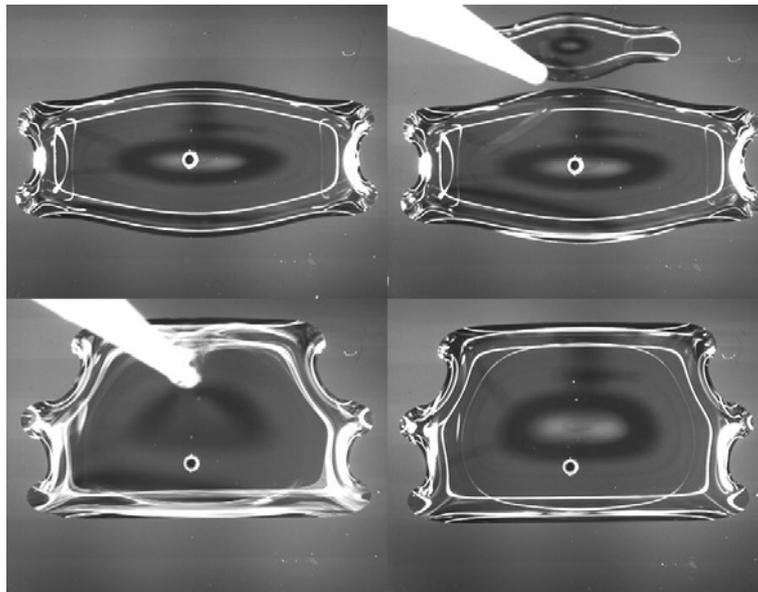


Figura 4.15: Crecimiento manual de una gota sobre dos bandas a una sobre tres bandas en una superficie a bandas con heterogeneidad extrema.

En la Figura 4.16 vemos algunas imágenes obtenidas en el retroceso de aquella gota. Observamos finalmente que la gota acaba dividiéndose.

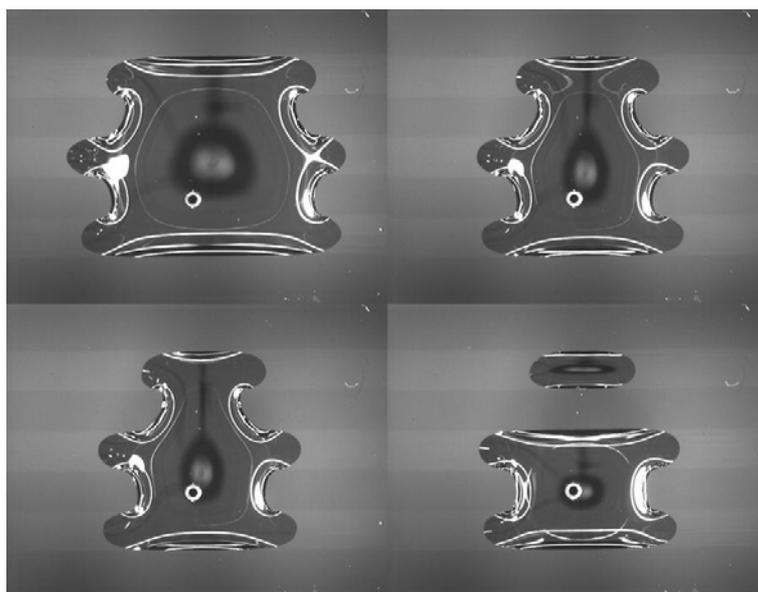


Figura 4.16: Retroceso de una gota sobre una superficie a bandas con heterogeneidad extrema. La gota acaba subdividiéndose en dos.

Índice del Capítulo

5	Nuevo enfoque en el mojado de superficies	93
5.1	Introducción.....	93
5.1.1	Situaciones ideales de mojado.....	93
5.2	Mojado isótropo.....	94
5.2.1	Modelo bidimensional o de traslación.....	95
5.3	Mojado anisótropo sin histéresis	98
5.3.1	Problema básico del mojado anisótropo sin histéresis	98

5 Nuevo enfoque en el mojado de superficies

5.1 Introducción

Las características de las superficies favorecen la aparición de diversos fenómenos en el mojado de superficies que complican su estudio y comprensión. Entre ellos destacan la multiplicidad de ángulos de contacto y la histéresis del ángulo de contacto. Estos fenómenos, a pesar de ser muy conocidos, no tienen una explicación clara.

Si bien la histéresis del ángulo de contacto es una evidencia, para su descripción apenas existen algunos modelos válidos para casos restringidos y de naturaleza experimental. Se admite que esta histéresis no es una cualidad intrínseca de la superficie y se atribuye su existencia a la rugosidad y heterogeneidad microscópicas que en mayor o menor medida presentan todas las superficies reales.

Del mismo modo la tensión de línea, es objeto de discusión, y numerosos autores consideran su naturaleza intrínseca a la línea, tal y como ocurre con la tensión superficial, otros consideran su naturaleza una consecuencia de las características de la superficie, mientras que otros sólo atienden a su valor experimental. Siendo éste, a menudo, también objeto de diferencias.

Como ocurre a menudo en la naturaleza, el estudio completo y exhaustivo de cualquier problema, por sencillo que sea, encierra numerosas dificultades, pero también, en ocasiones, el estudio profundo del problema más simple encierra las claves para el estudio de sistemas mucho más complejos.

En este capítulo pretendemos adentrarnos en el estudio de los problemas más sencillos que presenta el mojado de superficies en busca de las claves que permitan la interpretación de fenómenos tales como la histéresis del ángulo de contacto, la dependencia del ángulo de contacto con el tamaño del sistema, etc.

5.1.1 Situaciones ideales de mojado

La situación más sencilla de describir en el mojado de superficies es aquella, en la que a pesar de la rugosidad y heterogeneidad microscópicas, la línea de contacto observa la misma realidad en todos sus puntos. Llamamos a esta situación particular en el mojado de superficies mojado isótropo, ya que el mojado es el mismo en todas las direcciones del frente de mojado (Figura 5.1). A menudo, esta condición permite imponer simetrías en el sistema que facilita su estudio, y por ello ha sido la situación más estudiada desde el punto de vista descriptivo.

Cualquier otra situación de mojado se trataría de mojado anisótropo, ya que el comportamiento del frente de mojado sería distinto según sea la realidad que se presenta ante la línea de contacto. Sin embargo hay una situación especial en el mojado

anisótropo en la que cada punto de la línea de contacto observa ante sí siempre la misma realidad, aunque esta realidad varía de un punto a otro (Figura 5.2). Bajo estas condiciones, el mojado no presenta histéresis en el ángulo de contacto, de modo que llamaremos a esta situación ideal del mojado de superficies, mojado anisótropo sin histéresis. Cualquier otra situación se considerará mojado anisótropo general.

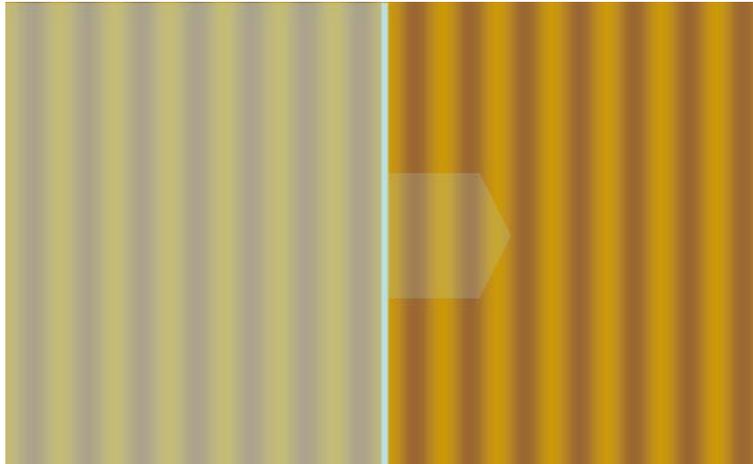


Figura 5.1: Representación esquemática de una situación de mojado isotrópico. La línea de contacto se sitúa paralela a las bandas, de modo que todo punto de la línea de contacto observa la misma realidad.

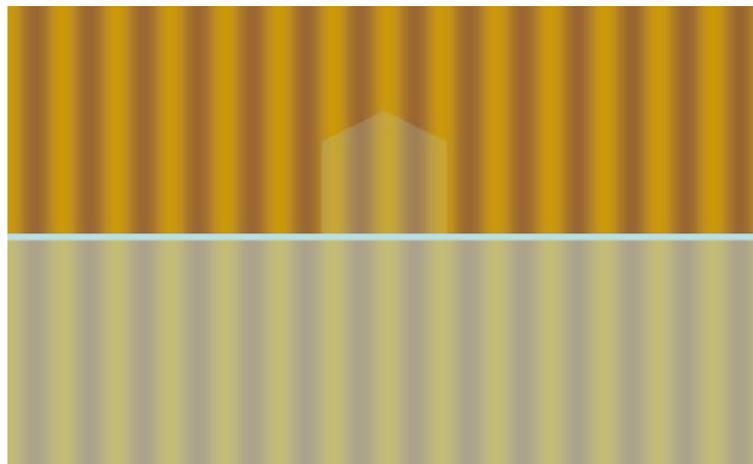


Figura 5.2: Representación esquemática de una situación de mojado anisótropo sin histéresis. La línea de contacto se sitúa perpendicular a las bandas, de modo que cada punto de la línea de contacto observa la misma realidad ante sí que tras de sí.

A continuación nos detendremos a estudiar con detalle estas situaciones y sus consecuencias en la descripción del mojado de superficies.

5.2 Mojado isotrópico

El mojado isotrópico describe aquella situación ideal en el mojado en el que todos los puntos de la línea de contacto observan la misma realidad al mojar. Los sistemas que

exhiben mojado isótropo no presentan multiplicidad de ángulos de contacto. Por ello han sido estudiados ampliamente, dejando de lado a menudo a la multiplicidad de ángulos de contacto como a situaciones de mojado anisótropo. Además la histéresis del ángulo de contacto en estos sistemas se describe fácilmente en términos de su rugosidad o heterogeneidad microscópicas.

Si estudiamos el mojado isótropo, debemos imponer a nuestro sistema la misma simetría que las características de la superficie. De este modo obtenemos dos situaciones particularmente sencillas. Superficies planas cuyas características siguen un patrón a bandas para meniscos con simetría de traslación y superficies planas con un patrón de coronas circulares concéntricas para gotas.

5.2.1 Modelo bidimensional o de traslación

A menudo en el estudio del mojado de superficies se recurre a la siguiente simplificación: considerar gotas planas, suprimiendo una de las dimensiones horizontales. En ocasiones, en lugar de hacer desaparecer esta dimensión se supone simetría en esa dirección, obteniendo así una idealización que se ha dado en llamar gotas cilíndricas. Queremos poner de relieve que esta simplificación reduce el estudio del mojado de superficies a situaciones de mojado isótropo.

Esta situación también ocurre, sin necesidad de simplificaciones como las anteriores en la formación de meniscos con simetría de traslación sobre superficies planas.

Analicemos el sistema con simetría de traslación que se conoce como gotas con forma cilíndrica. Las características de la superficie variarán sólo en una dirección.

Las características del mojado en condiciones de mojado isótropo han sido profusamente estudiadas. A continuación nos detendremos en dos ejemplos sencillos, uno donde la superficie es lisa y heterogénea, otro donde la superficie es rugosa y homogénea.

Superficies heterogéneas

Sobre superficies heterogéneas los valores máximo y mínimo del ángulo de contacto, corresponden con los valores mínimo y máximo de la mojabilidad.

Consideremos una superficie plana, lisa y heterogénea con un patrón a bandas, cuya mojabilidad varía senoidalmente. La rugosidad y mojabilidad de la superficie pueden ser descritas mediante las siguientes expresiones:

$$\zeta(x) = 0 \quad (5.1)$$

$$\mu(x) = \mu_0 + \mu_A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (5.2)$$

donde μ_0 es la mojabilidad media, μ_A la amplitud de la variación de la mojabilidad y λ su longitud característica.

El valor máximo del ángulo de contacto θ^+ se encuentra cuando la línea de contacto se halla sobre la región de menor mojabilidad. De acuerdo a la ecuación (5.2), esto ocurre cuando la posición de la línea de contacto verifica:

$$x^+ = \left(k + \frac{1}{2}\right)\lambda ; k \in \mathbb{N} \quad (5.3)$$

donde k es un número natural. El coseno del ángulo de contacto será:

$$\cos \theta^+ = \mu(x^+) = \mu_0 - \mu_A \quad (5.4)$$

Análogamente el valor mínimo del ángulo de contacto θ^- se encuentra cuando la línea de contacto se encuentra sobre la región de mayor mojabilidad. La posición de la línea de contacto verifica:

$$x^- = k \lambda ; k \in \mathbb{N} \quad (5.5)$$

y el coseno del ángulo de contacto:

$$\cos \theta^- = \mu(x^-) = \mu_0 + \mu_A \quad (5.6)$$

La histéresis del ángulo de contacto en un sistema como éste, está bien definida, y su valor depende de los valores extremos de la mojabilidad. El valor de la histéresis $\Delta\theta$, considerado como la diferencia entre los valores máximo y mínimo del ángulo de contacto es:

$$\Delta\theta = \theta^+ - \theta^- = \arccos(\mu_0 - \mu_A) - \arccos(\mu_0 + \mu_A) \quad (5.7)$$

El ángulo de contacto varía entre los valores máximo y mínimo dando a lugar a múltiples estados. Aquél que alcanza el mínimo en la energía del sistema, conocido como ángulo de equilibrio, es según la ecuación de Cassie, aquél cuyo coseno coincide con el valor promedio de la mojabilidad de la superficie:

$$\cos \theta^* = \langle \mu(x) \rangle = \mu_0 \quad (5.8)$$

Nótese que éste valor coincide en esta situación con el promedio obtenido con los cosenos de los ángulos de contacto máximo y mínimo:

$$\cos \theta^o = \frac{\cos \theta^+ + \cos \theta^-}{2} = \mu_0 \quad (5.9)$$

Esta equivalencia ocurre debido a la simetría de la variación de la mojabilidad respecto a su valor intermedio.

Superficies rugosas

Tomemos ahora otro caso igualmente sencillo, una superficie plana, homogénea, cuya rugosidad varía según una función del tipo:

Consideremos el siguiente ejemplo:

Consideremos una superficie plana horizontal, homogénea químicamente cuya rugosidad sigue un patrón ondulado a bandas. La rugosidad y la mojabilidad de la superficie pueden ser descritas mediante las siguientes expresiones:

$$\zeta(x) = \zeta_A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (5.10)$$

$$\mu(x) = \mu_0 \quad (5.11)$$

donde ζ_A es la amplitud de la rugosidad y λ es la longitud característica de la rugosidad.

Al tratarse de una superficie homogénea, el ángulo de contacto geométrico θ , es el mismo en todos los puntos de la línea de contacto.

$$\theta = \arccos \mu_0 \quad (5.12)$$

Sin embargo, el ángulo que forma la superficie del líquido con el plano horizontal que caracteriza aparentemente la superficie, conocido como ángulo de contacto aparente ϕ varía a lo largo de la superficie verificando:

$$\phi = \theta + \alpha \quad (5.13)$$

donde α es la pendiente de la superficie en el punto de contacto:

$$\tan \alpha = \zeta'(x) = -2\pi \frac{\zeta_A}{\lambda} \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (5.14)$$

El valor máximo del ángulo de contacto aparente ϕ^+ se encuentra cuando la línea de contacto se halla en la región que tenga mayor pendiente descendiente (menor pendiente absoluta). De acuerdo a la ecuación anterior (5.14) la posición de la línea de contacto ha de verificar:

$$x^+ = \left(k + \frac{3}{4}\right)\lambda ; k \in \mathbb{N} \quad (5.15)$$

El ángulo de contacto aparente máximo será:

$$\phi^+ = \theta + \alpha(x^+) = \theta + 2\pi \frac{\zeta_A}{\lambda} \quad (5.16)$$

Análogamente, el valor mínimo del ángulo de contacto aparente ϕ^- se encuentra cuando la línea de contacto se halla en la región que tenga mayor pendiente creciente (mayor pendiente absoluta). Su posición verifica:

$$x^- = \left(k + \frac{1}{4}\right)\lambda ; k \in \mathbb{N} \quad (5.17)$$

El ángulo de contacto aparente mínimo será:

$$\phi^- = \theta + \alpha(x^-) = \theta - 2\pi \frac{\zeta_A}{\lambda} \quad (5.18)$$

La histéresis del ángulo de contacto observable sobre superficies rugosas en condiciones de mojado como éstas, depende de los valores máximos de la pendiente de la superficie: Así el valor de la histéresis $\Delta\phi$ será:

$$\Delta\phi = \phi^+ - \phi^- = 4\pi \frac{\zeta_A}{\lambda} \quad (5.19)$$

Entre los posibles valores del ángulo de contacto observable. Aquél que representa el estado de menor energía, conocido como ángulo de contacto de equilibrio ϕ^* , viene dado por la mojabilidad observable de la superficie.

$$\cos \phi^* = \mu_{obs} = r_W \mu \quad (5.20)$$

Debido a la rugosidad de la superficie, la mojabilidad de la superficie se ve incrementada aparentemente, inversamente a cómo aparentemente se reduce su

extensión. El factor que relaciona el área real de la superficie y su área aparente es conocido como factor de rugosidad o factor de Wenzel r_W .

$$r_W = \frac{1}{A_S} \int_S \sqrt{1 + \zeta'(x)^2} dA \quad (5.21)$$

En el caso que nos ocupa, dada la simetría de la superficie de la superficie, podemos calcular el factor sobre una ondulación:

$$r_W = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \sqrt{1 + \zeta'(x)^2} dx = \sqrt{1 + \frac{4\pi^2 \zeta_A^2}{\lambda^2}} \frac{2}{\pi} \text{EllipticE} \left(\frac{4\pi^2 \zeta_A^2}{4\pi^2 \zeta_A^2 + \lambda^2} \right) \quad (5.22)$$

Nótese que el ángulo de contacto intermedio es:

$$\phi^o = \theta = \arccos \mu_0 \quad (5.23)$$

mientras que el valor de equilibrio es:

$$\phi^* = \arccos(r_W \mu_0) \quad (5.24)$$

donde:

$$r \approx 1 + \left(\frac{\pi \zeta_A}{\lambda} \right)^2 - \frac{3}{4} \left(\frac{\pi \zeta_A}{\lambda} \right)^4 + \frac{5}{4} \left(\frac{\pi \zeta_A}{\lambda} \right)^6 \quad (5.25)$$

5.3 Mojado anisótropo sin histéresis

El mojado isótropo describe aquella situación en el mojado de superficies en la que todos los puntos de la línea de contacto observan ante ellos la misma realidad. Cualquier otro caso se considera mojado anisótropo. Pero de las situaciones que presenta el mojado anisótropo, hay una especial que se caracteriza por la ausencia de histéresis del ángulo de contacto. Esta situación conocida como mojado anisótropo sin histéresis es de algún modo antagónica al mojado isótropo en sus características. Se define la situación de mojado anisótropo sin histéresis como aquella en la que cualquier punto de la línea de contacto encuentra ante sí, la misma realidad que deja tras de sí. Aunque esta realidad sea distinta de un punto a otro. Desde una visión dinámica del mojado, podemos decir que un punto cualquiera de la línea de contacto observa la misma realidad con el mojado.

El mojado anisótropo presenta naturalmente multiplicidad de ángulos de contacto al mismo nivel de la rugosidad o heterogeneidad que la produce. Esta multiplicidad de ángulos de contacto observables puede difuminarse en escalas superiores, encontrándose ausencia de multiplicidad de ángulos de contacto a escala macroscópica cuando la multiplicidad de ángulos de contacto tiene origen microscópico.

5.3.1 Problema básico del mojado anisótropo sin histéresis

Las situaciones propias del mojado anisótropo sin histéresis, están considerablemente menos estudiadas que las del mojado isótropo. Fruto de un planteamiento sencillo encontramos el siguiente problema básico que a pesar de su sencillez no tiene una

resolución trivial. Aún más, este sencillo problema puede darnos las claves para afrontar estudios mucho más complicados.

Una superficie que presente una heterogeneidad microscópica, tendrá aparentemente un aspecto homogéneo, y su mojabilidad observable, corresponderá con el valor promedio de la mojabilidad microscópica. Si sobre ella se forma idealmente una interfaz en situación de mojado anisótropo sin histéresis, el ángulo de contacto observable corresponderá con el valor de la mojabilidad observable, de acuerdo con la ecuación de Cassie (véase 2.6.4). Sin embargo microscópicamente, de acuerdo a la interpretación geométrica de la ecuación de Young (véase 2.2.2), debemos observar una multiplicidad de ángulos de contacto de acuerdo a la distribución de la heterogeneidad. Esta multiplicidad de ángulos de contacto forma inevitablemente en la superficie del líquido una ondulación en la zona de contacto de una extensión semejante a la longitud característica de la heterogeneidad. En la Figura 5.3 podemos ver esto.

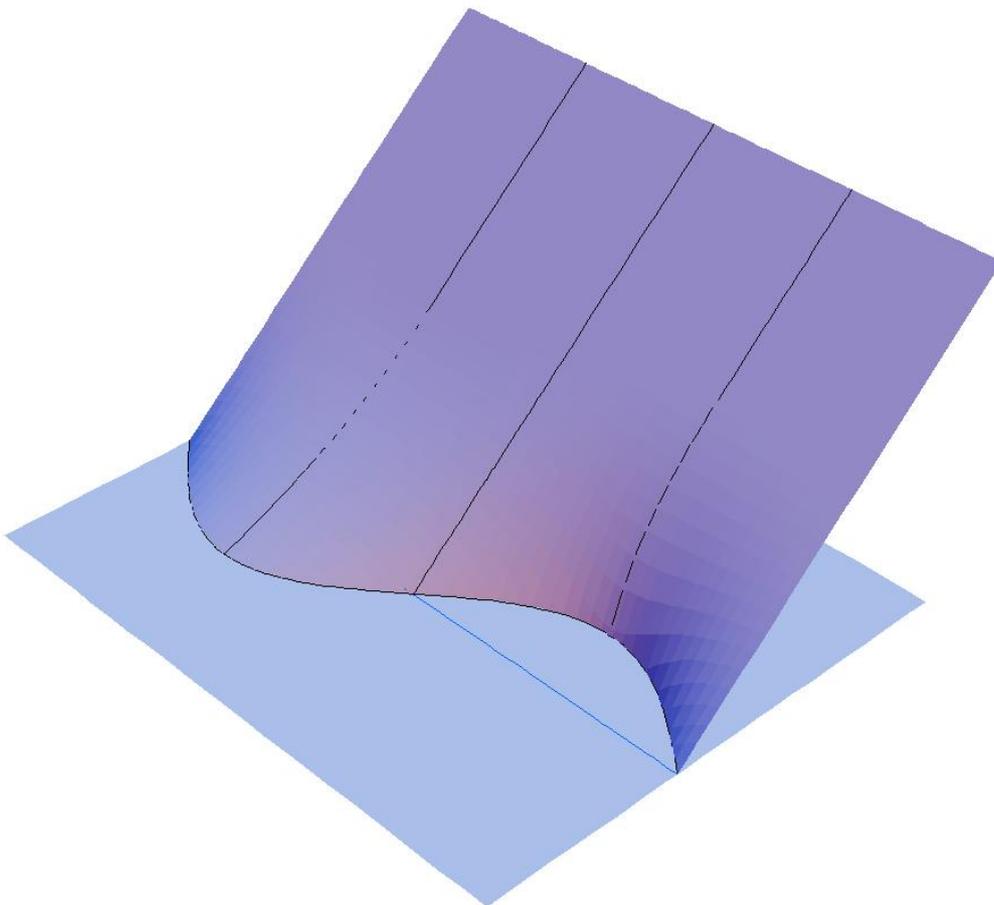


Figura 5.3: Representación de la forma de la superficie del líquido en una situación de mojado anisótropo sin histéresis.

Consideremos la siguiente situación ideal de mojado anisótropo sin histéresis: una superficie plana, lisa y microscópicamente heterogénea, cuya mojabilidad sigue un patrón a bandas que varía senoidalmente en torno al valor de mojabilidad cero:

$$\zeta(x) = 0 \quad (5.26)$$

$$\mu(x) = \mu_A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (5.27)$$

Macroscópicamente esta superficie tendrá la apariencia de una superficie homogénea con mojabilidad cero. En la situación de mojado anisótropo sin histéresis, la superficie del líquido tendrá la forma aparente de un frente plano perpendicular a la superficie, de modo que la línea de contacto sea perpendicular a las bandas (Figura 5.4). Nótese que la situación contraria, con la línea de contacto paralela a las bandas es una situación de mojado isótropo.

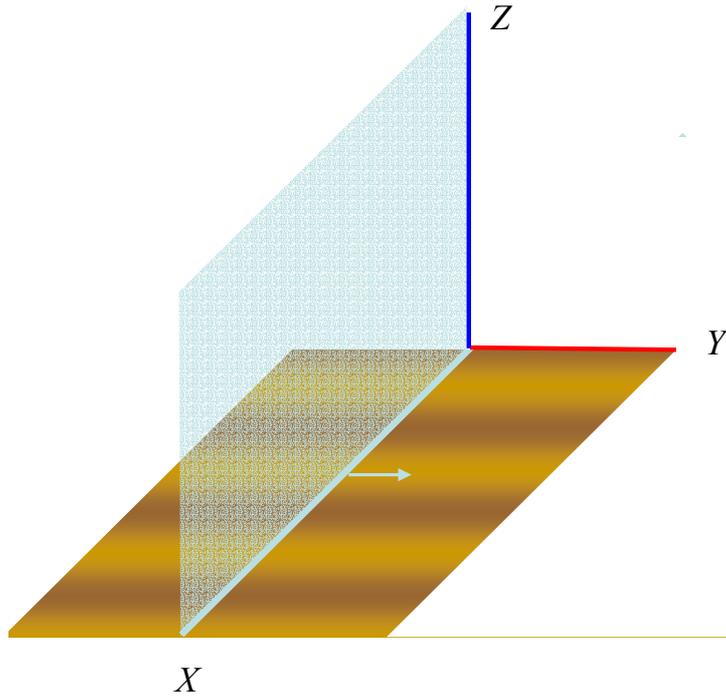


Figura 5.4: Representación esquemática de una situación de mojado anisótropo sin histéresis sobre una superficie heterogénea con un patrón a bandas cuya mojabilidad oscila en torno al valor cero.

Si describimos la interfaz por una parametrización del tipo:

$$\vec{r}_\Sigma(x, z) = (x, y(x, z), z) \quad (5.28)$$

La ecuación de Young–Laplace en ausencia de gravedad tiene la forma:

$$\mathcal{H}_y(x, z) = \frac{y_{xx}(1 + y_z^2) - 2y_x y_z y_{xz} + y_{zz}(1 + y_x^2)}{2(1 + y_x^2 + y_z^2)^{3/2}} = \frac{1}{r_0} \quad (5.29)$$

El ángulo que forman las interfaces sólido-líquido y líquido-vapor será equivalente al que forman sus vectores normales (\mathbf{n}_S y \mathbf{n}_Σ), de modo que la ecuación de Young puede expresarse como:

$$\cos\theta(x) = \mathbf{n}_S \cdot \mathbf{n}_{\Sigma,0} = \mu(x) \quad (5.30)$$

donde \mathbf{n}_S y $\mathbf{n}_{\Sigma,0}$ son dos vectores unitarios normales a la superficie del sólido S y del líquido Σ respectivamente, en un punto cualquiera de la línea de contacto. El vector normal a la superficie plana y horizontal del sólido será:

$$\mathbf{n}_S = (0, 0, 1)$$

El vector normal \mathbf{n}_Σ es perpendicular a los vectores tangentes a la superficie ($\boldsymbol{\tau}_x$ y $\boldsymbol{\tau}_z$) en un punto cualquiera de la línea de contacto ($z = 0$), de modo que:

$$\mathbf{n}_{\Sigma,0} = \frac{\boldsymbol{\tau}_x \times \boldsymbol{\tau}_z}{|\boldsymbol{\tau}_x \times \boldsymbol{\tau}_z|} \Big|_{z=0} = \frac{(1, y_x, 0) \times (0, y_z, 1)}{|(1, y_x, 0) \times (0, y_z, 1)|} \Big|_{z=0} = \frac{(y_x, -1, y_z)}{\sqrt{1 + y_x^2 + y_z^2}} \Big|_{z=0}$$

con lo que la ecuación de Young queda:

$$\cos \theta(x) = \frac{y_z(x, 0)}{\sqrt{1 + y_x(x, 0)^2 + y_z(x, 0)^2}} = \mu(x) \quad (5.31)$$

Solución aproximada

Este problema no tiene una solución que se exprese de manera amigable, y ha de integrarse numéricamente. A continuación proponemos una solución aproximada que verifica la ecuación de Young, pero que solo satisface aproximadamente la ecuación de Young–Laplace.

Consideraremos que la línea de contacto se pliega senoidalmente del mismo modo que varía la mojabilidad de la superficie del sólido y que este pliegue desaparece con la altura de manera hiperbólica, de modo que la superficie del líquido quede descrita mediante:

$$y(x, z) = \frac{A}{z + B} \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (5.32)$$

donde las constantes A y B permanecen indeterminadas.

Para que ésta función $y(x, z)$ verifique la ecuación de Young, imponemos las siguientes condiciones para determinar el valor de las constantes A y B :

$$\cos \theta(0) = \mu(0)$$

$$\frac{d}{dx} \cos \theta(x) \Big|_{x=\lambda/4} = \mu'(\lambda/4)$$

encontrando:

$$A = \frac{\lambda^2 \mu_A}{4\pi^2 \sqrt{1 - \mu_A^2}} \quad (5.33)$$

$$B = \frac{\lambda}{2\pi} \quad (5.34)$$

y obteniendo finalmente la solución aproximada (Figura 5.5):

$$y(x, z) = \frac{\lambda \mu_A}{2\pi \sqrt{1 - \mu_A^2}} \left(1 + 2\pi \frac{z}{\lambda}\right)^{-1} \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (5.35)$$

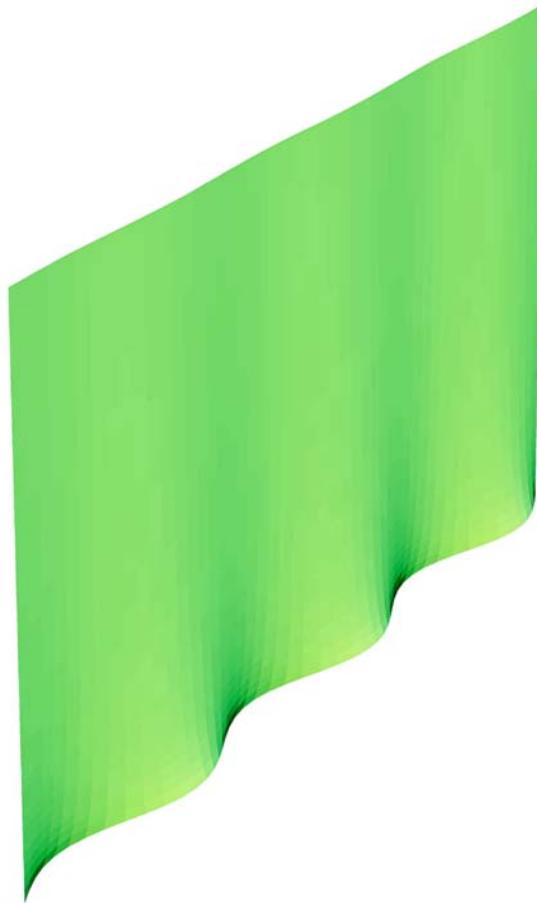


Figura 5.5: Forma de la solución aproximada de la superficie de un líquido sobre una superficie heterogénea con un patrón a bandas cuya mojabilidad oscila en torno al valor cero en situación de mojado anisótropo sin histéresis.

La línea de contacto tendrá una forma ondulada de acuerdo a:

$$y(x) = y_A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (5.36)$$

Esto nos conduce a la siguiente relación para la amplitud de la ondulación de la línea de contacto:

$$y_A = \frac{A}{B} = \frac{\lambda \mu_A}{2\pi \sqrt{1 - \mu_A^2}} \quad (5.37)$$

La ondulación de la línea de contacto produce un exceso de interfaz respecto a la interfaz aparente. Para superficies moderadamente heterogéneas esta diferencia puede expresarse como:

$$\Delta A \approx \frac{\lambda \mu_A^2}{6\pi} \quad (5.38)$$

Este exceso de superficie del líquido, respecto a la observada macroscópicamente, supone un exceso de energía por unidad de longitud que podría considerarse como una contribución a la tensión de línea.

Conclusiones

Summary

Surface Wetting, understood as the study of its linked phenomena, makes part of the Surface Physics. This discipline emphasizes a highly important characteristic in the study of real physic systems: the energy density correlated with the surfaces, as a consequence of the bound up nature between two phases with different internal characteristics. This surface energy, or energy-per-unit-area, is also commonly known as surface tension, due to the tension caused on the interfaces between two fluids, just alike the tension of the elastic membranes. In spite of its roughness, the solid surfaces present that surface energy, which generates different interface tensions according to the fluid with which it forms an interface. The surface energy characteristics, in spite of their importance, are often forgotten in our perception of the world around us. However, if we don't take them into account, we could hardly describe phenomena as the colloid dispersion stability, the adhesion or the surface wettability.

The Surface Wetting covers those situations in which three phases are taken into account: a solid and two immiscible fluid phases, which give birth to a competition between the formation and extension of the corresponding three interfaces. The typical system formed by a solid, a liquid and its vapour is commonly analysed. This system is composed of three interfaces (solid-liquid, solid-vapour and liquid-vapour). The intersection line between them is known as the contact line.

At the beginning of the 19th century, the study of these phenomena led to two fundamental equations in the study of Surface Wetting:

(i) The fundamental equation of interfaces between fluids, or Young-Laplace Equation, which determines the relation between the mean curvature formed by the surfaces with a possibility to be deformed and the pressure difference between the phases present on both sides of the surface.

(ii) The fundamental equation of surface wettability, or Young equation, determines the competition equilibrium on the extension of the three interfaces present in the three phase systems. This equation determines the angle formed by the solid-liquid and liquid-vapour interfaces, known as contact angle, according to the three interfacial tensions of the system.

Historically, the wettability concept is often used for the surface wetting analysis in a qualitative way. That is why there is no generalized definition of wettability in a quantitative point of view. Instead, it is often referred to the intrinsic contact angle of the surface wetting. However, these virtual angle use and application lead to confusion. As an alternative, we propose a physic definition for the wettability concept, in respect of its significance.

We usually consider that a liquid wets a solid surface when the liquid spreads on this surface, which increases the solid-liquid interface area, known as contact surface and reduces the solid-vapour interface. When the liquid wets well a surface, the contact

angle has low values, ideally reaching, as a limit, the perfect wetting situation with a 0° angle. On the contrary, when the liquid wets poorly the surface, the contact angle has high values, ideally reaching 180° , for a non-wetting situation.

The surface physic wettability by a liquid is here defined as an adimensional quantity that quantifies the surface wetting appropriateness using the relation between the solid surface energy reduction with the wetting and the liquid surface energy. This wettability definition keeps a tight relation with the Young equation and allows us to go into the surface wetting phenomena significance and understanding in depth.

In spite of the 200 years relevance of the Young equation, still, a great number of scientific works doubt its validity or applicability. This work pretends to contribute to the necessary term appropriateness in order to avoid ambiguity, allow the correct equation interpretation and contribute to the careful formalism development. This can be advantageous not only for the phenomena understanding but also for the good focus of the problem apprehension and the future incorporation of still developing modern mathematic tools.

Contact angle, as many other physic quantities, presents different values according to the use and application made from the concept. That is why we can find systems showing different contact angles according to the scale and the references used to determine this angle. We will be able to differentiate observable or geometric, real or apparent, macroscopic or microscopic angles, etc. With this work, we are pretending to make the numerous difficulties of the contact angle definition and the consequences of some equation interpretations (as the Young equation) clearer.

Due to the real solid surface nature, the contact angle presents some natural indeterminacy, mainly as a consequence of the surface proper roughness and energetic heterogeneity. That fact leads to two phenomena of great importance within the real surface wetting study: the contact angle hysteresis and the contact angle multiplicity. The first one, the contact angle hysteresis (c.a.h.), reveals the indeterminacy presented by the observable contact angle of a system as a consequence of how the system has reached this state or equilibrium situation. The second one, the contact angle multiplicity (c.a.m.), reveals the indeterminacy shown by the contact angle along a system contact line in a given state. Both phenomena are closely linked and the appropriate understanding of one of them does mean the appropriate understanding of the other.

During the course of this research work, we have tried to analyse the real system phenomenology from not only a theoretical but also an experimental point of view. To complete it, we have done some experimental analysis, which have also helped us to be familiarized with the phenomenology of the systems and to illustrate their difficulties.

First, we present an experimental contact angle hysteresis analysis of systems showing roughness on their surface. We examine, among others, the maximum and minimum angle dependence to the hysteresis and the surface roughness influence on the contact angle hysteresis.

Then, we present a theoretical analysis of contact angle multiplicity on surfaces showing heterogeneity complying with determined patterns. For this analysis, we used simulations realized with the *Surface Evolver* software designed for the surface

modelling. As an alternative to these simulations, we propose a mathematic approximation to the calculation of the wetting characteristic quantity known as pseudospherical caps.

Together with this theoretical analysis, we present the incidences of the experimental analysis of the contact angle multiplicity on heterogeneous surfaces, which were designed complying with a striped pattern. This analysis shows the system description complexity because of the hysteresis coincidence and the observable contact angle multiplicity. We also present the most significant findings of some works of biosanitary interest.

Finally, we propose and analyse two different ideal wetting situations that are straightforward but key situations for the most complex situation understanding: the isotropic wetting and the anisotropic wetting without hysteresis. The isotropic wetting (IW) ideally shows the situation in which every point of the contact line presents the same reality. The contrary would mean an anisotropic wetting. The second situation (AWwH) is a special anisotropic (non isotropic) wetting that does not shows contact angle hysteresis. Ideally, it represents the situation in which every point of the contact line observes the same reality before and behind the point. However, this reality varies from one point of the contact line to another. Dynamically, we can understand this situation when each point of the contact line presents the same reality (different from one point to another) during the wetting. Usually, the wetting is a combination of both situations and its more or less emphasized characteristics.

The research work objective, result searching and conclusions are situated quite far away from the practical interest of some valid experimental findings for some determined systems, or from the theoretical modelling of precise systems, but naturally place themselves on an intermediary research point in the physic understanding of the systems which, still keeping in mind the experimental reality and the equation rigour, pretends to go deeper in the experience difficulties and the proper phenomenology of the Surface Wetting analysis.

Conclusions

The most relevant conclusions of this work are summarized as follows:

1. In this Thesis, the fundamental concepts and equations of Surface Thermodynamics related to Wetting phenomena are reviewed. The different meanings of contact angle are specially remarked according to the observation scale. Hence geometrical and observable values of contact angle are interpreted suitably and so, the Young equation.
2. Contact angle hysteresis of polymeric surfaces (Tecoflex) with different roughness is studied using the advancing and receding contact angles. Wettability analysis has been realized by means of goniometric techniques and the Wilhelmy balance. This study has permitted to find the contact angle in absence of hysteresis. The factor of roughness has been measured using the white light confocal microscopy and their values have been compared to the obtained ones from a hysteresis model.
3. A routine set for the study of sessile drop shapes based in the public domain software Surface Evolver has been developed. Using this *ad hoc* tool, we obtain in detail the

shape of a drop placed on a real solid surface. This real surface is described by a given pattern in roughness and chemical heterogeneity. Equally, we can extract additional parameters such as the contact area, the local contact angle, etc. This tool has been utilized to the analysis of non-axisymmetric drops on surfaces characterized by a heterogeneity pattern.

4. An analytical model named *pseudospherical cap* has been proposed to imitate the wetting behavior of sessile drops on heterogeneous surfaces. This approximation reproduces with good agreement the results obtained with the Surface Evolver calculations. *Pseudospherical cap* model depends on few parameters and it is suited to estimate the contact angles and contact areas of non-axisymmetric drops.

5. Wettability of polymeric surfaces designed with different heterogeneity patterns has been experimentally analyzed. We have taken attention to the drop asymmetry and the contact angle multiplicity of such systems. Likewise, the difficulty to interpret the contact angle multiplicity, due to the contact angle hysteresis in these cases, is fulfilled using different profiles and top-views of drop.

6. Finally, a new approach to understand wetting phenomena is proposed in this work. This approach is based on two ideal cases: the isotropic wetting regimen and the hysteresis-free anisotropic wetting regimen. These two basic regimens exhibit separately the two main phenomena in wetting, i.e. hysteresis and multiplicity, respectively. In a generic anisotropic wetting regimen, an additional term due to the contact line corrugation is included to line tension term in free surface energy of the system.

Índice de términos

- A.D.S.A., 18
- ángulo de contacto, 24
 - de avance, 45
 - de equilibrio, 46
 - de retroceso, 45
 - geométrico, 25
 - intrínseco, 27
 - observable, 38
- capilaridad, 33
- casquetes pseudoesféricos, 73
 - con simetría elíptica, 74
- ciclos de histéresis, 46
- curvas laplacianas, 19
- curvatura
 - media, 13
- ecuación
 - de Bernoulli, 14
 - de Cassie, 39
 - de Cassie–Baxter, 40
 - de Laplace, 12
 - de Laplace de la capilaridad, 12
 - de Wenzel, 39
 - de Young, 24
 - generalizada, 42
 - interpretación geométrica, 25
 - interpretación observable, 38
 - de Young–Laplace, 12
- fundamental
 - de la hidrostática, 13
 - de la mojabilidad, 24
 - de las interfaces entre fluidos, 12
- para los ángulos observables, 38
- energía
 - de línea, 41
 - interfacial, 6
 - superficial, 6
- fase, 5
- gota
 - pendiente, 16
 - sésil, 28
- histéresis
 - del ángulo de contacto, 45, 46
- interfase, 5
- interfaz, 4
 - fija, 4
 - flexible, 4
 - rígida, 4
- Ley
 - de Jurin, 34
- longitud
 - de capilaridad, 15
- mojabilidad, 27
- mojado
 - anisótropo, 93
 - general, 94
 - sin histéresis, 94, 98
 - isótropo, 93
- multiplicidad
 - de ángulos de contacto, 65
- problema
 - de la gota sésil, 66
- radio
 - de curvatura
 - en altura cero, 14
- superficie ideal, 29
- Surface Evolver, 68
 - ejemplo, 69
- tensión
 - de línea, 41
 - superficial, 9, 10

Bibliografía

- [1] K. Abe, H. Takiguchi y K. Tamada. Dynamic Contact Angle Measurement of Au(111)-Thiol Self-Assembled Monolayers by the Wilhelmy Plate Method. *Langmuir* **16**:2394-2397, 2000.
- [2] J. M. Alvarez, A. Amirfazli y A. W. Neumann. Automation of the axisymmetric drop shape analysis-diameter for contact angle measurements. *Colloids Surf. A* **156**:163-176, 1999.
- [3] J. S. Allen. An analytical solution for determination of small contact angles from sessile drops of arbitrary size. *J. Colloid Interface Sci.* **261**:481-489, 2003.
- [4] A. Amirfazli, J. Graham-Eagle, S. Pennell y A. W. Neumann. Implementation and examination of a new drop shape analysis algorithm to measure contact angle and surface tension from the diameters of two sessile drops. *Colloids Surf. A* **161**:63-74, 2000.
- [5] A. Amirfazli, S. Hänig, A. Müller y A. W. Neumann. Measurements of Line Tension for Solid-Liquid-Vapor Systems Using Drop Size Dependence of Contact Angles and Its Correlation with Solid-Liquid Interfacial Tension. *Langmuir* **16**:2024-2031, 2000.
- [6] A. Amirfazli, A. Keshavarz, L. Zhang y A. W. Neumann. Determination of line tension for systems near wetting. *J. Colloid Interface Sci.* **265**:152-160, 2003.
- [7] C. Andrieu, C. Sykes y F. Brochard. Average Spreading Parameter on Heterogeneous Surfaces. *Langmuir* **10**:2077-2080, 1994.
- [8] M. Apel-Paz y A. Marmur. Spreading of liquids on rough surfaces. *Colloids Surf. A* **146**:273-279, 1999.
- [9] P. Attard. Interaction and Deformation of Elastic Bodies: Origin of Adhesion Hysteresis. *J. Phys. Chem. B* **104**:10635-10641, 2000.
- [10] P. Attard y S. J. Miklavcic. Effective Spring Constant of Bubbles and Droplets. *Langmuir* **17**:8217-8223, 2001.
- [11] P. Attard y S. J. Miklavcic. Additions and Corrections to "Effective Spring Constant of Bubbles and Droplets". *Langmuir* **19**:2532-2532, 2003.
- [12] F. E. Bartell y J. W. Shepard. Surface Roughness as Related to Hysteresis of Contact Angles. I? *J. Phys. Colloid Chem.* **57**:211-215, 1953.
- [13] F. E. Bartell y J. W. Shepard. Surface Roughness as Related to Hysteresis of Contact Angles. II. The Systems Paraffin-3 Molar Calcium Chloride Solution-Air and Paraffin-Glycerol-Air. *J. Phys. Colloid Chem.* **57**:455-463, 1953.
- [14] J. Bico, C. Marzolin y D. Quéré. Pearl drops. *Europhys. Lett.* **47**(2):220-226, 1999.
- [15] J. Bico, C. Tordeux y D. Quéré. Rough wetting. *Europhys. Lett.* **55**(2):214-220, 2001.
- [16] L. Boruvka y A. W. Neumann. An Analytical Solution of the Laplace Equation for the Shape of Liquid Surfaces Near a Stripwise Heterogeneous Wall. *J. Colloid Interface Sci.* **65**(2):315-327, 1978.
- [17] S. Brandon, N. Haimovich, E. Yeger y A. Marmur. Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size. *J. Colloid Interface Sci.* **263**:237-243, 2003.
- [18] S. Brandon y A. Marmur. Simulation of Contact Angle Hysteresis on Chemically Heterogeneous Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **183**:351-355, 1996.

- [19] S. Brandon, A. Wachs y A. Marmur. Simulated Contact Angle Hysteresis of a Three-Dimensional Drop on a Chemically Heterogeneous Surface: A Numerical Example. *J. Colloid Interface Sci.* **191**:110-116, 1997.
- [20] M. Brinkmann y R. Lipowsky. Wetting morphologies on substrates with striped surface domains. *J. Appl. Phys.* **92**(8):4296-4306, 2002.
- [21] M. Brugnara, E. Degaspero, C. Della Volpe, D. Maniglio, A. Penati, S. Siboni, L. Toniolo, T. Poli, S. Invernizzi y V. Castelvetro. The application of the contact angle in monument protection: new materials and methods. *Colloids Surf. A* **241**:299-312, 2004.
- [22] J. Buehrle, S. Herminghaus y F. Mugele. Impact of Line Tension on the Equilibrium Shape of Liquid Droplets on Patterned Substrates. *Langmuir* **18**:9771-9777, 2002.
- [23] J. Buseman-Williams y J. C. Berg. Formation and Characterization of Patterned Heterogeneous Silane Films. *Langmuir* **20**:2026-2029, 2004.
- [24] A. B. D. Cassie. *Discussions Faraday Soc.* **3**:11, 1948.
- [25] A. B. D. Cassie y S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society?* **40**:546-551, 1944.
- [26] T. Cubaud y M. Fermigier. Advancing contact lines on chemically patterned surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **269**:171-177, 2004.
- [27] D. Chatain, P. Wynblatt, M. De Ruijter, J. De Coninck y C. Carter. The Shape of Two-Phase Drops in the Presence of Perfect Wetting. *Acta Mater.* **47**(10):3049-3056, 1999.
- [28] Y. Chen, B. He, J. Lee y N. A. Patankar. Anisotropy in the wetting of rough surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **281**:458-464, 2005.
- [29] E. Chibowski. Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. *Adv. Colloid Interface Sci.* **103**:149-172, 2003.
- [30] E. Chibowski y R. Perea-Carpio. Problems of contact angle and solid surface free energy determination. *Adv. Colloid Interface Sci.* **98**:245-264, 2002.
- [31] E. L. Decker, B. Frank, Y. Suo y S. Garoff. Physics of contact angle measurement. *Colloids Surf. A* **156**:177-189, 1999.
- [32] O. I. Del Río, D. Y. Kwok, R. Wu, J. M. Alvarez y A. W. Neumann. Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and an automated polynomial fit program. *Colloids Surf. A* **143**:197-210, 1998.
- [33] O. I. Del Río y A. W. Neumann. Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops. *J. Colloid Interface Sci.* **196**:136-147, 1997.
- [34] C. Della Volpe, S. Invernizzi, D. Maniglio y S. Siboni. A new experimental method to analyse the dewetting properties of polymer surfaces and cationic surfactants. *Colloids Surf. A* **206**:125-133, 2002.
- [35] C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Brugnara, S. Siboni y M. Morra. The solid surface free energy calculation I. In defense of the multicomponent approach. *J. Colloid Interface Sci.* **271**:434-453, 2004.
- [36] C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Morra y S. Siboni. The determination of a 'stable-equilibrium' contact angle on heterogeneous and rough surfaces. *Colloids Surf. A* **206**:47-67, 2002.
- [37] C. Della Volpe, A. Penati, R. Peruzzi, S. Siboni, L. Toniolo y C. Colombo. The combined effect of roughness and heterogeneity on contact angles: the case of polymer coating for stone protection. *J. Adhesion Sci. Technol.* **14**(2):273-299, 2000.

- [38] C. Della Volpe y S. Siboni. Some Reflections on Acid–Base Solid Surface Free Energy Theories. *J. Colloid Interface Sci.* **195**:121-136, 1997.
- [39] C. Della Volpe, S. Siboni y M. Morra. Comments on Some Recent Papers on Interfacial Tension and Contact Angles. *Langmuir* **18**:1441-1444, 2002.
- [40] R. H. Dettre y R. E. Johnson. Contact Angle Hysteresis. II. Contact Angle Measurements on Rough Surfaces in Contact angle, wettability, and adhesion, Vol. 43 (F. M. Fowkes, ed.), American Chemical Society, Washington, 1964, p. 136-144.
- [41] R. H. Dettre y R. E. Johnson. Contact Angle Hysteresis. IV. Contact Angle Measurements on Heterogeneous Surfaces. *J. Phys. Chem.* **69**(5):1507-1515, 1965.
- [42] J. Drelich y J. D. Miller. The Effect of Solid Surface Heterogeneity and Roughness on the Contact Angle / Drop (Bubble) Size Relationship. *J. Colloid Interface Sci.* **164**:252-259, 1994.
- [43] J. Drelich, J. D. Miller y R. J. Good. The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques. *J. Colloid Interface Sci.* **179**:37-50, 1996.
- [44] J. Drelich, J. D. Miller y J. Hupka. The Effect of Drop Size on Contact Angle over a Wide Range of Drop Volumes. *J. Colloid Interface Sci.* **155**:379-385, 1993.
- [45] A. I. ElSherbini y A. M. Jacobi. Liquid drops on vertical and inclined surfaces I. An experimental study of drop geometry. *J. Colloid Interface Sci.* **273**:556-565, 2004.
- [46] A. I. ElSherbini y A. M. Jacobi. Liquid drops on vertical and inclined surfaces II. A method for approximating drop shapes. *J. Colloid Interface Sci.* **273**:566-575, 2004.
- [47] H. Y. Erbil y Y. Avci. Simultaneous Determination of Toluene Diffusion Coefficient in Air from Thin Tube Evaporation and Sessile Drop Evaporation on a Solid Surface. *Langmuir* **18**:5113-5119, 2002.
- [48] H. Y. Erbil y M. Dogan. Determination of Diffusion Coefficient-Vapor Pressure Product of Some Liquids from Hanging Drop Evaporation. *Langmuir* **16**:9267-9273, 2000.
- [49] H. Y. Erbil, G. McHale y M. I. Newton. Drop Evaporation on Solid Surfaces: Constant Contact Angle Mode. *Langmuir* **18**:2636-2641, 2002.
- [50] H. Y. Erbil, G. McHale, S. M. Rowan y M. I. Newton. Determination of the Receding Contact Angle of Sessile Drops on Polymer Surfaces by Evaporation. *Langmuir* **15**:7378-7385, 1999.
- [51] H. Y. Erbil y R. A. Meric. Evaporation of Sessile Drops on Polymer Surfaces: Ellipsoidal Cap Geometry. *J. Phys. Chem. B* **101**:6867-6873, 1997.
- [52] J. Eriksson, F. Tiberg y B. Zhmud. Wetting Effects Due to Surfactant Carryover through the Three-Phase Contact Line. *Langmuir* **17**:7274-7279, 2001.
- [53] C. W. Extrand. A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis. *J. Colloid Interface Sci.* **207**:11-19, 1998.
- [54] C. W. Extrand. Water Contact Angles and Hysteresis of Polyamide Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **248**:136-142, 2002.
- [55] C. W. Extrand. Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands. *Langmuir* **19**:3793-3796, 2003.
- [56] C. W. Extrand y Y. Kumagai. Contact Angles and Hysteresis on Soft Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **184**:191-200, 1996.

- [57] C. W. Extrand y Y. Kumagai. An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis. *J. Colloid Interface Sci.* **191**:378-383, 1997.
- [58] K. F. Gauss. *Comment. Soc. Regiae. Scient. Gottingensis Rec.* **7**, 1830.
- [59] J. A. Gaydos. Differential geometric theory of capillarity. *Colloids Surf. A* **114**:1-22, 1996.
- [60] J. W. Gibbs. Thermodynamics in The Collected Works of J. Willard Gibbs, Vol. I, Yale University Press, New Haven, 1928, p. 314-331.
- [61] R. Golestanian y E. Raphaël. Roughening transition in a moving contact line. *Phys. Rev. E* **67**:031603.031601-031614, 2003.
- [62] R. J. Good. A Thermodynamic Derivation of Wenzel's Modification of Young's Equation for Contact Angles; Together with a Theory of Histeresis. *J. Am. Chem. Soc.* **74**:5041-5042, 1952.
- [63] R. J. Good. Semantic Physics of Adhesion, 1976.
- [64] R. J. Good. Surface Free Energy of Solids and Liquids: Thermodynamics, Molecular Forces, and Structure. *J. Colloid Interface Sci.* **59**(3):398-419, 1977.
- [65] R. J. Good. The Effect of Drop Size on Contact Angle. *J. Colloid Interface Sci.* **71**:283-292, 1979.
- [66] R. J. Good y E. Elbing. Generalization of Theory for Estimation of Interfacial Energies. *Ind. Eng. Chem.* **62**(3):54-78, 1970.
- [67] K. Grundke, D. Pospiech, W. Kollig, F. Simon y A. Janke. Wetting of heterogeneous surfaces of block copolymers containing fluorinated segments. *Colloid Polym. Sci.* **279**:727-735, 2001.
- [68] B. He, N. A. Patankar y J. Lee. Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **19**:4999-5003, 2003.
- [69] S. Herminghaus. Roughness-induced non-wetting. *Europhys. Lett.* **52**(2):165-170, 2000.
- [70] W. J. Herzberg y J. E. Marian. Relationship Between Contact Angle and Drop Size. *J. Colloid Interface Sci.* **33**(1):161-163, 1970.
- [71] M. Hoorfar, A. Amirfazli, J. A. Gaydos y A. W. Neumann. The effect of line tension on the shape of liquid menisci near stripwise heterogeneous walls. *Adv. Colloid Interface Sci.* **114**:103-118, 2005.
- [72] S. D. Iliev. Static Drops on an Inclined Plane: Equilibrium Modeling and Numerical Analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **194**:287-300, 1997.
- [73] S. D. Iliev. The Effects of Resistance to Shift of the Equilibrium State of a Liquid Droplet in Contact with a Solid. *J. Colloid Interface Sci.* **213**:1-19, 1999.
- [74] S. D. Iliev y N. C. Pesheva. Wetting Properties of Well-Structured Heterogeneous Substrates. *Langmuir* **19**:9923-9931, 2003.
- [75] D. Iwahara, H. Shinto, M. Miyahara y K. Higashitani. Liquid Drops on Homogeneous and Chemically Heterogeneous Surfaces: A Two-Dimensional Lattice Boltzmann Study. *Langmuir* **19**:9086-9093, 2003.
- [76] M. Iwamatsu. The validity of Cassie's law: A simple exercise using a simplified model. *J. Colloid Interface Sci.* **294**:176-181, 2005.
- [77] A. E. Johnson. Analysis of the Young equation and use of the Kelvin equation in calculating the Gibbs excess. *Colloids Surf. A* **202**:33-39, 2002.
- [78] R. E. Johnson y R. H. Dettre. Contact Angle Hysteresis. I. Study of an Idealized Rough Surface in Contact angle, wettability, and adhesion, Vol. 43 (F. M. Fowkes, ed.), American Chemical Society, Washington, 1964, p. 112-135.

- [79] R. E. Johnson y R. H. Dettre. Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface. *J. Phys. Chem.* **68**(7):1744-1750, 1964.
- [80] R. E. Johnson, R. H. Dettre y D. A. Brandreth. Dynamic Contact Angles and Contact Angle Hysteresis. *J. Colloid Interface Sci.* **62**(2):205-212, 1977.
- [81] H. Kamusewitz, G. Malsch y D. Paul. Contact angle measurement on surface modified cellulose membranes. *Acta Polym.* **42**(9):454-457, 1991.
- [82] H. Kamusewitz y W. Possart. The static contact angle hysteresis obtained by different experiments for the system PTFE/water. *Int. J. Adhes. Adhes.* **5**(4):211-215, 1985.
- [83] H. Kamusewitz y W. Possart. Wetting and scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel's roughness factor and the thermodynamic contact angle. *Appl. Phys. A* **76**:899-902, 2003.
- [84] H. Kamusewitz, W. Possart y D. Paul. Measurements of solid-water contact angles in the presence of different vapours. *Int. J. Adhes. Adhes.* **13**(4):243-249, 1993.
- [85] H. Kamusewitz, W. Possart y D. Paul. The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces. *Colloids Surf. A* **156**:271-279, 1999.
- [86] M. M. Kohonen, D. Geromichalos, M. Scheel, C. Schier y S. Herminghaus. On capillary bridges in wet granular materials. *Physica A* **339**:7-15, 2004.
- [87] A. Krishnan, Y.-H. Liu, P. Cha, R. Woodward, D. Allare y E. A. Vogler. An evaluation of methods for contact angle measurement. *Colloids Surf. B* **43**:95-98, 2005.
- [88] T. N. Krupenkin, J. A. Taylor, T. M. Schneider y S. Yang. From Rolling Ball to Complete Wetting: The Dynamic Tuning of Liquids on Nanostructured Surfaces. *Langmuir* **20**:3824-3827, 2004.
- [89] D. Y. Kwok, C. N. C. Lam, A. Li, A. Leung, R. Wu, E. Mok y A. W. Neumann. Measuring and interpreting contact angles: a complex issue. *Colloids Surf. A* **142**:219-235, 1998.
- [90] D. Y. Kwok y A. W. Neumann. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv. Colloid Interface Sci.* **81**:167-249, 1999.
- [91] D. Y. Kwok y A. W. Neumann. Contact angle interpretation in terms of solid surface tension. *Colloids Surf. A* **161**:31-48, 2000.
- [92] D. Y. Kwok y A. W. Neumann. Contact Angle Interpretation: Combining Rule for Solid-Liquid Intermolecular Potential. *J. Phys. Chem. B* **104**:741-746, 2000.
- [93] D. Y. Kwok y A. W. Neumann. Contact angle interpretation: re-evaluation of existing contact angle data. *Colloids Surf. A* **161**:49-62, 2000.
- [94] D. Y. Kwok, H. Ng y A. W. Neumann. Experimental Study on Contact Angle Patterns: Liquid Surface Tensions Less Than Solid Surface Tensions. *J. Colloid Interface Sci.* **225**:323-328, 2000.
- [95] C. N. C. Lam, N. Kim, D. Hui, D. Y. Kwok, M. L. Hair y A. W. Neumann. The effect of liquid properties to contact angle hysteresis. *Colloids Surf. A* **189**:265-278, 2001.
- [96] C. N. C. Lam, R. H. Y. Ko, L. M. Y. Yu, A. Ng, D. Li, M. L. Hair y A. W. Neumann. Dynamic Cycling Contact Angle Measurements: Study of Advancing and Receding Contact Angles. *J. Colloid Interface Sci.* **243**:208-218, 2001.
- [97] C. N. C. Lam, R. Wu, D. Li, M. L. Hair y A. W. Neumann. Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis. *Adv. Colloid Interface Sci.* **96**:169-191, 2002.

- [98] L. M. Lander, L. M. Siewierski, W. J. Brittain y E. A. Vogler. A Systematic Comparison of Contact Angle Methods. *Langmuir* **9**:2237-2239, 1993.
- [99] P.-S. d. Laplace. Supplément a la théorie de l'action capillaire in *Traité de la Mécanique Céleste*, Gauthier–Villars, Paris, 1806, p. 419-498.
- [100] P.-S. d. Laplace. Supplément au livre X: Sur l'action capillaire in *Traité de la Mécanique Céleste*, Gauthier–Villars, Paris, 1806, p. 349-417.
- [101] P. Lenz, C. Bechinger, C. Schäfle, P. Leiderer y R. Lipowsky. Perforated Wetting Layers from Periodic Patterns of Lyophobic Surface Domains. *Langmuir* **17**:7814-7822, 2001.
- [102] P. Lenz, W. Fenzl y R. Lipowsky. Wetting of ring-shaped surface domains. *Europhys. Lett.* **53**(5):618-624, 2001.
- [103] P. Lenz y R. Lipowsky. Morphological Transitions of Wetting Layers on Structured Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **80**(9):1920-1923, 1998.
- [104] D. Li y D. J. Steigmann. Positive line tension as a requirement of stable equilibrium. *Colloids Surf. A* **116**:25-30, 1996.
- [105] R. Lipowsky. Morphological wetting transitions at chemically structured surfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6**:40-48, 2001.
- [106] R. Lipowsky, P. Lenz y P. S. Swain. Wetting and dewetting of structured and imprinted surfaces. *Colloids Surf. A* **161**:3-22, 2000.
- [107] J. Long y P. Chen. Surface Characterization of Hydrosilylated Polypropylene: Contact Angle Measurement and Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **17**:2965-2972, 2001.
- [108] J. Long, M. N. Hyder, R. Y. M. Huang y P. Chen. Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **118**:173-190, 2005.
- [109] A. Marmur. Contact Angle Hysteresis on Heterogeneous Smooth Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **168**:40-46, 1994.
- [110] A. Marmur. Equilibrium contact angles: theory and measurement. *Colloids Surf. A* **116**:55-61, 1996.
- [111] A. Marmur. Line Tension and the Intrinsic Contact Angle in Solid–Liquid–Fluid Systems. *J. Colloid Interface Sci.* **186**:462-466, 1997.
- [112] A. Marmur. Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods. *Colloids Surf. A* **136**:209-215, 1998.
- [113] A. Marmur. Line tension effect on contact angles: Axisymmetric and cylindrical systems with rough or heterogeneous solid surfaces. *Colloids Surf. A* **136**:81-88, 1998.
- [114] A. Marmur. Kinetics of Penetration into Uniform Porous Media: Testing the Equivalent-Capillary Concept. *Langmuir* **19**:5956-5959, 2003.
- [115] A. Marmur. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? *Langmuir* **19**:8343-8348, 2003.
- [116] A. Marmur. Adhesion and Wetting in an Aqueous Environment: Theoretical Assessment of Sensitivity to the Solid Surface Energy. *Langmuir* **20**:1317-1320, 2004.
- [117] A. Marmur. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. *Langmuir* **20**:3517-3519, 2004.
- [118] A. Marmur y R. D. Cohen. Characterization of Porous Media by the Kinetics of Liquid Penetration: The Vertical Capillaries Model. *J. Colloid Interface Sci.* **189**:299-304, 1997.

- [119] A. Marmur y B. Krasovitski. Line Tension on Curved Surfaces: Liquid Drops on Solid Micro- and Nanospheres. *Langmuir* **18**:8919-8923, 2002.
- [120] G. Martic, J. De Coninck y T. D. Blake. Influence of the dynamic contact angle on the characterization of porous media. *J. Colloid Interface Sci.* **263**:213-216, 2003.
- [121] G. McHale, H. Y. Erbil, M. I. Newton y S. Natterer. Analysis of Shape Distortions in Sessile Drops. *Langmuir* **17**:6995-6998, 2001.
- [122] G. McHale y M. I. Newton. Frenkel's method and the dynamic wetting of heterogeneous planar surfaces. *Colloids Surf. A* **206**:193-201, 2002.
- [123] G. McHale, S. M. Rowan, M. I. Newton y M. K. Banerjee. Evaporation and the Wetting of a Low-Energy Solid Surface. *J. Phys. Chem. B* **102**:1964-1967, 1998.
- [124] G. McHale, N. J. Shirtcliff y M. I. Newton. Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **20**:10146-10149, 2004.
- [125] T. S. Meiron, A. Marmur y I. S. Saguy. Contact angle measurement on rough surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **274**:637-644, 2004.
- [126] R. A. Meric y H. Y. Erbil. Evaporation of Sessile Drops on Solid Surfaces: Pseudospherical Cap Geometry. *Langmuir* **14**:1915-1920, 1998.
- [127] S. Miracle-Solé. Rigorous results on wetting, rough and heterogeneous substrates. *Physica A* **314**:299-303, 2002.
- [128] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe. Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **16**:5754-5760, 2000.
- [129] T. H. Muster y C. A. Prestidge. Application of time-dependent sessile drop contact angles on compacts to characterise the surface energetics of sulfathiazole crystals. *Int. J. Pharm.* **234**:43-54, 2002.
- [130] A. W. Neumann y R. J. Good. Thermodynamics of Contact Angles. I. Heterogeneous Solid Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **38**(2):341-358?, 1972.
- [131] D. Öner y T. J. McCarthy. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability. *Langmuir* **16**:7777-7782, 2000.
- [132] U. Öpik. Contact-Angle Hysteresis Caused by a Random Distribution of Weak Heterogeneities on a Solid Surface. *J. Colloid Interface Sci.* **223**:143-166, 2000.
- [133] J. F. Padday. Effect of Temperature on the Wettability of Low-Energy Surfaces. 215-222, 1968.
- [134] J. F. Padday. Sessile drop profiles: corrected methods for surface tension and spreading coefficients. *Proc. R. Soc. Lond. A* **330**:561-572, 1972.
- [135] J. F. Padday y A. R. Pitt. Surface and interfacial tensions from the profile of a sessile drop. *Proc. R. Soc. Lond. A* **329**:421-431, 1972.
- [136] J. F. Padday y A. R. Pitt. The Stability of Axisymmetric Menisci. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **275**:489-528, 1973.
- [137] J. F. Padday y N. D. Uffindell. The Calculation of Cohesive and Adhesive Energies from Intermolecular Forces at a Surface. *J. Phys. Chem.* **72**(5):1407-1414, 1968.
- [138] G. Palasantzas y J. T. M. De Hosson. Wetting on Rough Surfaces. *Acta Mater.* **49**:3533-3538, 2001.
- [139] N. A. Patankar. On the Modeling of Hydrophobic Contact Angles on Rough Surfaces. *Langmuir* **19**:1249-1253, 2003.
- [140] N. A. Patankar. Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces. *Langmuir* **20**:7097-7102, 2004.

- [141] J. Pellicer, V. García-Morales y M. J. Hernández. On the demonstration of the Young–Laplace equation in introductory physics courses. *Phys. Educ.* **35**(2):126-129, 2000.
- [142] T. Pompe, A. Fery y S. Herminghaus. Imaging Liquid Structures on Inhomogeneous Surfaces by Scanning Force Microscopy. *Langmuir* **14**:2585-2588, 1998.
- [143] T. Pompe, A. Fery, S. Herminghaus, A. Kriele, H. Lorenz y J. P. Kotthaus. Submicron Contact Printing on Silicon Using Stamp Pads. *Langmuir* **15**:2398-2401, 1999.
- [144] W. Possart y H. Kamusewitz. The thermodynamics and wetting of real surfaces and their relationship to adhesion. *Int. J. Adhes. Adhes.* **13**(2):77-84, 1993.
- [145] A. Prevost, E. Rolley, C. Guthmann y M. Poujade. Dynamics of the contact line on rough substrates. *Physica B* **284-288**:145-146, 2000.
- [146] R. M. Prokop, A. Jyoti, M. Eslamian, A. Garg, M. Mihaila, O. I. Del Río, S. S. Susnar, Z. Policova y A. W. Neumann. A study of captive bubbles with axisymmetric drop shape analysis. *Colloids Surf. A* **131**, 1998.
- [147] D. Quéré. Rough ideas on wetting. *Physica A* **313**:32-46, 2002.
- [148] E. Ramé. On an approximate model for the shape of a liquid–air interface receding in a capillary tube. *J. Fluid Mech.* **342**:87-96, 1997.
- [149] E. Ramé y S. Garoff. Microscopic and Macroscopic Dynamic Interface Shapes and the Interpretation of Dynamic Contact Angles. *J. Colloid Interface Sci.* **177**:234-244, 1996.
- [150] S. M. M. Ramos, E. Charlaix y A. Benyagoub. Contact angle hysteresis on nano-structured surfaces. *Surf. Sci.* **540**:355-362, 2003.
- [151] M. Á. Rodríguez-Valverde, M. Á. Cabrerizo-Vílchez, P. Rosalez-López, A. Páez-Dueñas y R. Hidalgo-Alvarez. Contact angle measurements on two (wood and stone) non-ideal surfaces. *Colloids Surf. A* **206**:485-495, 2002.
- [152] M. Á. Rodríguez Valverde. *Caracterización interfacial de la adhesión de emulsiones de interés tecnológico*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2002
- [153] M. Á. Rodríguez Valverde y M. Tirado Miranda. Doscientos años de Meniscos Líquidos (1805-2005). *Revista Española de Física* (aceptado), 2005.
- [154] P. Roura y J. Fort. Equilibrium of drops on inclined hydrophilic surfaces. *Phys. Rev. E* **64**:011601.011601-011605, 2001.
- [155] P. Roura y J. Fort. Comment on “Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces”. *Langmuir* **18**:566-569, 2002.
- [156] P. Roura y J. Fort. Local thermodynamic derivation of Young’s equation. *J. Colloid Interface Sci.* **272**:420-429, 2004.
- [157] E. Ruckenstein. The Moving Contact Line of a Droplet on a Smooth Solid. *J. Colloid Interface Sci.* **170**:284-286, 1995.
- [158] A. I. Rusanov. Classification of line tension. *Colloids Surf. A* **156**:315-322, 1999.
- [159] R.-D. Schulze, W. Possart, H. Kamusewitz y C. Bischof. Young's equilibrium contact angle on rough solid surfaces. Part I. An empirical determination. *J. Adhesion Sci. Technol.* **3**(1):39-48, 1989.
- [160] L. W. Schwartz. Hysteretic Effects in Droplet Motions on Heterogeneous Substrates: Direct Numerical Simulation. *Langmuir* **14**:3440-3453, 1998.

- [161] L. W. Schwartz y R. R. Eley. Simulation of Droplet Motion on Low-Energy and Heterogeneous Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **202**:173-188, 1998.
- [162] M. E. R. Shanahan. Is a Sessile Drop in an Atmosphere Saturated with Its Vapor Really at Equilibrium? *Langmuir* **18**:7763-7765, 2002.
- [163] B. Shapiro, H. Moon, R. L. Garrel y C.-J. C. Kim. Equilibrium behavior of sessile drops under surface tension, applied external fields, and material variations. *J. Appl. Phys.* **93**(9):5794-5811, 2003.
- [164] N. J. Shirtcliff, G. McHale, M. I. Newton y C. C. Perry. Wetting and Wetting Transitions on Copper-Based Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **21**:937-943, 2005.
- [165] S. Siboni, C. Della Volpe, D. Maniglio y M. Brugnara. The solid surface free energy calculation II. The limits of the Zisman and of the "equation-of-state" approaches. *J. Colloid Interface Sci.* **271**:454-472, 2004.
- [166] V. M. Starov y N. V. Churaev. Wetting films on locally heterogeneous surfaces: hydrophilic surface with hydrophobic spots. *Colloids Surf. A* **156**:243-248, 1999.
- [167] S. S. Susnar, P. Chen, O. I. Del Río y A. W. Neumann. Surface tension response to area changes using axisymmetric drop shape analysis. *Colloids Surf. A* **116**:181-194, 1996.
- [168] P. S. Swain y R. Lipowsky. Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: A New Look at Cassie's and Wenzel's Laws. *Langmuir* **14**:6772-6780, 1998.
- [169] P. S. Swain y R. Lipowsky. Wetting between structured surfaces: Liquid bridges and induced forces. *Europhys. Lett.* **49**(2):203-209, 2000.
- [170] U. Thiele, K. Neuffer, M. Besthorn, Y. Pomeau y M. G. Velarde. Sliding drops on an inclined plane. *Colloids Surf. A* **206**:87-104, 2002.
- [171] T. Uelzen y J. Müller. Wettability enhancement by rough surfaces generated by thin film technology. *Thin Solid Films* **434**:311-315, 2003.
- [172] S. Ulrich, S. Stoll y E. Pefferkorn. Computer Simulations of Homogeneous Deposition of Liquid Droplets. *Langmuir* **20**:1763-1771, 2004.
- [173] S. Vafaei y M. Z. Podowski. Analysis of the relationship between liquid droplet size and contact angle. *Adv. Colloid Interface Sci.* **113**:133-146, 2005.
- [174] S. Vafaei y M. Z. Podowski. Theoretical analysis on the effect of liquid droplet geometry on contact angle. *Nucl. Eng. Des.* **235**:1293-1301, 2005.
- [175] A. Valencia, M. Brinkmann y R. Lipowsky. Liquid Bridges in Chemically Structured Slit Pores. *Langmuir* **17**:3390-3399, 2001.
- [176] A. Valencia y R. Lipowsky. Nucleation through a Double Barrier on a Chemically Patterned Substrate. *Langmuir* **20**:1986-1996, 2004.
- [177] J. Vannimenus. Some recent (and surprising) results on interface and contact line depinning in random media. *Physica A* **314**:264-271, 2002.
- [178] O. V. Voinov. Meniscus and Precursor Film in Steady-State Wetting. *J. Colloid Interface Sci.* **201**:127-131, 1998.
- [179] H. A. Wege, J. A. Aguilar, M. Á. Rodríguez-Valverde, M. Toledano, R. Osorio y M. Á. Cabrerizo-Vílchez. Dynamic contact angle and spreading rate measurements for the characterization of the effect of dentin surface treatments. *J. Colloid Interface Sci.* **263**:162-169, 2003.
- [180] H. A. Wege, J. A. Holgado-Terriza, J. I. Rosales-Leal, R. Osorio, M. Toledano y M. Á. Cabrerizo-Vílchez. Contact angle hysteresis on dentin surfaces measured with ADSA on drops and bubbles. *Colloids Surf. A* **206**:469-483, 2002.
- [181] R. N. Wenzel. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Ind. Eng. Chem.* **28**(8):988-992, 1936.

- [182] R. N. Wenzel. Surface roughness and contact angle. *J. Phys. Colloid Chem.* **53**:1466-1467, 1949.
- [183] G. Wolansky y A. Marmur. Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited. *Colloids Surf. A* **156**:381-388, 1999.
- [184] T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **95**:65-87, 1805.