

Tesis Doctoral
Universidad de Granada



Efecto de la rugosidad y
heterogeneidad superficial en
fenómenos de mojado

Fco. Javier Montes Ruiz-Cabello

Granada 2009

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Francisco Javier Montes Ruiz Cabello
D.L.: GR. 3080-2009
ISBN: 978-84-692-5073-0

Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado

Trabajo presentado para optar al grado de Doctor

D. Francisco Javier Montes Ruiz-Cabello
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 2009

A Rosa María, mi madre.

Índice

Motivación.....	1
1. Ecuaciones básicas de la Termodinámica de Superficies e Interfases.....	7
1.1 Introducción.....	7
1.2. Ecuación de Young-Laplace.....	11
Ecuación de Young- Laplace en gravedad	12
1.3 Ecuación de Young.....	14
Mojabilidad y adhesión	17
1.4 Ecuación generalizada de Young. Tensión de línea	18
2. Mojado de superficies sólidas reales	23
2.1 Introducción.....	23
2.2 Multiplicidad del ángulo de contacto	25
2.3 Histéresis del ángulo de contacto	28
2.4 Ecuaciones de Cassie y Wenzel.....	31
2.5 Ecuación de Cassie-Baxter	32
2.6 Métodos experimentales para la medida directa/indirecta del ángulo de equilibrio.....	34
3. Histéresis del ángulo de contacto	39
3.1 Fenómeno del “Anclaje-Salto” o “Stick-Slip”	39
3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas	40
3.2.1 Estudio teórico: Mojado de superficies lisas y heterogéneas patronadas con simetría axial.....	42
3.2.2 Estudio experimental: Mojado de superficies lisas y heterogéneas patronadas con simetría axial	52
3.3 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies rugosas y homogéneas	59
3.3.1 Estudio teórico: Mojado de superficies rugosas y homogéneas patronadas con simetría axial	60
3.3.2 Estudio experimental: Relación de la rugosidad con la histéresis del ángulo de contacto.....	70
3.4 Comparación de los métodos de GS y BC	75

3.4.1 Estudio teórico: Comparación de los métodos de GS y BC sobre superficies patronadas con simetría axial	75
3.4.2 Estudio experimental: Histéresis ofrecida por los métodos de gota sésil y burbuja cautiva sobre superficies poliméricas lisas.....	90
Materiales y métodos.....	91
Resultados.....	92
4. Multiplicidad del ángulo de contacto.....	99
4.1 Estudio teórico: Modelado de la corrugación de la línea de tres fases en un sustrato patronado a bandas	99
4.1.1 Métodos	99
4.1.2 Resultados.....	102
Summary and conclusions	107
Summary.....	107
Conclusions	111
Apéndices.....	115
Apéndice 1: Relaciones geométricas para un casquete esférico.....	115
Apéndice 2 Medidas de los ángulos de avance y retroceso de gota sésil y burbuja cautiva mediante ADSA	115
A) Gota sésil y burbuja cautiva	115
B) Análisis de forma de Gotas Axisimétricas (ADSA).....	117
C) Experimento de inyección-succión.....	120
Bibliografía.....	123
Agradecimientos	131

Motivación

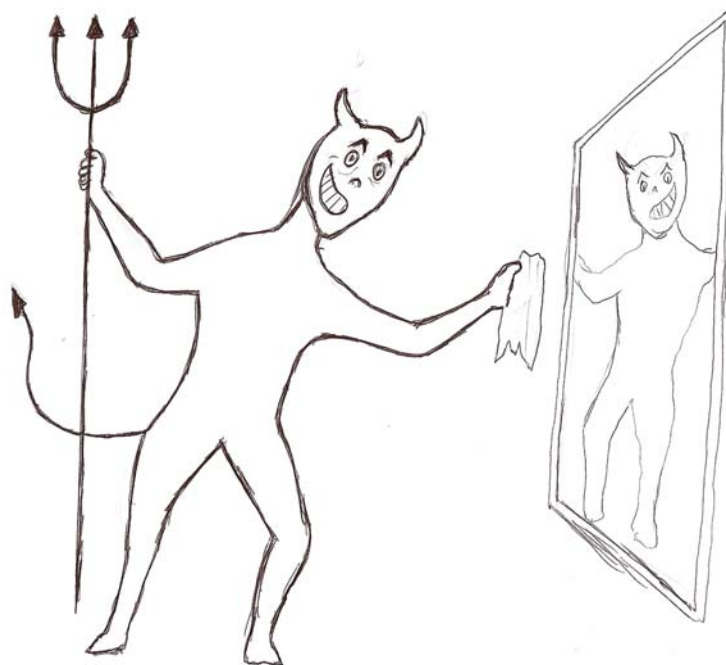
Son muchos los fenómenos a nuestro alrededor con los que estamos tan familiarizados que ni siquiera nos planteamos la complejidad de las leyes físicas que explican su aparición. Sabemos que el cielo en una mañana despejada es azul, que no deben introducirse objetos metálicos en un microondas, o que al introducir un cubito de hielo en una café caliente, será el café el que ceda calor al cubito y no al contrario. Sin embargo, cuando queremos conocer la explicación a dichos fenómenos descubrimos la complejidad de la teoría que subyace, así como muchas e inevitables preconcepciones [1].

La Termodinámica de Superficies e Interfases, disciplina en la que se apoya esta Tesis Doctoral, abarca precisamente muchos fenómenos cotidianos que, a partir de nuestra experiencia, podemos describir y reproducir fácilmente, pero que su fundamento teórico escapa de lo intuitivo. Esta disciplina estudia todos los fenómenos vinculados a las propiedades termodinámicas presentes en las interfases o regiones de separación entre dos fases termodinámicas diferentes. Sabemos que una gota adopta una forma esférica cuando está suspendida en el aire (de ahí la forma del ARCO iris), que al servirnos una cerveza con un grifo no debemos agitar el líquido porque puede formarse demasiada espuma, que el agua “gotea” mientras el aceite “chorrea”, que sobre un vidrio, el agua se esparce mejor que sobre la hoja de un geranio y que dos gotitas de cualquier líquido que entran en contacto, tienden a unirse para formar una única gota de mayor tamaño. Todos estos fenómenos forman parte de nuestra cotidianidad, pero ello no quiere decir que su explicación sea trivial.

El mojado es una rama de la Termodinámica de Superficies e Interfases que estudia todos los fenómenos que tienen lugar en situaciones donde una fase líquida está en contacto con una fase sólida en el seno de otra fase fluida (líquido o vapor). En definitiva, estudia las propiedades físico-químicas que rigen la afinidad de los líquidos por determinados sólidos. Es fácil imaginar las múltiples y heterogéneas aplicaciones de la teoría de mojado. Aplicaciones desde industriales, como el desarrollo y caracterización de adhesivos, pinturas y recubrimientos impermeabilizantes hasta aplicaciones biomédicas, como el estudio de superficies biocompatibles, farmacología, odontología, etc. En la actualidad, existen disciplinas emergentes con aplicaciones directas del mojado, como son los *microfluidics* (superficies modificadas para dirigir y

canalizar líquidos), proliferación celular en estructuras micro y nano-estructuradas, superhidrofobicidad, etc [2-4].

Pese a que el comienzo de la teoría del mojado no puede datarse con exactitud (da Vinci), la teoría formal del mojado lleva puliéndose desde comienzos del siglo XIX y aún hoy día sigue siendo motivo de interés científico por la gran cantidad de interrogantes que desde su aparición continúan sin aclarar; así como la incesante aplicabilidad de esta materia. Es algo recurrente entre los físicos de superficies y que ilustra la complejidad de esta materia, emplear la conocida frase de Wolfgang Pauli: “*God made solids, but surfaces were the work of the devil*”, que significa “Dios creó los sólidos, pero las superficies fueron trabajo del diablo”. La física está repleta de diablillos.



“Diablo limpiando el espejo” Cortesía de José M^a Montes

Parece paradójico, que algo tan aparentemente simple como una gota depositada sobre una superficie, ocasione tantas dificultades y controversias. En la explicación de su fenomenología basta con que hagamos la prueba de esparcir líquido sobre una superficie para comprobar que aquella expresión frecuentemente empleada al comparar dos objetos o personas que nos resultan idénticos; “como dos gotas de agua”, no puede ser más desafortunada cuando se trata gotas apoyadas sobre superficies reales. La clave de ello se encuentra en lo lejanos que están de la realidad los modelos ideales del mojado.

Motivación

Esta problemática conceptual y teórica intentará exponerse durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

La magnitud más importante en el mojado es el *ángulo de contacto*, definido como el ángulo que forma la tangente a la interfaz líquido-fluido con el sólido, en el punto de contacto de las tres fases, hacia el lado de la fase líquida. Pese a lo intuitivo de su definición y pese a su relativamente fácil obtención experimental, es una magnitud muy poco reproducible y nos vemos obligados a definir diferentes ángulos de contacto sobre un mismo sistema. Como se verá en la Tesis, definiremos el ángulo de Young, ángulo intrínseco, ángulo de avance, ángulo de retroceso, ángulo de equilibrio, ángulo local, ángulo aparente, etc. De todos estos ángulos el más importante por su significado físico, pero desafortunadamente el más difícilmente accesible, es el ángulo de equilibrio. A comienzos del siglo XX, Cassie y Wenzel dedujeron las relaciones entre los ángulos de equilibrio del sistema con las propiedades químicas y topográficas de superficies lisas y heterogéneas y superficies rugosas y homogéneas, respectivamente. Hoy día, a comienzos del siglo XXI, existe controversia a la hora de identificar el margen de aplicabilidad de estas relaciones [5-10]. Muchos son los trabajos que se han publicado sobre el mojado, pero pocos son los avances significativos en la configuración de la teoría formal del mojado. Un gran cantidad de las propuestas en esta materia son aproximaciones, válidas en algunos contextos y no en otros. Si bien esta Tesis Doctoral no resuelve por completo el problema, sí puede servir como punto de reflexión.

En esta Tesis Doctoral haremos una revisión de la teoría del mojado (Capítulos 1 y 2) y mostraremos diferentes estudios teóricos y experimentales (Capítulos 3 y 4) que intentarán elucidar algunos de los interrogantes hoy día presentes en esta disciplina. Veremos el margen de aplicabilidad de las ecuaciones de Cassie y Wenzel, estudiaremos la relación entre los ángulos de contacto accesibles experimentalmente, con aquellos inaccesibles de verdadero significado termodinámico. Al igual que analizaremos con profundidad los dos fenómenos más importantes que surgen en el mojado de superficies reales: la Histéresis del Ángulo de Contacto (*HAC*) y la Multiplicidad del Ángulo de Contacto (*MAC*).

CAPÍTULO

1



**Ecuaciones básicas de la Termodinámica de
Superficies e Interfases**

1. Ecuaciones básicas de la Termodinámica de Superficies e Interfases

1.1 Introducción

Son muchos los fenómenos que suceden en la naturaleza en los que se manifiesta la Capilaridad y en particular, el Mojado (del *ing.* wetting). El hecho de que determinados insectos puedan desplazarse sobre el agua (Figura 1.1), la curvatura de las gotas de lluvia, o que las gotas de aceite en agua se fusionan cuando entran en contacto para formar gotas de mayor tamaño, son manifestaciones de lo que más adelante se introducirá como tensión interfacial y ángulo de contacto.



Figura 1.1 Insecto apoyado sobre una superficie de agua

Antes de exponer las ecuaciones básicas de la Termodinámica de Superficies e Interfases, es necesario hacer una descripción del sistema que nos concierne, así como de algunos conceptos básicos. El *sistema de mojado*, se define como un sistema termodinámico compuesto por tres *fases*¹. Una fase fluida (líquido o vapor), una fase líquida y una fase sólida. La región de separación entre cada una de las fases recibe el nombre de *interfase* y es una región del espesor de varias moléculas, pese a que tradicionalmente y por simplicidad, es considerada como una superficie. Sin embargo, la realidad es que en la naturaleza no existen discontinuidades y la transición entre diferentes fases es algo gradual, por lo que estrictamente la interfase debe tratarse como una región de transición continua y no discreta [11]. La superficie escogida para describir la ubicación de la interfase recibe el nombre de *interfaz* o superficie de Gibbs (Figura 1.2). Por tanto, a partir de ahora nos referiremos a una interfaz como la

¹ Cada uno de los partes homogéneas de un sistema termodinámico heterogéneo

superficie imaginaria de separación entre dos fases y a interfase como la región tridimensional de transición entre dos fases [12].

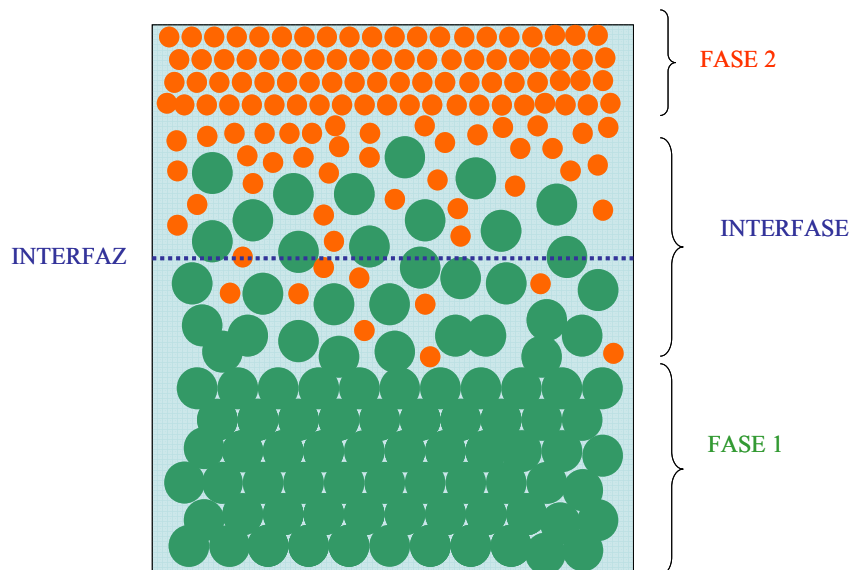


Figura 1.2 Representación esquemática de una interfase y una interfaz

La Termodinámica de Interfases es la rama de la Física que estudia los fenómenos macroscópicos de equilibrio localizados en interfaces. Dentro de esta disciplina destacan la Capilaridad y el Mojado. La primera estudia las interfaces líquido-fluido que se encuentran aisladas y la segunda estudia aquellos fenómenos interfaciales que tienen lugar en sistemas termodinámicos de tres fases (sistemas de mojado).

La existencia de esas interfaces es algo desfavorable desde el punto de vista energético [13]. Siempre hay una tendencia a disminuir la extensión de esa interfaz (i.e. el área interfacial) en la medida de lo posible. La justificación de ello es la existencia de un exceso de energía almacenada en las interfases. Esa tendencia a disminuir el área de la interfaz no es otra cosa que la respuesta del sistema termodinámico a disminuir su energía libre (potencial termodinámico que depende del potencial químico, la presión y la temperatura). A esta energía se le conoce como *energía libre superficial* o *interfacial* [14, 15] y se mide en J/m^2 (S.I.), por lo que estrictamente, es una densidad superficial de energía. Se define como la energía almacenada por unidad de área en una interfaz.

Desde el punto de vista mecánico, la energía superficial tiene su correspondencia con la llamada *tensión superficial* o *tensión interfacial*. En realidad, los conceptos de energía y tensión interfacial no hacen referencia a la misma magnitud física [16], sin embargo son magnitudes que sistemáticamente se emplean indistintamente en la literatura [17]. La

1.1 Introducción

razón de esta asociación es que ambas son matemáticamente equivalentes en equilibrio. La tensión superficial es un tensor que actúa perpendicularmente a la superficie y es una fuerza por unidad de longitud. La energía superficial es un escalar (no direccional) y representa la energía por unidad de superficie almacenada en la interfaz. Cuando se hace referencia a interfases fluidas o interfases flexibles es más empleado el término de tensión superficial/interfacial, mientras que para interfases rígidas, que son las que tienen lugar cuando una de las fases es sólida, se emplea el término de energía superficial/interfacial. Esto es debido a que la tensión interfacial es entendida como la mencionada respuesta del sistema a minimizar el área interfacial. Cuando una determinada interfaz fluida o flexible aumenta su área, aparece una fuerza recuperadora que tiende a contrarrestar ese aumento de área y correspondiente aumento de energía libre. Esta disminución de área no tiene lugar en las interfaces rígidas y por esta razón, no se aplica el término de tensión interfacial sobre tales interfases. Pero esto no quiere decir que no haya un exceso de energía acumulado en la misma. Las unidades de la tensión superficial/interfacial son N/m (S.I.) y corresponde con la fuerza por unidad de longitud ejercida sobre la interfaz. Si observamos, las dimensiones son equivalentes a las de la energía interfacial, de ahí esa constatación. El trabajo realizado por la tensión interfacial coincide con el aumento de la energía libre del sistema al aumentar su área interfacial. Con objeto de ser rigurosos, nos referiremos en adelante a la energía interfacial con el símbolo σ y a la tensión interfacial con el símbolo γ .

El origen de la energía interfacial puede entenderse desde el punto de vista microscópico. La energía interfacial se debe a la energía potencial que las moléculas próximas a la superficie poseen como consecuencia de las fuerzas de cohesión con sus vecinas. La interacción entre partículas lejanas se considera despreciable puesto que estamos ante potenciales de corto alcance [18].

Imaginemos una molécula de un determinado fluido (Figura 1.3). Esa molécula experimenta una interacción atractiva por parte de sus vecinas. Por isotropía, si la partícula está situada lo suficientemente lejos de la superficie, experimenta una fuerza neta igual a cero puesto que encuentra vecinas próximas en todas las direcciones del espacio. Sin embargo, si la molécula está situada cerca de la superficie sí existe una fuerza neta, ya que encontramos una distribución anisótropa de moléculas vecinas. Esta fuerza neta es la que retiene a la partícula hacia el seno del líquido. Desde el punto de

vista energético, como consecuencia de esta fuerza neta, las moléculas en el seno del fluido tienen menos energía potencial de interacción que las situadas en las cercanías de la superficie del fluido. Ese exceso de energía es la mencionada energía interfacial. Si separamos dos moléculas vecinas situadas en la interfase, una molécula del seno del fluido vendrá a ocupar el hueco creado entre ambas, de forma que esa nueva molécula aumenta su energía potencial. Consecuentemente, es fácil deducir que un aumento de área interfacial implica un aumento de la energía total del sistema, algo desfavorable desde el punto de vista termodinámico.

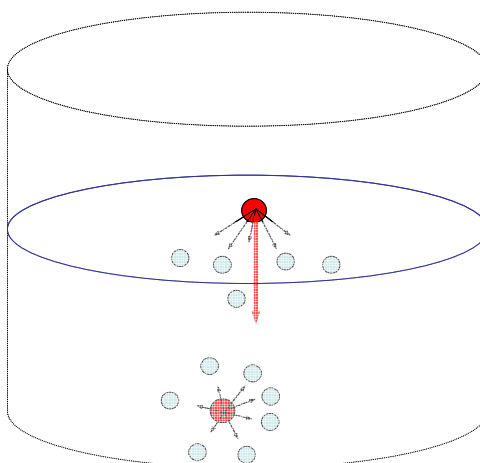


Figura 1.3 Interpretación microscópica de la tensión/energía interfacial

La influencia de la tensión interfacial en la forma de las interfaces depende del estado fisicoquímico de cada componente. La tensión interfacial no afecta de la misma forma a las interfaces sólido-líquido o sólido-fluido, que a las interfaces líquido-fluido puesto que estas últimas son más fácilmente deformables. Esto explica que la forma habitual en ausencia de campos externos de una interfaz líquido-fluido sea la esférica. La tensión interfacial tiende a minimizar la relación área-volumen y la superficie de mínima área que encierra el mayor volumen es la esfera. Además, también es cierto que cuanto mayor sea el tamaño de dicha esfera, menor será esa relación área-volumen.

Los modelos interfaciales clásicos del mojado son la gota sésil, la burbuja cautiva y los meniscos líquidos (Figura 1.4). Estos modelos corresponden con los sistemas experimentales convencionales empleados para la medida de ángulo de contacto, como son los goniométricos: gota sésil (*GS*) y burbuja cautiva (*BC*); y los tensiométricos como el método de la balanza de Wilhelmy. Como ya veremos, la forma de estas interfaces jugará un papel importante en la descripción de los diferentes fenómenos

1.1 Introducción

analizados por el mojado. En los Apéndices 1 y 2 se describen en detalle los sistemas de GS y BC, al ser los más utilizados en los estudios que se desarrollan en esta Tesis Doctoral.

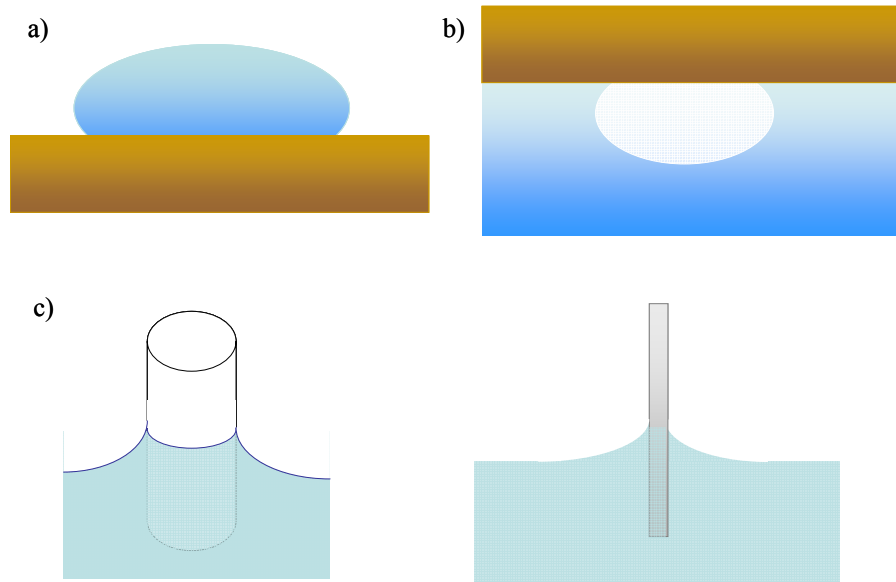


Figura 1.4 Sistemas clásicos de mojado: a) Gota sétil b) Burbuja cautiva y c) Meniscos líquidos

1.2. Ecuación de Young-Laplace

En el año 1805 Thomas Young [19] y Pierre Simon Laplace [20] dedujeron de forma independiente la relación existente entre la diferencia de presiones a ambos lados de una interfaz y su forma geométrica. Young fue el primero que enunció dicha ley pero sin darle el suficiente formalismo matemático, algo que sí hizo Laplace poco después. Por esta razón hoy día esta ley es conocida como *ecuación de Young-Laplace* [21].

La ley de Young-Laplace nos dice que la diferencia de presiones (ΔP) a ambos lados de un punto de la interfaz es proporcional a la semisuma de las inversas de los radios principales de curvatura (R_1 , R_2). La constante de proporcionalidad es precisamente la tensión interfacial: γ_{LF} . Esta ley explica que la forma de la interfaz entre dos fases a igual presión y en equilibrio hidrostático es plana. Y que en toda interfaz curva en equilibrio hidrostático, la presión en la zona cóncava de la interfaz es mayor que en el lado convexo.

Antes de darle forma a dicha ley, es necesario introducir el concepto de curvatura media. Es un concepto bastante intuitivo pero sin embargo su descripción matemática es compleja debido a que es necesario utilizar la geometría diferencial. La curvatura media da cuenta de

Capítulo 1. Ecuaciones básicas de la Termodinámica de Superficies e Interfases

lo lejos que está una superficie curva de ser plana. En coordenadas cartesianas, la curvatura media para una determinada superficie $z(x, y)$ se define como:

$$H(x, y) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.1)$$

o en forma diferencial:

$$H_z(x, y) = \frac{z_{xx}(1+z_y^2) - 2z_x z_y z_{xy} + z_{yy}(1+z_x^2)}{2(1+z_x^2+z_y^2)^{3/2}} \quad (1.2)$$

donde:

$$z_{x_i} = \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right)_{x_j}, z_{x_i x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} \right)$$

donde $x_i = x, y$.

Por tanto, la ecuación de Young-Laplace se expresa como:

$$\Delta P = 2\gamma_{LF} H(x, y) \quad (1.3)$$

donde γ_{LF} es la tensión interfacial líquido-fluido. Esta ecuación puede deducirse tanto mecánica como termodinámicamente [14, 22]. La ecuación (1.3) para una interfaz esférica ($R_1=R_2=R$) es:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LF}}{R}$$

y en el caso de tener dos interfaces esféricas concéntricas, como puede ocurrir por ejemplo en una pompa de jabón, la ecuación de Young-Laplace viene dada por:

$$\Delta P = \frac{4\gamma_{LF}}{R}$$

Ecuación de Young- Laplace en gravedad

La presencia de campos externos puede originar una dependencia espacial de la diferencia de presiones de una interfaz. Concretamente para el caso del campo gravitatorio hay una

1.2 Ecuación de Young-Laplace

dependencia con la diferencia de altura en la interfaz y la diferencia de densidades entre las dos fases. Esto es un principio básico de la Hidrostática y sólo necesitamos sumergirnos en una piscina para apreciar la diferencia de presión entre el fondo y la superficie. El líquido sumergido en el fondo tiene que soportar el peso del fluido que tiene encima. Por tanto, el término ΔP de la ecuación (1.3) se puede expresar como [22-24]:

$$\Delta P = \Delta P_0 - \Delta \rho g z \quad (z \leq 0)$$

donde el término ΔP_0 representa la diferencia de presiones en un punto de referencia de la interfaz de altura $z=0$ mientras que $\Delta \rho$ es la diferencia de densidad entre el líquido y el fluido. La ecuación (1.3) en términos de la curvatura media, dada en (1.1), puede expresarse como:

$$H_z = \frac{1}{2\gamma_{LF}} (\Delta P_0 - \Delta \rho g z) \quad (1.4)$$

que es una ecuación diferencial de segundo orden en derivadas parciales, no lineal y que no tiene solución analítica salvo para el caso de gravedad nula o ausencia de contraste de densidades. Para el caso de superficies de revolución o superficies con simetría axial, que son las que usaremos en adelante por la independencia con la coordenada azimutal, el primer término del segundo miembro de la ecuación (1.4) se define como radio de curvatura en el ápice r_0 (ya que en este tipo de interfaces optamos por designar el origen de referencia en el ápice):

$$\frac{1}{r_0} = \frac{\Delta P_0}{2\gamma_{LF}}$$

El segundo término de la ecuación (1.4) puede reescribirse de manera más compacta a partir del concepto de *longitud de capilaridad*, definida a partir de todas las constantes físicas del sistema:

$$l_0 = \sqrt{\frac{\gamma_{LF}}{\Delta \rho g}}$$

Esta magnitud es proporcional a la elevación que sufre un menisco en contacto con una superficie. Por tanto, la ecuación (1.4) puede escribirse como:

$$H = \frac{1}{r_0} - \frac{z}{2l_0^2} \quad (1.5)$$

Vamos a aplicar la ecuación de Young-Laplace (1.5) a los sistemas de mojado que nos conciernen, es decir a gotas, burbujas y meniscos líquidos de revolución.

Tanto para gotas como burbujas axiales, la curvatura media puede escribirse en coordenadas cilíndricas utilizando la coordenada radial ρ (no confundir con la densidad) en función de la altura z , con lo que la ecuación (1.5) quedaría:

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

Para el caso de meniscos como los encontrados en tubos capilares, podemos expresar por conveniencia la altura en función del radio cilíndrico $z(\rho)$ y la ecuación (1.5) puede escribirse como:

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

Resolviendo en ambos casos las ecuaciones diferenciales con las convenientes condiciones iniciales y de contorno, podemos obtener los perfiles de las interfaces.

1.3 Ecuación de Young

Es evidente, simplemente observando la naturaleza, que los líquidos no mojan de igual manera a un determinado sólido y que no todos los sólidos se mojan de la misma forma por un líquido. La rama de la Termodinámica de Interfases que estudia la afinidad de los líquidos a los sólidos es el *Mojado*.

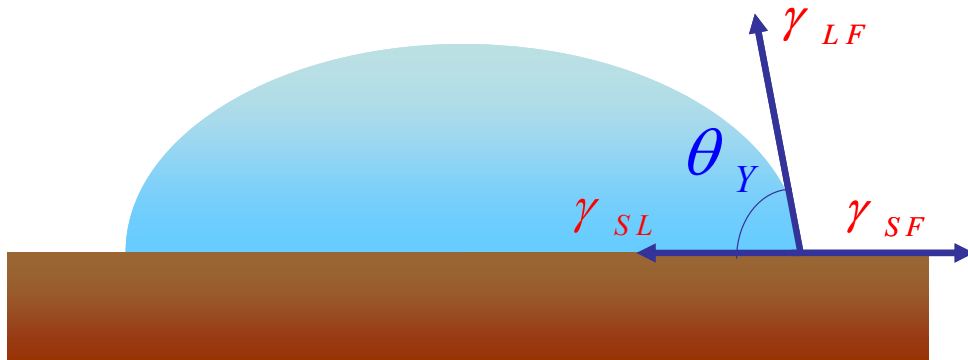


Figura 1.5: Ángulo de contacto y tensiones interfaciales

1.3 Ecuación de Young

En sistemas de tres fases, las ecuaciones de Capilaridad y de Mojado están íntimamente relacionadas por lo que no es casualidad que fuera el mismo físico, Thomas Young [19], el que enunciara la ecuación básica de Mojado. La ecuación de Young da información de lo que un determinado líquido se extiende sobre una superficie sólida. Esta propiedad recibe el nombre de mojabilidad y la magnitud física accesible experimentalmente relacionada con la mojabilidad es el *ángulo de contacto*. Se define como el ángulo que forma la tangente a la interfaz líquido-fluido con la superficie del sólido en el punto de contacto de las tres fases hacia el lado de la fase líquida (Figura 1.5). La ecuación de Young relaciona dicho ángulo de contacto con las tensiones interfaciales del sistema de mojado y se expresa como:

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SF} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LF}} \quad (1.6)$$

donde γ_{SF} , γ_{SL} , γ_{LF} , son las tensiones interfaciales sólido-fluido, sólido-líquido y líquido-fluido respectivamente y θ_Y es el ángulo de Young.

A diferencia de la ecuación de Young-Laplace (1.5), la ecuación de Young es invariante en presencia de gravedad [25]. El ángulo de contacto sólo depende de las propiedades físico-químicas de las tres fases, mientras que la gravedad, como vimos en la sección anterior, sólo afecta a la forma de la interfaz líquido-fluido relativamente lejos de la línea de contacto.

Desgraciadamente, la ecuación de Young es una ecuación válida exclusivamente para *superficies ideales*, que por definición, son superficies lisas, homogéneas, no porosas, rígidas y químicamente inertes. Una superficie de estas propiedades no existe en la naturaleza, por lo que la ecuación de Young no es válida para superficies reales y por tanto el ángulo de Young es un ángulo inaccesible experimentalmente. Es por esta razón, por la que a este ángulo en ocasiones se le denomina como ángulo de contacto ideal. Con esta aclaración, no queremos restar importancia a la ecuación, pues su trascendencia es incuestionable. Muchos estudios de mojado surgidos a partir de la presentación de esta ecuación van conducidos a solventar las limitaciones que presenta.

Es importante reseñar que la deducción de la ecuación de Young dada en [19] se obtuvo a partir de la imposición de equilibrio mecánico de las componentes tangenciales al sólido de todas las tensiones interfaciales presentes en el sistema y no es una ecuación con origen termodinámico obtenida a partir de las energías interfaciales. Entre otras razones, porque en el año 1805 todavía no se conocían los conceptos termodinámicos de energía libre de

Capítulo 1. *Ecuaciones básicas de la Termodinámica de Superficies e Interfases*

Helmholtz, potencial de Gibbs, etc [8]. El ángulo de Young es el ángulo exhibido por el sistema en condiciones de mínima energía libre sobre una superficie ideal, por lo que la ecuación de Young (1.6), al igual que la ecuación de Young-Laplace (1.5), puede obtenerse a partir de la termodinámica [16, 26, 27]. Supongamos un menisco en ausencia de campos externos que experimenta un desplazamiento infinitesimal y con él, una variación infinitesimal de la energía libre F del sistema:

$$dF = dF^S + dF^L + dF^F + dF^{SL} + dF^{SF} + dF^{LF}$$

donde los superíndices S , L y F hacen referencia a las diferentes fases: sólida, líquida y fluida, respectivamente y los superíndices SL , SF , LF hacen referencia a las interfaces sólido-líquido, sólido-fluido y líquido fluido. Si suponemos que no hay cambio en el número de moles ni en el volumen de cada una de las fases, se tiene:

$$dF = \sigma_{LF} dA^{LF} + \sigma_{SF} dA^{SF} + \sigma_{SL} dA^{SL} \quad (1.7)$$

es decir, el incremento de energía libre se debe exclusivamente a la variación de cada una de las tres áreas interfaciales. Como el aumento de área seca coincide con la disminución de área mojada y se tiene que $dA^{LF} = \cos\theta dA^{SL}$ [26], podemos expresar:

$$\begin{cases} dA^{SF} = -dA^{SL} \\ dA^{LF} = \cos\theta dA^{SL} \end{cases}$$

donde θ es el ángulo de contacto. Sustituyendo estos resultados en (1.7) se llega a una expresión más compacta de la energía infinitesimal. La variación de energía libre a presión, volumen y temperatura constante puede expresarse de la forma:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A^{SL}} \right)_{P,V,T} = \sigma_{SL} - \sigma_{SF} + \sigma_{LF} \cos\theta \quad (1.8)$$

La condición de extremo (máximo o mínimo) en la energía libre, implica que la anterior derivada tiene que ser igual a 0, obteniéndose la ecuación análoga a la ecuación (1.6), pero expresada en función de las energías interfaciales y no de las tensiones interfaciales [28].

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SL} - \sigma_{SF}}{\sigma_{LF}}$$

1.3 Ecuación de Young

Mojabilidad y adhesión

En la ecuación de Young (1.6), aparecen de manera implícita los valores de la *adhesión* y *mojabilidad*, conceptos frecuentemente confundidos por su cercanía. La mojabilidad se define como:

$$\mu \equiv \frac{\gamma_{SF} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LF}} \quad (1.9)$$

Cuando la mojabilidad es negativa, se dice que el líquido no moja la superficie. Superficies con este carácter se conocen como hidrófobas (del prefijo hidro-) en el caso de que el líquido sea el agua o higrófobas (del prefijo higo-), en general [29]. Cuando la mojabilidad es positiva, se dice que el líquido moja bien la superficie y a este carácter se le conoce como carácter higrófilo, o hidrófilo en el caso del agua. Así, una misma superficie puede tener diferentes caracteres según sea el líquido que se deposite sobre ella. El carácter de una superficie, por tanto, es relativo al líquido que intenta mojarla. Sin embargo, existen superficies que son higrófilas para todos o la mayoría de los líquidos y otras que son generalmente higrófobas para la mayoría de los líquidos. En este caso se suele hacer referencia a su energía superficial. Las primeras son superficies de alta energía superficial y las segundas de baja energía superficial, en relación al valor de γ_{SF} . Expresando la Ecuación de Young (1.6) en términos de la mojabilidad se tiene que:

$$\mu = \cos \theta_y \quad (1.10)$$

El trabajo de adhesión (por unidad de área) se define como el trabajo necesario para separar dos fases A y B en presencia de una tercera C. Al separar las dos fases, estamos creando dos nuevas interfaces AC y BC y eliminando la interfase AB de manera que el balance energético por unidad de área del proceso puede expresarse como:

$$\hat{W}_{adh} = \gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB} \quad (1.11)$$

Para nuestro sistema de mojado el trabajo de adhesión se define como el trabajo necesario para separar la fase líquida de la fase sólida por lo que en este caso la Ecuación (1.11) puede expresarse como:

$$\hat{W}_{adh}^{SL} = \gamma_{SF} + \gamma_{LF} - \gamma_{SL}$$

que haciendo uso de la ecuación de Young (1.6) obtenemos:

$$\hat{W}_{adh}^{SL} = \gamma_{LF}(\cos \theta_Y + 1) \quad (1.12)$$

Éste es el trabajo de adhesión por unidad de superficie necesario para separar el líquido de tensión superficial γ_{LF} , de una superficie sólida ideal de ángulo de Young θ_Y . Esta expresión nuevamente es válida exclusivamente para superficies ideales. Lo que sí podemos observar en la ecuación anterior, es que en todo sistema donde se tenga un líquido en contacto con un sólido en el seno de un fluido, es necesario realizar un trabajo para separar ambas fases, independientemente del ángulo de contacto característico de dicho sistema (salvo para $\theta_Y=180^\circ$).

1.4 Ecuación generalizada de Young. Tensión de línea

Hay suficientes razones para pensar que la ecuación de Young debe ser modificada, incluso para superficies ideales. En la línea de tres fases, las energías interfaciales pueden modificarse entre sí, debido al efecto que una fase puede tener en la interacción entre las otras dos fases. Especialmente las moléculas/átomos del sólido pueden interferir en la interacción entre el líquido y el fluido y afectar a la tensión líquido-fluido cercana a la línea de contacto (Figura 1.6). Esta posibilidad fue reconocida por Gibbs [30], que sugirió que la interacción mutua entre las tres fases puede contabilizarse por la *tensión de línea* σ_{SLF} [31-33]. El valor, e incluso el signo de la tensión de línea es hoy día motivo de controversia [34, 35], pero lo que sí está claro es que la tensión de línea afecta al ángulo de contacto de gotas relativamente pequeñas ($< 1\mu l$). En gotas voluminosas, la contribución de la tensión de línea al ángulo es insignificante, por lo que para gotas suficientemente grandes sobre superficies ideales, la ecuación (1.6) es aplicable.

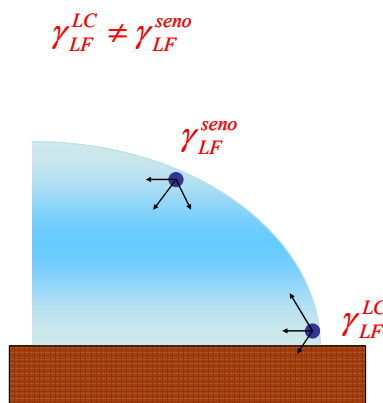


Figura 1.6: Interpretación microscópica de la tensión de línea

Cuando se tiene en cuenta la tensión de línea hay que añadir un término a la ecuación de Young (1.6) introduciendo el efecto de dicha magnitud:

1.4 Ecuación generalizada de Young

$$\cos \theta_i = \cos \theta_Y - \kappa_g \frac{\sigma_{SLF}}{\gamma_{LF}} \quad (1.13)$$

que es la ecuación de Young generalizada. En esta ecuación, κ_g es la curvatura geodésica de la línea de contacto en el punto en cuestión y es el término que introduce la dependencia con el tamaño. Para el caso de una gota axisimétrica será igual a la inversa del radio de contacto, por lo que es de entender, la débil influencia que tiene la tensión de línea de gotas grandes ($>5 \mu l$). El ángulo de contacto dado por la ecuación generalizada de Young recibe el nombre de *ángulo intrínseco* θ_i [36] del que emana el concepto de *mojabilidad intrínseca* μ_i :

$$\mu_i = \cos \theta_i$$

Hasta este momento hemos considerado superficies ideales. Sin embargo, el concepto de mojabilidad intrínseca se aplica también para superficies reales como concepto local. En un determinado punto de una superficie la mojabilidad intrínseca viene representada por el ángulo de contacto intrínseco que sería el ángulo de Young corregido, que una gota exhibiría sobre una superficie ideal de la misma energía superficial que presenta en dicho punto.

En los siguientes capítulos veremos qué relación existe entre el ángulo que una gota exhibe localmente sobre superficies reales, con el ángulo intrínseco, lo que denominaremos como *ecuación local de Young*.

CAPÍTULO

2



Mojado de superficies sólidas reales

2. Mojado de superficies sólidas reales

2.1 Introducción

Como indicamos en el capítulo anterior, las superficies presentes en la naturaleza presentan una serie de propiedades que dificultan los estudios de mojado. Podemos encontrar superficies que interacciona de alguna manera con el líquido que se deposite sobre ellas. Deformándose, reaccionando químicamente, o incluso permitiendo la penetración de líquido en su interior (porosidad). Las propiedades mecánicas y fisicoquímicas de estas superficies en contacto con el líquido cambian con el tiempo. Pese a estas dificultades, existen muchos estudios sobre superficies de estas características y cuya mojabilidad es de interés [37, 38].

No todas las superficies reales presentan las anteriores propiedades y pueden considerarse por tanto, física y químicamente inertes, rígidas y no porosas. Sin embargo, algo común a las superficies reales es que presenten *defectos superficiales* químicos o topográficos que se manifiestan, según la escala, en cualquier superficie real, por lo que no podemos obviarlos. De ahí, que las superficies de la naturaleza sean por lo general en diferente grado y a diferente escala, rugosas y químicamente heterogéneas.

En este capítulo, se van a tratar las bases del mojado de superficies reales, entendidas como superficies rugosas y heterogéneas químicamente.

La mojabilidad de una superficie rugosa y homogénea químicamente por un determinado líquido, se describe a partir de un único ángulo de contacto intrínseco, tal y como lo definimos en la sección 1.4. Sin embargo, la mojabilidad de una superficie heterogénea por un determinado líquido viene caracterizada por varios ángulos intrínsecos que corresponden con cada una de las realidades químicas superficiales presentes. Conceptualmente, los ángulos intrínsecos son inaccesibles experimentalmente. A cualquier ángulo de contacto obtenido experimentalmente se le denomina *ángulo observable*. Es importante reseñar, que el hecho de que el ángulo observable no coincida con el ángulo intrínseco de una superficie rugosa y homogénea químicamente, o con alguno de los ángulos intrínsecos de una superficie lisa y heterogénea, no significa que tenga lugar un incumplimiento de la ecuación de Young descrito en la sección anterior. Esta ecuación se interpreta localmente, es decir, para cada uno de los puntos de la línea de contacto por separado. Hasta el momento, por

limitaciones ópticas en los dispositivos experimentales convencionales, o por limitaciones de método en estudios teóricos, se corrobora dicha ecuación entendida de forma local, con cierta incertidumbre.

Cuando depositamos una gota sobre una superficie rugosa homogénea y medimos el ángulo en un determinado punto de la línea de contacto, estamos accediendo al ángulo que aparentemente forma la tangente a la interfaz líquido-fluido de la gota con la superficie sólida. Esto es debido a que el observador considera la superficie horizontal y no tiene acceso a la posible inclinación local microscópica que presente en el punto observado [39]. De esta forma, según sea la inclinación local de la superficie, podemos subestimar o sobrestimar el verdadero ángulo de contacto, que correspondería con el ángulo intrínseco [40-42]. Véase (Figura 2.1.a). Es por esta razón, que sobre superficies rugosas el ángulo observable se define como *ángulo aparente*. Este fenómeno será analizado con más detalle en la sección 3.1

Si consideramos la superficie lisa y heterogénea químicamente puede que sí tengamos acceso a los ángulos intrínsecos de la superficie en algunos puntos de la línea de tres fases, pero al tener diferentes químicas superficiales es posible que la interfaz se corrugue (como se verá en la sección 2.2), de manera que haya puntos de la línea y por tanto ángulos intrínsecos, inaccesibles para el observador. También, como estudiaremos en la sección 4.2, por falta de resolución en el método puede que el ángulo observable medido no corresponda con ninguno de los ángulos intrínsecos característicos, sino con un ángulo efectivo intermedio entre los presentes en la región de la línea de contacto observada [43].

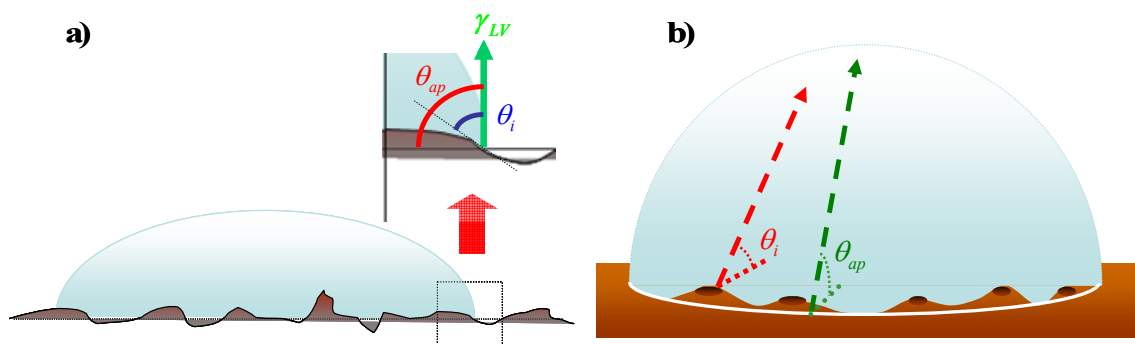


Figura 2.1 Representación esquemática de los ángulos intrínseco y aparente sobre una superficie a) Rugosa y homogénea b) Lisa y heterogénea

De esta forma, en esta situación también cabría hablar de un ángulo aparente sobre superficies lisas y heterogéneas, puesto que no corresponde con el real (Figura 2.1.b).

2.1 Introducción

Sin embargo, el concepto de ángulo aparente es más empleado y apropiado sobre superficies rugosas [44, 45].

Según lo dicho, desde el punto de vista microscópico ha de cumplirse que el ángulo real que una gota exhibe en un determinado punto, coincida con el ángulo intrínseco de la superficie en dicho punto, que para una superficie homogénea será único y para una superficie heterogénea será variable a lo largo de la línea de contacto. Esto no es otra cosa que la denominada *ecuación local de Young* [26, 43, 46, 47].

$$\cos \theta(\vec{r}) = \mu_i(\vec{r}) \quad (2.1)$$

donde el primer miembro hace referencia al ángulo real que una gota exhibe en un punto $\vec{r}(x, y)$ de la línea de contacto y el segundo miembro, a la mojabilidad intrínseca en dicho punto. Es decir, el ángulo exhibido localmente se obtiene a través de la imposición de equilibrio mecánico de las tensiones interfaciales que actúan en cada punto de la línea de contacto. Esta afirmación es válida para superficies ideales y no ideales. Es importante enfatizar, que ese ángulo real no siempre corresponderá con el observable.

Como hemos indicado, tanto la rugosidad como heterogeneidad química están generalmente presentes en las superficies reales. Sin embargo, existen superficies donde hay un claro predominio de una determinada química superficial. A este tipo de superficies nos referimos como superficies *cuasi-homogéneas*. Por otro lado, podemos encontrar superficies en las que la rugosidad sea muy baja y puedan ser consideradas como lisas (teniendo en cuenta la escala de rugosidad y las dimensiones del sistema de mojado). A estas superficies las denominaremos *cuasi-lisas*.

El objetivo que subyace en gran parte de los estudios de mojado es el acceso al, o a los ángulos intrínsecos de la superficie, por lo que la primera problemática que surge es encontrar una relación entre el ángulo observable y dichos ángulos intrínsecos. Pero antes de resolver esta problemática, necesitamos saber si ese ángulo observable es único. Existen dos fenómenos sobre superficies reales, que inducen variabilidad en el ángulo observable y por tanto, dificultan la reproducibilidad experimental. Son los fenómenos de *histéresis del ángulo de contacto* y *multiplicidad del ángulo de contacto*.

2.2 Multiplicidad del ángulo de contacto

En el capítulo anterior, hemos analizado tanto la forma de las interfaces fluidas como el ángulo de contacto de sistemas de mojado sobre superficies ideales. En estas situaciones particulares, donde únicamente tenemos una química superficial y rugosidad nula, la

configuración final de equilibrio será aquella para la que el ángulo de contacto observable es único a lo largo de toda la línea de contacto y coincide con el ángulo intrínseco característico del sistema. Además, la forma de la interfaz líquido-fluido será la descrita por la ecuación de Young-Laplace (1.5) para meniscos axiales, según vimos en la sección 1.2. Para el caso de una gota sésil, el ángulo observable será constante a lo largo de toda la línea de contacto, la forma de la gota será axisimétrica y consecuentemente la línea de contacto circular.

Sin embargo, tal y como hemos visto en la sección 2.1, la realidad química y topográfica que la línea de contacto encuentra sobre una superficie real, puede ser diferente de un punto a otro. De forma que el ángulo observable varía a lo largo de la línea de tres fases. Así, la línea de contacto se encuentra corrugada respecto a su forma ideal. Este fenómeno es el conocido como *multiplicidad del ángulo de contacto (MAC)*. Está generalmente presente en las superficies reales, puesto que como hemos indicado, son heterogéneas y rugosas en diferente grado y a diferente escala. Sin embargo, dada la tendencia del sistema a minimizar su área interfacial líquido-fluido; y dada la resolución de los sistemas de medida (ópticos), podemos encontrar situaciones en las que el sistema presente el mismo ángulo observable a lo largo de toda la línea de contacto y ésta tenga una forma aparentemente ideal. De esta forma, podemos encontrar situaciones en las que no hay *MAC observable*. Siguiendo con el ejemplo de una gota sésil, decimos que hay MAC, si la forma del menisco no es axisimétrica (Figura 2.2). Es decir, hay una variabilidad en el ángulo observable a lo largo de toda la línea de contacto [43, 48, 49].

Las situaciones donde tiene lugar con mayor frecuencia la aparición de la MAC son aquellas para las que el tamaño de los defectos superficiales y el del sistema de mojado son semejantes [43, 48]. Para situaciones en que el tamaño de defectos es varios órdenes de magnitud menor que el del sistema, puede no observarse MAC, a no ser que la distribución de estos defectos sin ser isotropa, exhiba algún tipo de simetría o patrón [50] (e.g. patrón axial).

Es importante constatar que las fuentes de la MAC son diferentes según estemos ante superficies con predominio de heterogeneidad química o predominio de rugosidad. En el caso de superficies cuasi-lisas y heterogéneas, la MAC se debe a la presencia de varios ángulos intrínsecos sobre la línea de contacto. En superficies cuasi-homogéneas químicamente pero rugosas, la MAC es debida a la existencia de diferentes inclinaciones locales de la superficie respecto a la horizontal a lo largo de la línea de

2.2 Multiplicidad del ángulo de contacto

tres fases. Para este último caso, la superficie presenta un mismo ángulo intrínseco pero diferentes ángulos aparentes u observables. Lo que sí podemos afirmar es que tanto la rugosidad como la heterogeneidad química son responsables del fenómeno de la MAC. Hoy día, hay varias teorías sobre cómo caracterizar la mojabilidad de una superficie que presenta MAC [51]. Lo que pretenden estas teorías, es dar un único valor del ángulo aparente que dé cuenta de la mojabilidad promedio de la superficie.

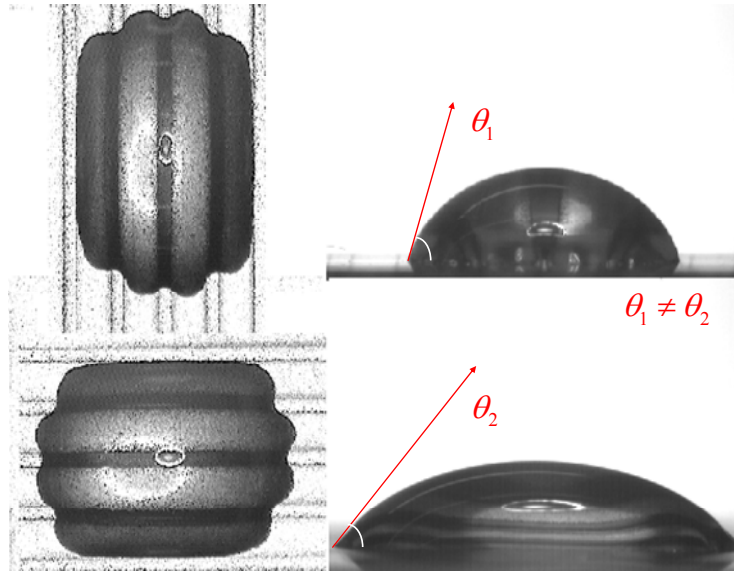


Figura 2.2 Diferentes ángulos de contacto observables para una gota con MAC, sobre una superficie químicamente heterogénea con un patrón de heterogeneidad a bandas.

Entre dichas teorías, como es frecuente en el mojado, hay algunas tendencias a analizar la línea de contacto y hay otras que se basan en analizar el área mojada. La mojabilidad observable promedio de una determinada superficie, puede venir expresada en función de los ángulos observables medidos a lo largo de la línea de contacto de la forma [8, 52]:

$$\hat{\mu}_{ob} \equiv \frac{1}{2\pi} \oint_{LC} \cos \theta_{ob}(\varphi) d\varphi \quad (2.2)$$

donde φ es el ángulo polar que parametriza la línea de contacto.

Por otro lado, la mojabilidad observable media puede obtenerse a través de la hipotética gota axisimétrica cuya área mojada A_m , volumen V y longitud de capilaridad l_0 , coinciden con la de la gota real asimétrica, es decir [38, 53]:

$$\hat{\mu}_{ob} = f\left(\frac{A_m}{V^{2/3}}, \frac{V}{l_0^3}\right) \quad (2.3)$$

Esta función depende de de la forma de la interfaz líquido-fluido escogida (esférica, laplaciana, etc.). El ángulo de contacto de la gota hipotética será el ángulo observable

promedio de la gota asimétrica inicial. Esta es la técnica que emplea el algoritmo ADSA-D (Axisymmetric Drop Shape Análisis-Diameter) [54] para obtener el ángulo aparente de gotas no-axisimétricas (véase Apéndice 2.B).

La opción dada por la ecuación (2.2), parece más rigurosa que la dada por la ecuación (2.3), pero desde el punto de vista experimental, hoy día existen pocos dispositivos que den información simultánea de todos los ángulos observables en la línea de contacto [55], por lo que siendo pragmáticos, debemos conformarnos con la aproximación dada en (2.3)

2.3 Histéresis del ángulo de contacto

Sobre una superficie real, la configuración (radio y ángulo de contacto para un volumen dado) que adopta una gota depende de la manera en la que se ha depositado. La *histéresis del ángulo de contacto (HAC)* es el fenómeno por el cual, el ángulo observable para un determinado volumen del sistema depende de la *historia* previa del mismo [56-58]. Este fenómeno es fácilmente observable al depositar una gota sobre una superficie, la cual posteriormente inclinamos. Si medimos el ángulo en la parte inferior de la gota, observaremos un ángulo mayor que el que mediríamos en la parte superior [59, 60]. Mediante esta experiencia estamos induciendo al sistema a que rompa su posible forma axisimétrica inicial y por tanto estamos induciendo a que el sistema presente MAC. Es por esta razón, por la que ambos fenómenos son habitualmente están “hermanados”. Sin embargo, no es necesario observar MAC para observar HAC. Suponemos ahora que depositamos una gota de un determinado volumen de líquido sobre el mismo sistema, de manera que la forma aparente de la misma sea axisimétrica (i.e. no hay MAC). Observaremos que el ángulo observable inmediatamente después de la deposición será muy diferente al medido al cabo de un tiempo, cuando el líquido comienza a evaporarse. De la misma manera, según sea la pericia del que deposita la gota, así será el ángulo observado. Estos son ejemplos de que la historia previa de la gota juega un papel muy importante en la estimación experimental del ángulo de contacto.

Como ya describimos en el capítulo anterior, el exceso de energía libre de un sistema de mojado como consecuencia de la existencia de tres interfaces diferentes (SL , SF , LF) viene dada por (1.7). La condición de minimización de ese exceso de energía sobre superficies ideales dada en (1.8), da como resultado una única posible configuración

2.3 Histéresis del ángulo de contacto

donde el sistema minimiza su energía [40]. Como ya vimos, esa configuración corresponde con aquella para la que el ángulo en todos los puntos de la línea de contacto coincide con el de Young (Figura 2.3.a). La existencia de ese único mínimo implica que si partiéramos de cualquier configuración diferente, el sistema evolucionaría hasta alcanzar esa configuración de mínima energía global.

Sobre una superficie real, la condición de minimización de energía no da como resultado una única posible configuración. Es decir, hay un conjunto de mínimos locales [61-63] de energía o configuraciones de equilibrio metaestable (Figura 2.3.b). A cada una de estas posibles configuraciones se le denomina *metaestado*. Esto significa, que partiendo de una determinada configuración inicial, la evolución del sistema tendría lugar de manera que se alcanzara una configuración metaestable cercana a la inicial, que no necesariamente coincidirá con un mínimo global de energía. La condición necesaria para que exista histéresis es la existencia de estos metaestados. La condición suficiente es que dichos metaestados dependan además del volumen del sistema. Se supone que a mayor volumen, mayor número de metaestados [56].

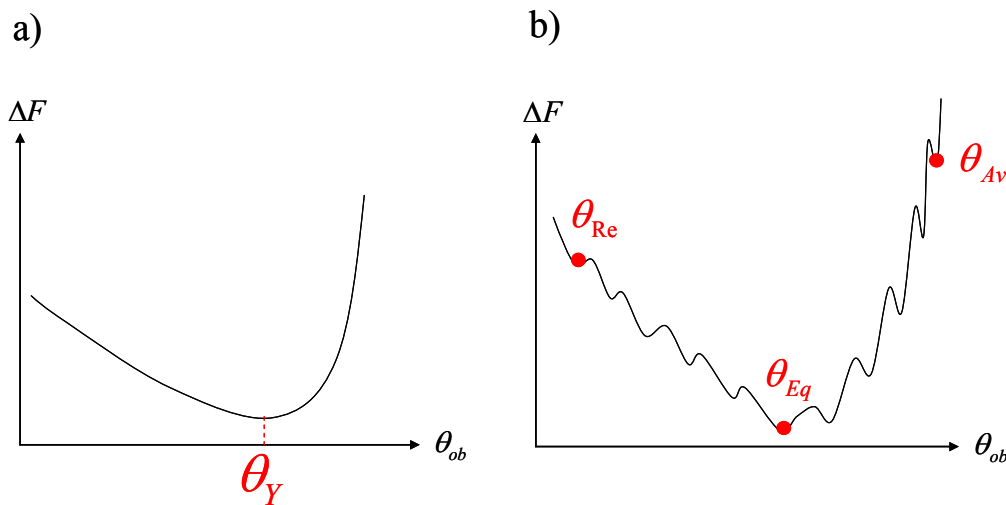


Figura 2.3 Curva típica de energía libre sobre: a) una superficie ideal y b) una superficie no ideal

A cada metaestado le corresponde un determinado *ángulo fenomenológico*, que corresponderá con el observable cuando no existe MAC o con el ángulo efectivo promedio dado por (2.2) o (2.3) en el caso de existir MAC. De todos estos ángulos destacan tres por su significado físico o reproducibilidad. El primero es el denominado *ángulo de contacto de equilibrio* (ACE, θ_{Eq}) que corresponde con el ángulo fenomenológico obtenido en aquella configuración de mínima energía global, por lo que de todos ellos, es el de mayor significado físico. Es importante aclarar, que pese a que

tradicionalmente a este ángulo se le denomina ángulo de equilibrio, no quiere decir que el resto de configuraciones no sean de equilibrio, ya que se trata de configuraciones de equilibrio metaestable. Es por esta razón por la que algunos autores [25] denominan a este ángulo, ángulo de contacto *observable más estable*.

Existen otros dos ángulos fenomenológicos de gran importancia debido a su reproducibilidad. El ángulo observable mayor recibe el nombre de *ángulo de contacto de avance* (ACA, θ_{Av}) y se denomina de esta forma, porque es el observado en aquellas situaciones incipientes donde la fase líquida avanza sobre el sólido a expensas de la fase fluida. Este ángulo puede observarse en la parte inferior de una gota sésil inclinada en el momento en que comienza a desplazarse sobre el sólido (ver Figura 2.4). También se puede observar el ACA a partir del crecimiento del área mojada (interfaz SL) en favor del área seca (interfaz SF). Por otro lado, el ángulo observable menor es el conocido como *ángulo de contacto de retroceso* (ACR, θ_{Re}) y se denomina así por ser el obtenido en aquellas situaciones donde la fase líquida retrocede sobre el sólido en favor de la fase fluida. Esta situación se ve en la parte superior de una gota inclinada en el momento de movimiento incipiente (Figura 2.4) o en situaciones donde el área mojada disminuye en favor del área seca. Estos dos ángulos de contacto son lo más reproducibles experimentalmente. Sin embargo, no está claro cuál es el significado físico de dichos ángulos. Sobre superficies lisas y heterogéneas, como veremos en la sección 3.2, podemos afirmar que los ACA y ACR están relacionados con los ángulos intrínsecos máximo y mínimo presentes en la superficie, respectivamente [63, 64] (véase Figura 2.4.a). Por otro lado, los ACA y ACR sobre superficies rugosas y homogéneas, están relacionados con las pendientes locales máximas encontradas en la superficie [39, 65, 66] (véase Figura 2.4.b).

Los metaestados están separados entre sí por barreras energéticas. Para pasar de un metaestado a otro, el sistema necesita superar esas barreras mediante un aporte de energía por parte de un agente externo, como por ejemplo, mediante la energía adquirida a través de vibraciones acústicas o mecánicas [67, 68]. En la sección 2.5 veremos cómo es posible utilizar esta propiedad con el objetivo de acceder al ángulo de equilibrio de manera directa. También es cierto, que los sistemas experimentales pueden estar sometidos indeseadamente a algún tipo de vibración en su entorno que dificulte el acceso a los ángulos de avance y retroceso teóricos. Cuando esto tiene lugar, los ángulos obtenidos suelen corresponder a metaestados cercanos a los teóricamente de avance y retroceso y por esta razón son considerados como ángulo *prácticos* de avance y retroceso.

2.3 Histéresis del ángulo de contacto

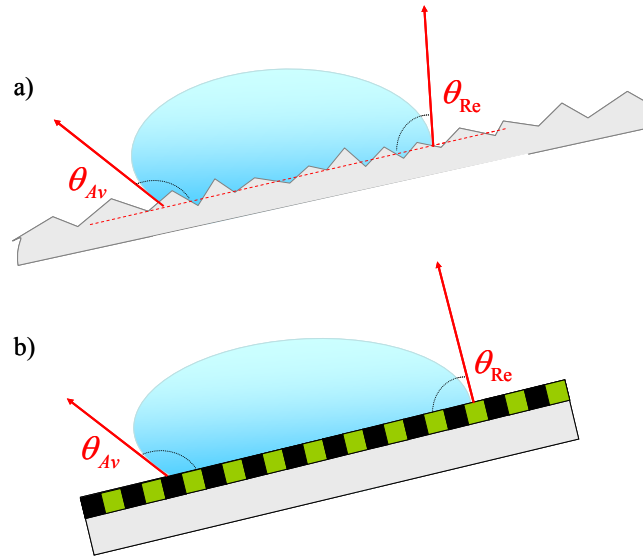


Figura 2.4 Ángulos de contacto observables de avance y retroceso sobre: a) Una superficie rugosa y homogénea y b) una superficie lisa y heterogénea.

Se define el intervalo de histéresis, H como:

$$H = \theta_{Av} - \theta_{Re} \quad (2.4)$$

es decir, la diferencia entre ACA y ACR . El valor de ese intervalo es un estimador del grado de imperfección de la superficie (i.e. del grado de rugosidad y heterogeneidad química). Como veremos en el capítulo 3, la aparición de la histéresis queda justificada por la existencia de defectos químicos y/o topográficos. La forma en la que ACA , ACR y H se relacionan entre sí es aun hoy día motivo de controversia. También se apunta a propiedades reactivas del líquido y sólido como posibles factores influyentes en la histéresis (histéresis cinética) [69-71].

2.4 Ecuaciones de Cassie y Wenzel

Wenzel en 1936 [28] estableció una relación entre el ángulo de equilibrio y el ángulo intrínseco para una superficie homogénea y rugosa:

$$\cos \theta_{Eq} = r_W \cos \theta_i \quad (2.5)$$

donde r_W , es el factor de rugosidad, conocido también como *factor de Wenzel* y representa la relación entre el área real de una superficie y el área proyectada, de manera que $r_W=1$ para superficies perfectamente lisas y $r_W>1$ para superficies rugosas [3]. Esta ecuación implica que el ángulo de equilibrio de superficies rugosas hidrófilas será menor que su ángulo intrínseco, mientras que en superficies hidrófobas, será mayor. La ecuación de Wenzel es aplicable para aquellas situaciones donde el líquido penetra totalmente en la rugosidad de la superficie, de manera que no quedan burbujas de aire

atrapadas entre el sólido y el líquido [72]. Estas situaciones tienen lugar en condiciones de alta rugosidad dando lugar a algunos fenómenos como el de la *superhidrofobia* [29, 73, 74].

Años más tarde, Cassie [75] estableció la relación entre el ángulo de equilibrio de superficies heterogéneas y lisas con los ángulos intrínsecos presentes en la superficie mediante la conocida como ecuación de Cassie. La ecuación de Cassie apunta a que el coseno del ACE corresponde a la media ponderada con las concentraciones, de los cosenos de los ángulos intrínsecos.

$$\cos \theta_{Eq} = \sum_j f_j \cos \theta_{i,j} \quad (2.6)$$

donde f_j es la fracción de área caracterizada por un ángulo intrínseco $\theta_{i,j}$. Se tiene que: $\sum_j f_j = 1$.

La validez de las ecuaciones de Cassie y Wenzel, están siendo actualmente un motivo de gran controversia. Mientras existen autores dispuestos a tachar de incorrectas ambas ecuaciones [7, 8], otros se resisten a negar su invalidez [5, 10]. La realidad es que estas ecuaciones son aproximaciones y su margen de aplicabilidad es limitado. Las condiciones en que ambas ecuaciones son aplicables, son aquellas para las que el tamaño del sistema de mojado es varios órdenes de magnitud superior al tamaño característico de los defectos superficiales. Como indicábamos en la sección 2.2, estas condiciones coinciden con aquellas para las que no se observa MAC.

Es importante constatar que pese a la gran similitud de ambas ecuaciones, la ecuación de Cassie no es suficiente para obtener los ángulos intrínsecos de la superficie aun conociendo el ACE del sistema. Su funcionamiento es contrario. A partir de los ángulos intrínsecos y de la concentración de cada uno de los diferentes dominios químicos, es posible obtener el ACE del sistema. En la ecuación de Wenzel es posible, conocido el factor de rugosidad, establecer una relación unívoca entre ambos ángulos.

2.5 Ecuación de Cassie-Baxter

Para el caso de una superficie rugosa y heterogénea, el ángulo de equilibrio viene dado por los ángulos intrínsecos y la rugosidad de cada uno de los sustratos, de manera que el ángulo de equilibrio puede obtenerse usando de manera conjunta la ecuación de Wenzel y la de Cassie:

$$\cos \theta_{Eq} = \sum_j f_j r_j \cos \theta_{i,j}$$

2.4 Ecuaciones de Cassie y Wenzel

donde f_j es la fracción de área, r_j el factor de Wenzel correspondiente y $\theta_{i,j}$ el ángulo intrínseco del sustrato j -ésimo. Nuevamente, se tiene que: $\sum_j f_j = 1$ y $\sum_j f_j r_j = r_w$

Como indicamos anteriormente, bajo determinadas condiciones de rugosidad, es posible que se formen burbujas de aire (fase fluida) entre el líquido y el sólido, de manera que pese a tener una única composición química en el sólido, la superficie puede considerarse heterogénea, puesto que el líquido en determinados puntos contacta con aire y en otros con la superficie (Figura 2.5). La ecuación que establece la relación entre el ángulo intrínseco y el de equilibrio para una superficie de este tipo, se denomina ecuación de Cassie-Baxter [76], donde se considera el aire ($\theta_i=180^\circ$) el segundo sustrato químico:

$$\cos \theta_{eq} = f r_w \cos \theta_i - (1 - f) \quad (2.7)$$

donde f es la fracción de área proyectada de la superficie sólida mojada por el líquido y r_w es el coeficiente de rugosidad de dicha área mojada. La formación de burbujas en la interfaz SL tiene lugar en aquellas situaciones donde $r_w \cos \theta_i < -1$ (i.e. Wenzel no es aplicable)

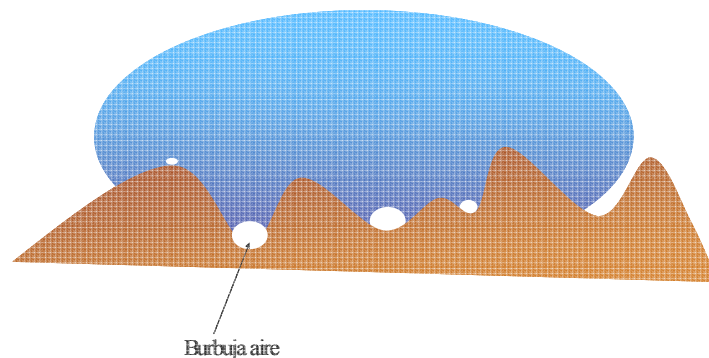


Figura 2.5 Esquema de la situación de mojado donde es necesaria la aplicación de la ecuación de Cassie-Baxter para la obtención del ángulo de equilibrio

Conforme aumenta la rugosidad de una superficie, se observan dos regímenes bien diferenciados denominados régimen de Wenzel, cuando el líquido moja totalmente la superficie y régimen de Cassie-Baxter cuando tiene lugar la situación anteriormente descrita, para la que, además de observarse un ángulo de contacto mucho mayor, tiene lugar una mitigación de la HAC [77, 78]. En estas situaciones, al inclinarse la superficie las gotas no se deslizan sino que “ruedan”. A este efecto se le denomina “Efecto loto”, por observarse en la flor de loto como mecanismo de auto-limpieza [79, 80].

2.6 Métodos experimentales para la medida directa/indirecta del ángulo de equilibrio

En el capítulo 1 citamos cuáles son los métodos convencionales de medida de los ángulos de contacto observables o fenomenológicos. Como sabemos, el ángulo que tiene verdadero significado termodinámico de todos los posibles ángulos observables es el ACE. Sin embargo, este ángulo es difícilmente accesible en contraposición con los ACA y ACR, ya que para estos últimos, basta con forzar el sistema a que se desplace sobre la superficie y observar la línea de contacto en movimiento. Una forma de obtener directamente el ángulo de equilibrio es mediante la técnica conocida como *VIECA* (“*Vibration Induced Equilibrium Contact Angle*”) [81-83]. Mediante esta técnica, se somete al sistema a vibraciones inducidas, forzando su relajación. Cuando el sistema se encuentra en una configuración metaestable y se somete a vibración, adquiere la energía necesaria para superar la barrera energética que lo separa de un metaestado vecino subyacente [84]. De esta forma, tras sucesivos saltos de un metaestado a otro, el sistema se encuentra en una configuración que, al menos, es más cercana a la de mínima energía global. Los parámetros de vibración óptimos para conseguir dicho efecto son aún hoy motivo de estudio y profundización [85, 86].

La primera razón por la que el ángulo de equilibrio es difícilmente accesible, es porque en las inmediaciones del mínimo global de energía existe un gran número de mínimos locales [63, 64] y además, la altura de las barreras energéticas que los separan son mayores que lejos de esta configuración [56]. Por otro lado, es un estado difícilmente identificable. Es decir, podemos claramente afirmar cuándo el sistema está avanzando o retrocediendo sobre la superficie y de esta forma, afirmar cuándo el sistema se encuentra en los metaestados prácticos de Avance y Retroceso, pero desgraciadamente no disponemos de un criterio experimental para identificar el estado de mínima energía global. Uno de los criterios aceptados hoy día para la identificación del ángulo de equilibrio, es que la forma de la gota sea axisimétrica (no hay MAC), lo que estrictamente es una condición necesaria pero no suficiente [87].

Es razonable por tanto buscar otras vías para la estimación del ángulo de equilibrio de manera indirecta a partir de los ángulos observables más reproducibles (ACA y ACR). Sin embargo, la estimación por esta vía está basada en aproximaciones que se fundamentan en la simetría de la curva de energía libre entorno al ángulo de equilibrio. Estas aproximaciones son conocidas como la media de los ángulos [88]:

2.5 Métodos experimentales para la medida directa-indirecta del ángulo de equilibrio

$$\theta_{Eq} = \frac{\theta_{Av} + \theta_{Re}}{2} \quad (2.8)$$

más aplicable para superficies rugosas y homogéneas, o la conocida como la media de los cosenos [89]:

$$\cos \theta_{Eq} = \frac{\cos \theta_{Av} + \cos \theta_{Re}}{2} \quad (2.9)$$

más aproximada para superficies lisas y heterogéneas.

En capítulos sucesivos explicaremos cuándo son válidas estas aproximaciones sobre superficies lisas y heterogéneas y en superficies rugosas y homogéneas.

CAPÍTULO

3



Histéresis del ángulo de contacto

3. Histéresis del ángulo de contacto

En este capítulo abordaremos teórica y experimentalmente el fenómeno de la histéresis del ángulo de contacto y su relación con las heterogeneidades químicas y topográficas presentes en las superficies reales. Para todos los estudios teóricos estudiaremos superficies que exhiben un patronado químico o topográfico con simetría axial. Con esta elección, permitimos que sobre los modelos interfaciales de gota sésil (GS) y burbuja cautiva (BC) no tengamos MAC al estar la línea de contacto apoyada sobre la misma realidad, cuando su eje de simetría coincide con el del patrón.

En los estudios experimentales también escogimos una superficie compuesta por dos dominios químicos distribuidos siguiendo el mismo patrón axial. Además presentaremos un estudio sobre la relación con la rugosidad de varias superficies con la misma química superficial pero con diferentes rugosidades. Finalmente, presentamos un estudio comparativo entre los métodos de GS y BC sobre superficies poliméricas lisas mediante diferentes líquidos.

3.1 Fenómeno del “Anclaje-Salto” o “Stick-Slip”

En el movimiento de la línea de contacto a través del sólido pueden observarse ciertos puntos que permanecen anclados durante un tiempo, para posteriormente desplazarse bruscamente hacia otras regiones del sólido. Este fenómeno es debido a las heterogeneidades químicas y topográficas que la línea de contacto encuentra en diferentes regiones del sólido y se denomina “Anclaje-Salto” (del término en inglés “*Stick-Slip*”) [63, 90, 91]. Es el fenómeno responsable de la incertidumbre en la obtención de los ángulos de contacto dinámicos de avance y retroceso, así como una prueba fenomenológica de la existencia de histéresis (el recíproco no tiene por qué ser cierto).

Supongamos una gota de un determinado líquido apoyada sobre una superficie lisa y heterogénea de forma que la línea de contacto encuentra una transición abrupta entre una región o parche químico de menor ángulo intrínseco (mayor energía superficial), a otra de mayor ángulo intrínseco (menor energía superficial). En estas condiciones, tiene lugar un anclaje de la línea de contacto, global o local (aunque como se explicará en la sección 3.2, es un anclaje aparente). Por el contrario, si la línea encuentra una transición abrupta entre una región de mayor ángulo intrínseco a otra de menor ángulo intrínseco, tiene lugar un salto de la línea de contacto. Demostraremos en estudios posteriores

(véase la Sección 3.4.2) que aquellas fronteras químicas que ocasionan el anclaje de la línea de contacto de una GS, provocarán el salto de la línea de contacto de una BC y viceversa. Pero esta ilustración nos sirve para entender el fenómeno.

Sobre una superficie rugosa y homogénea la línea de contacto permanecerá anclada en aquellas situaciones en las que encuentra un punto de inflexión entre una región con pendiente topográfica ascendente a otra descendente, lo que topográficamente se considera como un *pico*. Por otro lado, si la línea de contacto encuentra un punto de inflexión entre una región con pendiente descendente a otra ascendente, lo que se conoce como un *valle*, tiene lugar un salto de la línea de contacto. En este capítulo, observaremos que a diferencia del caso de superficies lisas y heterogéneas, el comportamiento de la línea en estas situaciones es independiente del sistema de mojado (GS o BC).

Lo que sí podemos afirmar, es el diferente comportamiento del frente líquido que se desplaza sobre la superficie avanzando o retrocediendo, es un indicador de la existencia de HAC. Al avanzar y retroceder la línea de contacto tras anclarse, se desliza en diferentes regiones de la superficie y como consecuencia de ello, exhibe diferentes ángulos de contacto. El fenómeno de anclaje es una manifestación de la oposición que presenta una superficie al desplazamiento del frente a través de ella, por lo que es razonable la analogía que algunos autores establecen entre este fenómeno y el de la fricción mecánica [28, 92]. Al igual que ocurría con el fenómeno de la MAC, el “Stick-Slip” es un fenómeno presente en todas las superficies reales, pero que depende de la escala de observación. En aquellas superficies para las que el tamaño de defectos es mucho menor que el del sistema de mojado, podemos no detectar “Stick-Slip”. De ahí que encontremos superficies para las que no exista “*Stick-Slip aparente*” y sin embargo, sí exista HAC. Es decir, podemos observar diferentes ángulos de contacto cuando el frente está avanzando o retrocediendo y sin embargo, no apreciar ninguna fluctuación (que no sea de naturaleza aleatoria) en la medida de dichos valores.

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

Sobre superficies lisas y heterogéneas, la HAC es consecuencia de los fenómenos de anclaje y salto que el frente líquido experimenta en su desplazamiento a través del sólido, al encontrar transiciones entre parches o dominios químicos de diferente energía superficial. Sin embargo, como ya presentamos en la sección 2.2, también en estas situaciones puede tener lugar el fenómeno de MAC. Las situaciones donde tienen lugar

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

uno u otro fenómeno son diferentes. En aquellos puntos donde la línea de contacto del sistema intersecta paralelamente con una frontera química, tiene lugar un anclaje de la línea de contacto (Punto P en Figura 3.1.b), mientras que si la intersección es perpendicular, la línea se corruga pero no queda anclada, dando lugar a MAC (Punto P en la Figura 3.1.a).

De esta forma, podemos hablar de diferentes regímenes de mojado [43, 93] en función de la orientación relativa de la línea de contacto y las fronteras químicas, para los que se maximiza uno y minimiza otro fenómeno.

Es importante conocer cómo es la naturaleza de estas fronteras químicas para poder describir los fenómenos de “Stick-Slip” correctamente. Como indicamos en el capítulo 1, las interfases son regiones con un determinado espesor, de forma que la separación entre diferentes fases debe ser considerada como una región del espesor de varias moléculas. Las fronteras en una superficie heterogénea también se consideran como interfases entre dos fases sólidas y por tanto, han de considerarse como transiciones graduales. Por esta razón, cuando la línea de contacto encuentra paralelamente una frontera entre una región higrófila e higrófila y queda aparentemente anclada, no estamos ante un anclaje estrictamente.

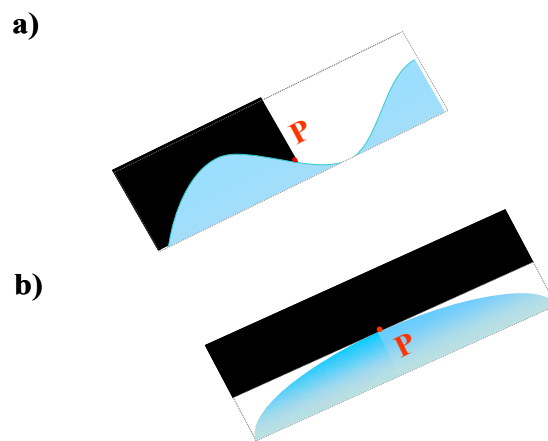


Figura 3.1 Orientación relativa entre la frontera química y la línea de contacto para la que se observa: a) multiplicidad (MAC) y para la que se observa: b) Anclaje/salto y por tanto histéresis (“Stick-Slip”/HAC).

Lo que ocurre realmente, es que el desplazamiento de la línea se ve ralentizado debido al incremento progresivo del ángulo de contacto intrínseco en la región donde la línea de contacto está desplazándose. Este ángulo debe coincidir con el exhibido localmente por imposición de la ecuación local de Young (2.1). Dado el tamaño microscópico de dicha frontera, el observador no aprecia este desplazamiento y considera la línea

totalmente anclada (“Stick” aparente). Sin embargo, cuando tiene lugar el fenómeno del “Slip”, sí podemos hablar estrictamente de un salto, puesto que la línea se desplaza bruscamente de unas regiones del sólido a otras para las que tenga lugar el cumplimiento de la ecuación local de Young [25]. Como veremos en la siguiente sección, esta diferencia entre ambos fenómenos, es responsable de que sea el fenómeno del salto el verdadero responsable de la aparición de HAC. Es necesario enfatizar que ambos fenómenos aparecen simultáneamente en las superficies reales, por lo que no es factible la observación de uno de los fenómenos aisladamente.

3.2.1 Estudio teórico: Mojado de superficies lisas y heterogéneas patronadas con simetría axial

Son muchos los estudios teóricos de mojado en los que se diseñan superficies con un determinado patrón superficial [43, 56, 64]. En la gran mayoría de ellos, se busca encontrar de forma aislada alguno de los dos fenómenos descritos en el capítulo 2 (HAC y MAC) de forma que el estudio de estos sistemas sencillos, nos permita entender la fenomenología de problemas más complejos. En esta sección, vamos a analizar una superficie con un patrón tal, que nos permita mitigar completamente el fenómeno de la MAC y que a su vez nos permita usar formas de interfaces líquido-fluido cuya descripción analítica sea sencilla.

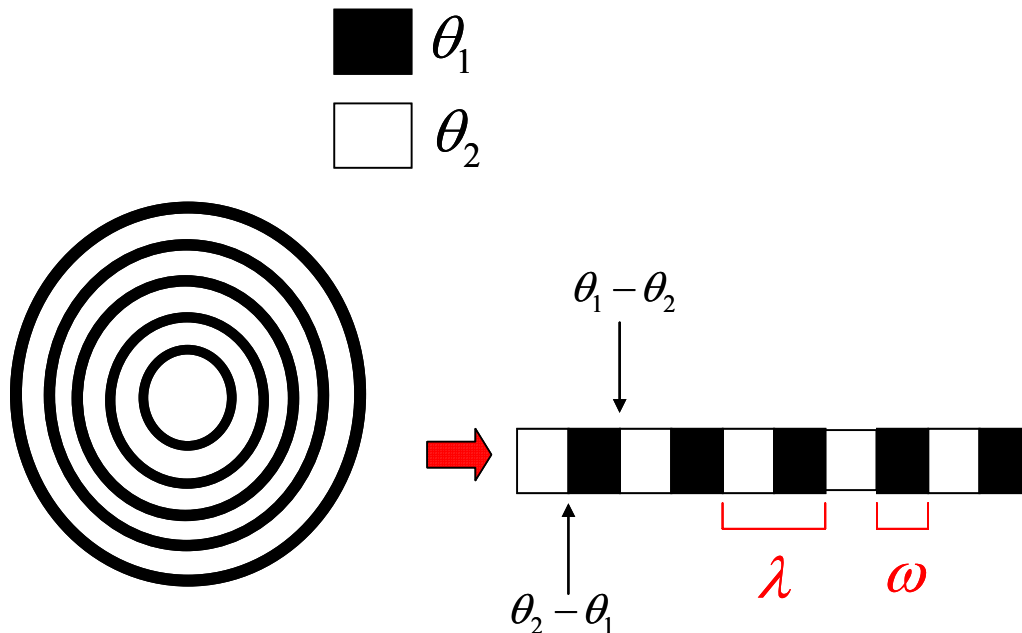


Figura 3.2 Superficie lisa y heterogénea patronada escogida para este estudio. La superficie simetría axial y la distribución de parches químicos es periódica. El periodo del patrón es λ y la anchura del parche de mayor ángulo ω . Los ángulos de contacto intrínsecos de la superficie son θ_1 y θ_2 .

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

La superficie heterogénea patronada que vamos a estudiar fue propuesta por Johnson y Dettre [56] y está representada en la Figura 3.2. Describieron la superficie como una sucesión de parches de diferente energía superficial y con forma de anillos circulares concéntricos. El espesor de cada uno de estos parches químicos es constante a lo largo de la superficie. Los ángulos de contacto intrínsecos se denotan como θ_1 y θ_2 donde $\theta_1 > \theta_2$. El periodo del patrón es λ . y la anchura de la banda de mayor ángulo de contacto intrínseco se denota como ω . Por tanto, la anchura de la banda de menor ángulo intrínseco es $\lambda - \omega$. Con objeto de emplear magnitudes adimensionales definimos $\tilde{\omega} = \omega / \lambda$, como la concentración relativa del parche de mayor ángulo intrínseco en la superficie. De esta forma, $1 - \tilde{\omega}$ corresponde con la concentración relativa del parche de menor ángulo intrínseco.

Sobre esta superficie lisa y heterogénea, los modelos de interfaz finita más apropiados son aquellos que presentan simetría de revolución o axisimetría. Es decir, la GS y la BC. Haciendo coincidir el eje de simetría del patrón con el del sistema de mojado, se mitiga completamente el fenómeno de la MAC, puesto que la línea de contacto descansa sobre la misma realidad química. Dada la gran simplicidad del sistema escogido, es posible identificar cada una de las posibles configuraciones metaestables. Nos resultará más sencilla esta tarea introduciendo el concepto de *ángulo geométrico* [5, 63]. Como puede verse en el Apéndice 1, existe una relación unívoca entre el radio de contacto y el ángulo exhibido por un determinado volumen fijo de GS o BC esférica. El ángulo geométrico, es el ángulo exhibido por un determinado volumen de gota y radio de contacto fijo. Las configuraciones posibles que puede adoptar un sistema de mojado sobre una superficie patronada de estas características son aquellas para las que el ángulo intrínseco y el geométrico coinciden. Sin embargo, en este estudio no vamos a imponer este criterio, sino que en principio vamos a considerar todas las configuraciones posibles y vamos a evaluar la energía libre en cada una de ellas. Es decir, no vamos a imponer como condición necesaria el cumplimiento de la ecuación local de Young sino que en principio, todas las posiciones de la línea de contacto son posibles. El objetivo es demostrar que para una superficie real, el cumplimiento de la ecuación local de Young es una condición necesaria pero no suficiente para la existencia de una configuración metaestable. La condición suficiente es que esa configuración corresponda con un mínimo local de energía. De esta forma, también podremos ver, lo que supusieron Johnson y Dettre en su estudio [56]: las configuraciones de equilibrio estable o metaestados de una GS, corresponden con

aquellas situaciones en las que la línea de contacto descansa sobre una frontera entre un parche hidrófilo e hidrófobo; o sobre alguno de los dos parches presentes, siempre y cuando el ángulo geométrico y el intrínseco coincidan. Por otro lado, las configuraciones de equilibrio inestable o máximos locales de energía, corresponden con aquellas configuraciones para las que la línea descansa en una frontera o transición entre un parche hidrófobo y otro parche hidrófilo. Estas conclusiones serán independientes del modelo de frontera escogido (abrupta o gradual). En nuestro estudio analizaremos ambas situaciones.

De las conclusiones más relevantes del estudio de Johnson y Dettre [56] es que de todas las configuraciones de equilibrio estable, aquella para la que se tiene un mínimo global de energía (configuración de equilibrio), es la que corresponde con el ángulo predicho por la ecuación de Cassie. Esto sucede, porque su estudio se realizó en el régimen para el que el tamaño de gota es mucho mayor que el tamaño relativo de defectos, lo que hemos indicado ser una condición necesaria para la aplicabilidad de la ecuación de Cassie. En este estudio, vamos a determinar los ángulos máximo y mínimo accesibles para todo volumen del sistema (ACA y ACR) y vamos a relacionarlo con el ACE sobre las superficies descritas, donde las transiciones entre parches sean abruptas y graduales.

A. Energía libre del sistema

A continuación, vamos a obtener la energía libre del sistema de tres fases formado por una gota de líquido de tensión interfacial líquido-fluido γ_{LF} sobre la superficie patronada descrita. Partiendo de la expresión dada en (1.7), el exceso de energía libre para el caso que nos concierne, puede escribirse:

$$\Delta F = \gamma_{LF} A_{LF} + (\gamma_{SL_1} - \gamma_{SF_1}) A_{SL_1} + (\gamma_{SL_2} - \gamma_{SF_2}) A_{SL_2}$$

donde los subíndices 1 y 2 hacen referencia a los parches de ángulo de contacto θ_1 y θ_2 . Las porciones de área mojada con ángulos intrínsecos θ_1 y θ_2 son A_{SL_1} y A_{SL_2} , respectivamente. Haciendo uso de la ecuación local de Young (2.1), podemos reescribir la expresión anterior de la forma:

$$\Delta F = \gamma_{LF} A_{LF} + \gamma_{LF} (A_{SL_1} \cos \theta_1 + A_{SL_2} \cos \theta_2) \quad (3.1)$$

El término entre paréntesis, dividido por el área total A_{SL} , es lo que podemos definir como la mojabilidad promedio del área mojada $\langle \mu \rangle$, una magnitud que dependerá del radio de contacto de la gota y las dimensiones características del patrón:

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{A_{SL}} \iint_{A_{SL}} \mu dA.$$

Con objeto de usar expresiones adimensionales reescribimos la expresión (3.1) como:

$$\Delta \tilde{F} \equiv \frac{F}{\lambda^2 \gamma_{LF}} = \frac{A_{LF}}{\lambda^2} + \frac{A_{SL}}{\lambda^2} \langle \mu \rangle$$

Expresando las áreas interfaciales en función del volumen reducido y el ángulo observable θ_{ob} según las relaciones geométricas dadas en el Apéndice 1 ((A1.1) y (A1.2)) se tiene que:

$$\Delta \tilde{F}(\theta_{ob}, \tilde{V}; \tilde{\omega}) = \sqrt[3]{9\pi} \sqrt[3]{\tilde{V}^2} \frac{2 - \langle \mu \rangle (1 + \cos \theta_{ob})}{\sqrt[3]{(1 - \cos \theta_{ob})(2 + \cos \theta_{ob})^2}} \quad (3.2)$$

donde \tilde{V} es el volumen relativo adimensional del sistema ($\tilde{V} = V / \lambda^3$).

Para la obtención de la energía libre del sistema, hemos supuesto que la forma de la interfaz líquido-fluido es la de un casquete esférico. Esta aproximación es para todo volumen, exclusivamente válida en aquellas situaciones donde se ignora cualquier campo externo, entre ellos la gravedad. Como vimos en las ecuaciones clásicas de Capilaridad (Capítulo 1), la forma de la interfaz depende de la gravedad, pero no así el ángulo de contacto exhibido. Esto no es del todo cierto en sistemas como el que estamos analizando, donde tenemos situaciones en las que el ángulo de contacto exhibido viene dado exclusivamente por imposiciones geométricas (“Stick”). Es decir, en aquellas configuraciones metaestables en las que la línea de contacto está en situación de anclaje, el ángulo exhibido es un ángulo geométrico (para ese volumen y radio de contacto fijos). Suponemos que en la frontera se experimenta una transición gradual entre la química de un parche y la de otro, de forma que la línea de contacto estará apoyada en aquella región donde ese ángulo geométrico coincida con el intrínseco para cumplir la ecuación local de Young. El ángulo geométrico será diferente si hacemos la aproximación de casquete esférico o la de casquete laplaciano (con gravedad), por lo que habría una dependencia con la gravedad en los ángulos de contacto exhibidos en anclaje para un mismo volumen. Sin embargo, las conclusiones que extraeremos de este estudio son aplicables tanto a un modelo interfacial como a otro, pero se ha escogido el modelo interfacial esférico por su simplicidad y por la existencia de expresiones analíticas del área interfacial LF .

A partir de (A1.1) y (A1.2), podemos obtener para un volumen fijo del sistema, la curva de energía libre en función del ángulo observable y la mojabilidad promedio, que a su vez dependerá del ángulo observable y del volumen reducido.

B. Relación de la curva de energía libre con el volumen del sistema

Vamos a analizar la curva de energía libre del sistema para dos volúmenes diferentes de gota sésil. Con objeto nuevamente de expresar magnitudes adimensionales, expresamos la energía libre reducida, definida de la forma: $\Delta\tilde{F} = \Delta F / \lambda^2 \gamma_{LF}$.

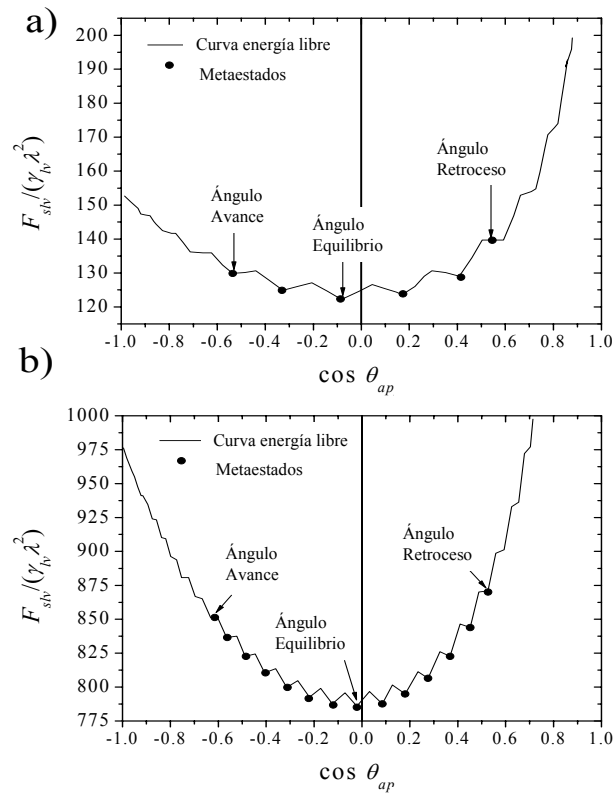


Figura 3.3 Energía libre adimensional en función del coseno del ángulo aparente para gotas sésiles de diferentes volúmenes reducidos: (a) $\tilde{V}^{1/3} = 10.0$ (b) $\tilde{V}^{1/3} = 25.2$; sobre una superficie patronada axial ($\tilde{\omega} = 0.5$, $\theta_1 = 128.0^\circ$ y $\theta_2 = 57.5^\circ$) de parche central hidrófilo. Los puntos corresponden con cada uno de los metaestados del sistema y se identifican en la figura los ángulos de Avance, Retroceso y Equilibrio. Con una línea vertical presentamos el ángulo dado por la ecuación de Cassie.

En la Figura 3.3.a, se representa la curva de energía libre en función del coseno del ángulo observable para un volumen reducido $\tilde{V}^{1/3} = 10$ y se identifican los mínimos locales de energía. En la Figura 3.3.b, presentamos los resultados para un volumen reducido mayor $\tilde{V}^{1/3} = 25.2$. Ambas curvas corresponden con una superficie con simetría axial, para la que $\tilde{\omega} = 0.5$, $\theta_1 = 128^\circ$, $\theta_2 = 57.5^\circ$, ($\cos \theta_1 = -0.61$, $\cos \theta_2 = 0.53$). El parche de menor ángulo está situado en el centro del patrón. El ángulo dado por la

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

ecuación de Cassie (2.6) es $\theta_{Cassie} \cong 92^\circ$ ($\cos\theta_{Cassie} \cong 0.0$). En esta Figura se identifican los ángulos de Avance, Retroceso y de Equilibrio del sistema.

Podemos observar que el número de metaestados del sistema aumenta con el volumen. También se puede apreciar, que el ángulo de equilibrio en todas las situaciones corresponde con el metaestado más cercano al ángulo predicho por la ecuación de Cassie y que estará más cercano aún, para volúmenes reducidos altos. Por otro lado, puede apreciarse que la altura de las barreras energéticas que separan metaestados adyacentes, aumenta en las proximidades del metaestado de mínima energía global (ACE). Los ACA y ACR estarán más cercanos a los ángulos correspondientes al parche hidrófobo e hidrófilo respectivamente, cuanto mayor sea el volumen del sistema. En el caso de no poder estar la línea apoyada sobre alguno de los dos parches por tener lugar el incumplimiento de la ecuación local de Young, estará en una frontera adyacente para la que el ángulo geométrico es muy cercano al ángulo intrínseco correspondiente.

C. Patrón axial de una frontera única

Come ejercicio didáctico, a continuación vamos a estudiar un patrón axial en el que tenemos exclusivamente una frontera química. Bajo esta situación, se nos presentan dos únicas posibilidades. La primera, en la que el parche de menor ángulo intrínseco θ_2 está situado en el centro del patrón y la segunda, en la que el parche de mayor ángulo θ_1 está situado en el centro. Para cada volumen de gota, vamos a identificar como se vio en el aparatado anterior, los ACA, ACR y ACE. De esta forma, podemos simular un experimento de Avance-Retroceso sobre estas superficies patronadas mediante el crecimiento y decrecimiento de volumen de una GS situada en el centro del patrón. Los resultados van a venir expresados en función de la raíz cúbica del volumen reducido ($\tilde{V}^{1/3} = V^{1/3}/\lambda$). Para ambos patrones, estudiamos el caso en que $\tilde{\omega} = 0.5$. En la Figura 3.4.a, se estudia la situación en la que el parche hidrófilo está situado en el centro de patrón. Se observa en la figura de la izquierda que los ACA, ACR y ACE coinciden para todo intervalo de volúmenes reducidos. Es decir, sólo hay una configuración posible o metaestado para cada volumen de gota. En la figura situada a la derecha, se observa que esta situación corresponde con un anclaje de la línea de contacto. Es decir, existe un intervalo para el que al incrementar el valor del volumen, el radio se mantiene constante. Fuera de esa región, el radio aumenta linealmente con $V^{1/3}$. Teniendo en cuenta estas dos conclusiones, podemos afirmar que un fenómeno aislado de anclaje o stick, no implica histéresis en el ángulo de contacto.

En la Figura 3.4.b, se aprecia la situación dual a la anterior. En este caso tenemos el parche de mayor ángulo intrínseco situado en el centro de la superficie y el parche de menor ángulo en la parte externa. En la parte derecha presentamos nuevamente los valores de los ACA, ACR y ACE en función del volumen reducido. En este caso, sí puede apreciarse que existe un intervalo de volúmenes para el que el tenemos diferentes configuraciones posibles o metaestados. Concretamente entre el intervalo $0.5 < \tilde{V}^{1/3} < 1$, se observa que el ángulo de avance no coincide con el de retroceso. Según la definición de HAC presentada en el capítulo 2, este tipo de frontera introduce HAC, ya que el número de metaestados depende del volumen del sistema, condición suficiente para la existencia de este fenómeno. En la Figura 3.4.b, puede verse que en esta situación tiene lugar el fenómeno de salto, puesto que existe un punto tanto en el Avance como en el Retroceso, en el que un pequeño incremento de volumen del sistema, se traduce en un incremento brusco del radio de contacto.

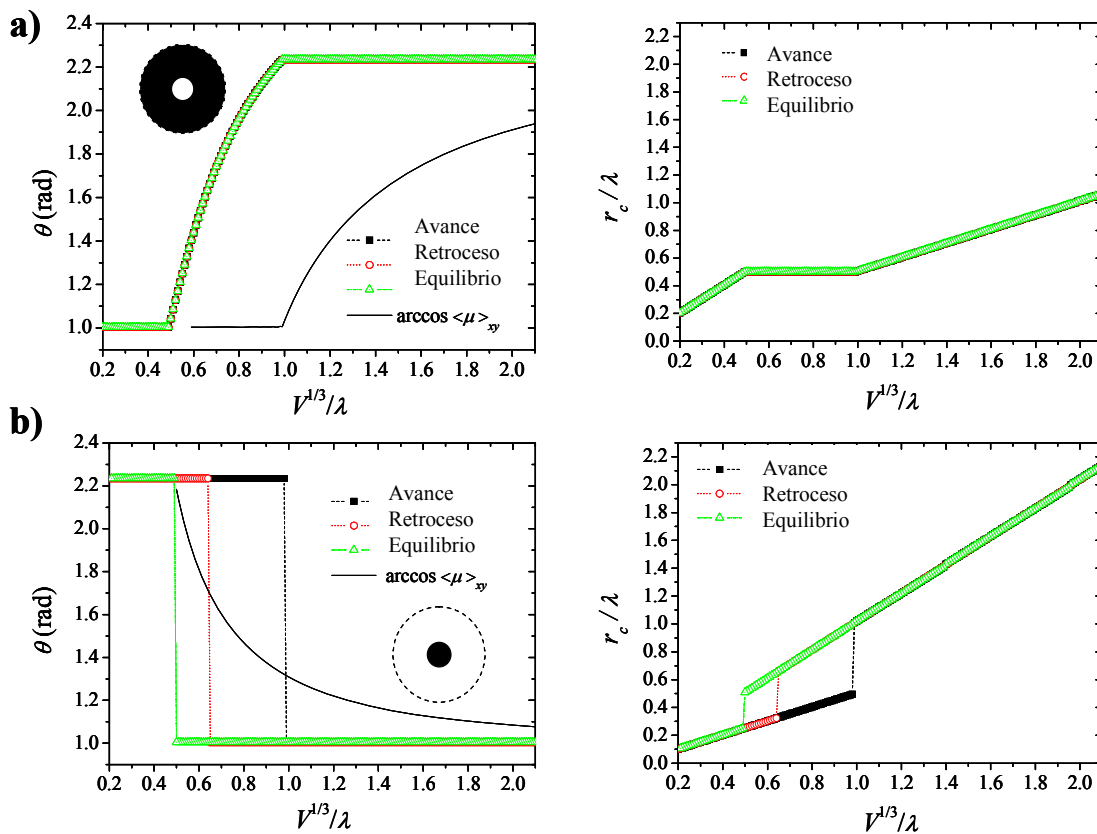


Figura 3.4 Ángulos de Avance (cuadros negros rellenos), Retroceso (círculos rojos abiertos) y Equilibrio (triángulos verdes abiertos) en función del volumen reducido de una gota sésil situada en el centro de una superficie patronada con simetría axial de una única frontera, en la que (a) el parche hidrófilo está situado en el centro del patrón y (b) el parche hidrófobo está situado en el centro del patrón. En las representaciones situadas a la derecha, reflejamos los radios de contacto del sistema para cada una de las situaciones descritas.

D. Patrón axial de múltiples fronteras con transiciones abruptas

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

A continuación, vamos a estudiar un patrón de heterogeneidad de múltiples fronteras en el que analizaremos los ángulos de Avance, Retroceso y Equilibrio para diferentes valores de la concentración relativa de cada parche químico ($\tilde{\omega}$). En todos los patrones escogidos el parche central es el de menor ángulo intrínseco. Los ángulos intrínsecos de ambos parches son los mismos que en el apartado anterior ($\theta_1=128^\circ$, $\theta_2=57.5^\circ$). Vamos a analizar situaciones donde la transición entre parches o fronteras son abruptas (dos únicas químicas superficiales) y donde la transición es gradual (intervalo continuo de energías superficiales). Las curvas típicas de energía libre son las vistas en la Figura 3.3. Es decir, para varias bandas aparecen varios metaestados o configuraciones posibles para un volumen específico de gota.

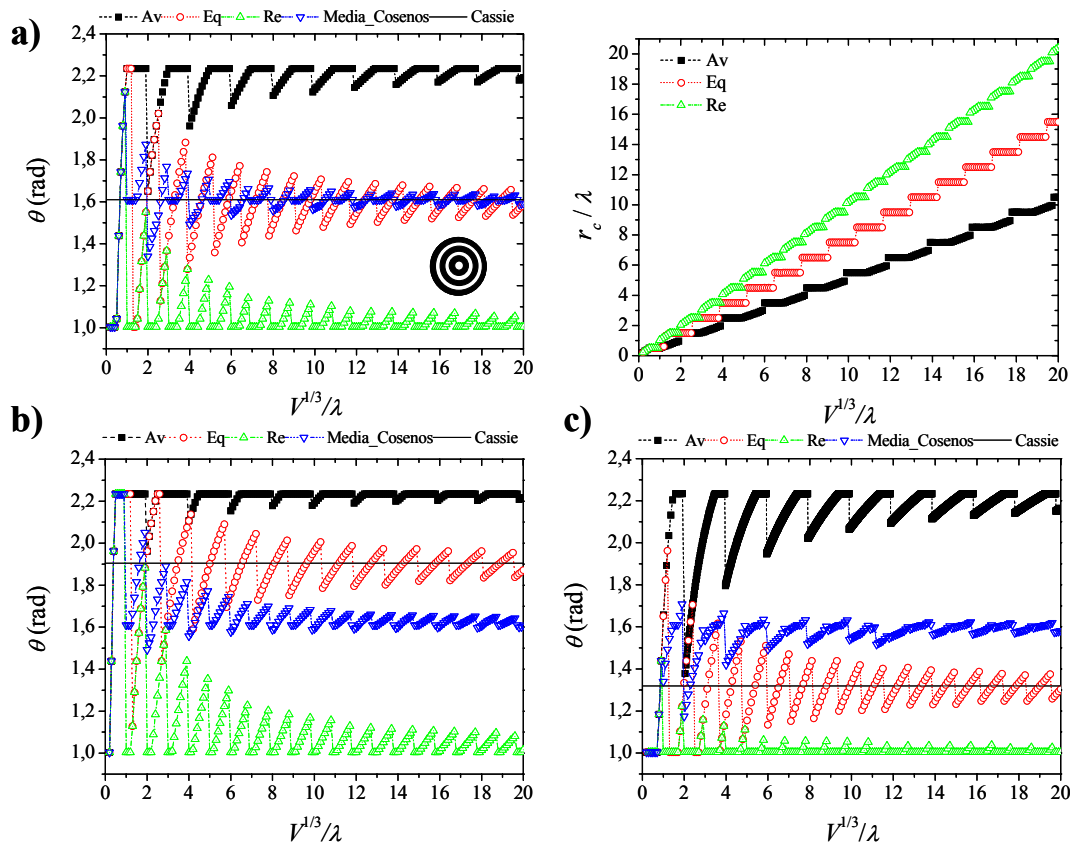


Figura 3.5 Ángulos de Avance (cuadros negros rellenos), Retroceso (triángulos verdes huecos), Equilibrio (círculos rojos huecos) y Ángulo obtenido a partir de la media de los cosenos de Avance y Retroceso (triángulos azules huecos invertidos), para superficies patronadas axiales con transiciones entre parches abruptas. Los ángulos intrínsecos son: $\theta_1=128^\circ$, $\theta_2=57.5^\circ$. En a) estudiamos el caso en que $\tilde{\omega}=0.5$ y presentamos también los valores del radio de contacto en cada una de las situaciones y en b) $\tilde{\omega}=0.75$ y en c) $\tilde{\omega}=0.25$. En todas las situaciones se representa también el ángulo estimado por la ecuación de Cassie para cada patrón.

A partir de cada una de estas curvas, obtenidas para cada volumen, identificamos los metaestados de Avance, Retroceso y Equilibrio y representamos en la Figura 3.5 sus

valores para un intervalo de volúmenes reducidos ($\tilde{V}^{1/3} \leq 20$). Estudiamos el caso de una superficie de múltiples bandas circulares con transiciones abruptas. También se representa el ángulo obtenido a partir de la media de los cosenos de Avance y Retroceso según la Ec. (2.9) que como vimos, se supone un estimador del ACE del sistema. Estudiamos tres situaciones diferentes atendiendo al valor de $\tilde{\omega}$. En la Figura 3.5.a, se analiza el caso en que los dos parches químicos están igualmente distribuidos en la superficie ($\tilde{\omega} = 0.5$).

Para esta situación, también representamos el radio de contacto en función del volumen reducido en cada una de las configuraciones. En la Figura 3.5.b, se presenta un caso en el que la concentración del parche de mayor ángulo es mayor que la del menor ángulo intrínseco ($\tilde{\omega} = 0.75$). Por último, en la Figura 3.5.c, se presenta una situación, donde el parche de menor ángulo está más presente en la superficie ($\tilde{\omega} = 0.25$).

En todos los casos, puede verse que existe un verdadero anclaje de la línea de contacto en las fronteras correspondientes, puesto que existen regiones en las que al aumentar el volumen del sistema, el radio de contacto permanece constante. Esto es debido al hecho de que la transición es abrupta, que como ya hemos indicado en la Sección 3.1, es una abstracción de la realidad. Al ser la energía superficial de ambos parches constante, durante los deslizamientos sobre el parche de mayor ángulo en el Avance y sobre el de menor ángulo en el Retroceso, el ángulo de contacto permanece constante por imposición de la ecuación local de Young. Como era de esperar, también se observan saltos en las fronteras específicas y dichos saltos tiene lugar hasta la frontera adyacente donde corresponde un nuevo anclaje. Así, tenemos para el modo Avance, una sucesión de anclajes, deslizamientos sobre el parche de ángulo intrínseco θ_1 y saltos entre fronteras adyacentes. Por otro lado, en el modo Retroceso, el deslizamiento tiene lugar sobre los parches de ángulo intrínseco θ_2 , mientras que los anclajes y saltos tienen lugar en los mismos puntos que en el modo Avance. Este fenómeno (“stick-slip”) va mitigándose conforme el volumen reducido aumenta, de manera para $\tilde{V}^{1/3} \gg 1$, el fenómeno del “stick-slip” sería inapreciable y los ángulos exhibidos por el sistema al avanzar y retroceder coinciden con los ángulos intrínsecos máximo y mínimo, respectivamente. También puede apreciarse que la aproximación de la media de los cosenos es válida exclusivamente para $\tilde{V}^{1/3} \gg 1$ y en aquellas situaciones en las que los dos parches químicos están igualmente proporcionados ($\tilde{\omega} = 0.5$). El ángulo estimado por la ecuación de Cassie es también una buena aproximación para $\tilde{V}^{1/3} \gg 1$, que

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

coincide con la región donde comienza a mitigarse el “stick-slip”. En regiones donde el volumen reducido es bajo se observa una fluctuación del ACE en torno a dicho ángulo de Cassie.

E. Patrón axial de múltiples fronteras con transiciones continuas

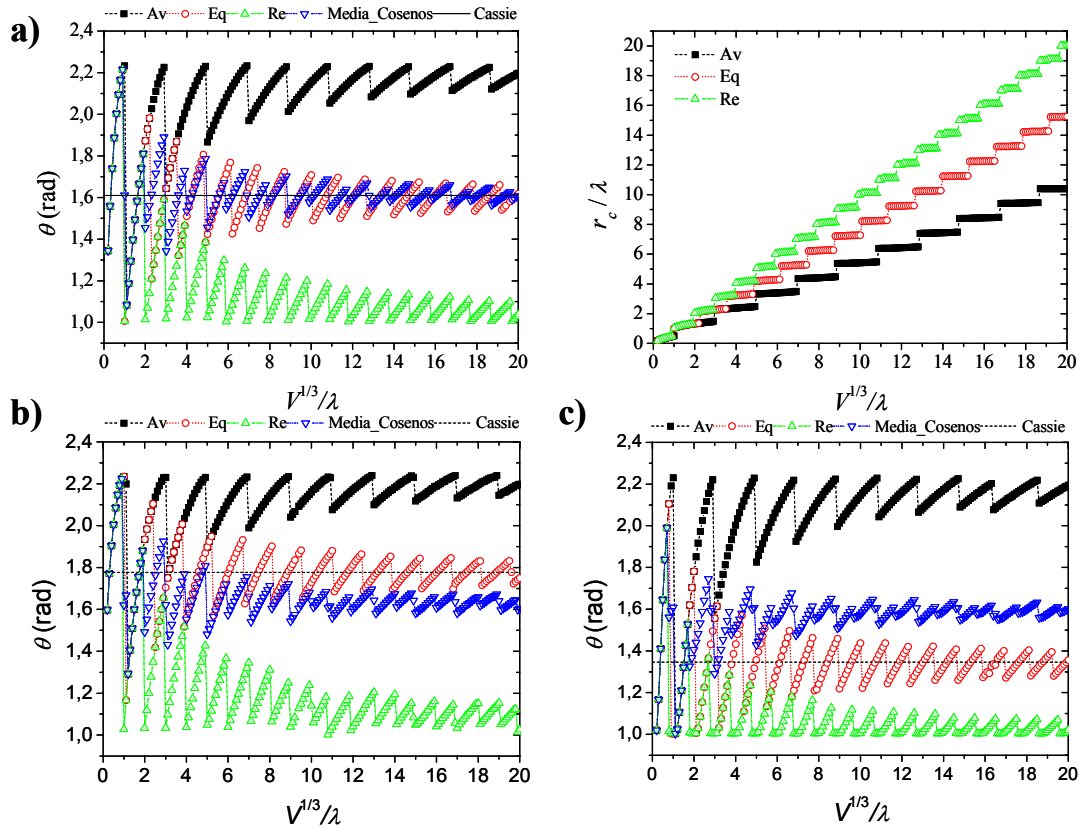


Figura 3.6 Ángulos de Avance (cuadros negros rellenos), Retroceso (triángulos verdes huecos), Equilibrio (círculos rojos huecos) y Ángulo obtenido a partir de la media de los cosenos de Avance y Retroceso (triángulos azules huecos invertidos), para superficies patronadas axiales con transición gradual entre parches. Los ángulos intrínsecos máximo y mínimo son: $\theta_1=128^\circ$, $\theta_2=57.5^\circ$, respectivamente. En a) estudiamos el caso en que $\tilde{\omega} = 0.5$ y presentamos también los valores del radio de contacto en cada una de las situaciones. En b) $\tilde{\omega} = 0.75$ y en c) $\tilde{\omega} = 0.25$. En todas las situaciones se presenta también el ángulo estimado por la ecuación de Cassie para cada patrón

A continuación, vamos a estudiar la situación análoga a la anterior pero con la diferencia de que la transición entre un dominio químico y otro es gradual. Para ello, definimos un patrón axial en el que la química superficial varía con la distancia al centro del patrón sinusoidalmente entre los mismos valores máximo y mínimo que anteriormente. Nuevamente, vamos a representar los ACA, ACR y ACE y el ángulo obtenido a partir de la media de los cosenos para el mismo intervalo de volúmenes

reducidos ($\tilde{V}^{1/3} \leq 20$). En la Figura 3.6.a, presentamos los resultados para los que la distribución de la energía superficial es simétrica ($\tilde{\omega} = 0.5$) y para esta situación, se presenta también el radio de contacto en función del volumen reducido en los tres modos de interés en este estudio (Avance, Retroceso y Equilibrio). Comparamos los ángulos de equilibrio con el predicho por la ecuación de Cassie (2.6). En la Figura 3.6.b y Figura 3.6.c se presentan los resultados para el caso en que $\tilde{\omega} = 0.75$ y $\tilde{\omega} = 0.25$, respectivamente.

Las conclusiones más relevantes que pueden extraerse en esta situación, coinciden con la anterior (D) por lo que desde el punto de vista fenomenológico no hay mucha diferencia entre la consideración de fronteras continuas o discretas. Sí es evidente una diferencia que ya indicamos en la sección 3.1. Si nos fijamos en el comportamiento del radio de contacto, en esta situación no se puede afirmar que haya estrictamente un anclaje de la línea de contacto, puesto que no existe ningún intervalo en el que el radio de contacto permanezca constante al incrementar el volumen del sistema. Sí es claramente apreciable, que la línea de contacto salta de un punto a otro de la superficie en determinadas posiciones. Por tanto, el anclaje es realmente una ralentización del deslizamiento de la línea de contacto mientras que el salto sí tiene lugar en superficies heterogéneas reales. Además, también es visible que con fronteras continuas, los saltos pueden producirse antes de que el sistema exhiba los ángulos intrínsecos máximo y mínimo, respectivamente. Esto es algo que no sucedía con fronteras abruptas.

3.2.2 Estudio experimental: Mojado de superficies lisas y heterogéneas patronadas con simetría axial

En esta sección, presentaremos un estudio de una superficie lisa y heterogénea diseñada con el mismo patrón de heterogeneidad que en la sección 3.2.1. Pretendemos analizar experimentalmente el fenómeno del “stick-slip” en aquellas situaciones en las que la línea de contacto salta y queda anclada en todos los puntos simultáneamente. Además, como ya indicamos en la sección anterior, este patrón nos permitirá tener formas de GS axisimétricas lo que hace apropiada la técnica de ADSA-P (ver Apéndice 2) para la determinación de los ángulos de contacto.

Materiales y métodos

Las superficies patronadas empleadas se diseñaron por microlitografía empleando la técnica denominada “*impresión por micro-contacto de PDMS*” (en *ing.* microcontact-

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

printing of PDMS). El PDMS (*Polidimetil-siloxano*) es un polímero con base de silicona (*Sylgard® 184 Silicon Elastomer Kit, Dow Corning*). Es empleado en muy diversas aplicaciones y es famoso por sus propiedades viscoelásticas y reológicas [94, 95] Entre esas aplicaciones está la de construcción de tampones para microlitografía, empleados en la fabricación de chips de microfluidos, así como la fabricación de superficies patronadas químicamente, que es la aplicación que queremos darle en nuestro trabajo. La forma en la que se suministra de fabrica el producto es mediante dos líquidos diferentes: una base de silicona y un agente de curado (en *ing.* curing agent) que provoca el endurecimiento de la silicona. La proporción en la que deben mezclarse ambos líquidos es 10:1, respectivamente. La mezcla entre ambos líquidos debe agitarse fuertemente para reducir al máximo la cantidad de aire introducido. Para facilitar esta tarea, sonicamos la mezcla en un baño durante 15 minutos.

La silicona se introduce en un recipiente en cuya base hemos introducido una superficie de acero que servirá de molde de unos futuros tampones. Gracias a las propiedades viscoelásticas del PDMS, tras el endurecimiento de la silicona (48 horas) se obtienen superficies que copian a escala micrométrica la topografía del master con el que están en contacto en el proceso de endurecimiento. El molde consistía en una serie de anillos de acero con forma circular de igual espesor (1 ó 3 mm) y de diferente diámetro dispuestos concéntricamente y separados entre sí 1 ó 3 mm, tal y como mostramos en la Figura 3.7.a.

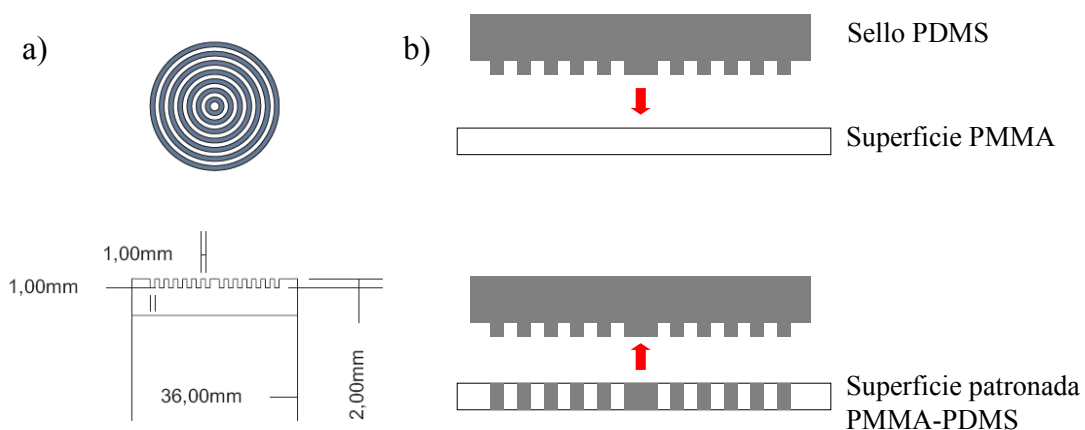


Figura 3.7 Fabricación de la superficie lisa y heterogénea empleada en este trabajo. En a) presentamos el diseño del master o superficie empleada para construir el sello de silicona. En b) se presenta el sello de PDMS creado y la manera en la que se genera el patrón de heterogeneidad química al estamparlo sobre una superficie de PMMA.

Una vez que se ha solidificado la silicona, la estampamos (Figura 3.7.b) sobre una lámina de PMMA (*Goodfellow®*) que previamente limpiamos. La limpieza del PMMA se realizó con jabón y abundante agua y se sonicó en una muestra de hexano durante 5 minutos. Posteriormente se enjuagó con abundante agua *Milli-Q* y se dejó secar a temperatura ambiente. Con objeto de garantizar un alto contraste de mojabilidad entre la zona estampada y la no estampada se trataron algunos sustratos (previamente al estampado) con plasma de aire (*EMITECH K1050X®*) durante 2 min a 10W de potencia y 6×10^{-1} mbar de presión. Este tratamiento de limpieza garantiza una disminución del ángulo de contacto con agua [2, 96]. El estampado se realizó manualmente, depositando sobre el sello suficiente peso para conseguir el estampado, durante varias horas. Una vez retirado, sobre las zonas de la lámina que estaban en contacto con el PDMS se tiene una capa de pocos nanómetros de espesor de este material [95]. De esta forma podemos tener el deseado patronado químico con zonas de diferente química superficial y por tanto, diferente mojabilidad. Con objeto de caracterizar las regiones estampadas, se analizó una muestra de PMMA estampada completamente con un sello liso de PDMS.

Previamente al estudio de mojabilidad macroscópico mediante ADSA-P (Apéndice 2), comprobamos que el patronado obtenido es el deseado. Para ello se analizó la composición química superficial mediante la técnica ToF-SIMS (del *ing.* Time of flight second ion mass spectroscopy). Esta técnica permite la obtención de un mapeo químico a escala microscópica. Consiste en el bombardeo de una superficie con iones primarios, en la que se recogen los iones secundarios emitidos tras dicho bombardeo y mediante un espectrómetro de masas, se clasifican por su peso molecular. Conocido el espectro de masas teórico de una superficie con una determinada composición química, podemos comparar el espectro teórico y el experimental e identificar si la química local de nuestra superficie corresponde con la esperada. Se pueden obtener detalles técnicos más precisos sobre la técnica en las referencias bibliográficas [97, 98].

Con objeto de caracterizar la mojabilidad local de la superficie, realizamos un mapeo [99] de ángulos de contactos mediante un dispositivo para la medida de ángulo de contacto de pico-gotas (*DSA100M Kruss®*). Este dispositivo permite la dispensación de gotas de varios picolitros de forma controlada y la obtención del ángulo de contacto mediante el análisis de la forma de dichas gotas. Dada la forma en la que dichas gotas son depositadas y que la adquisición de la imagen analizada tiene lugar en el momento

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

en que interaccionan con la superficie, podemos considerar el ángulo exhibido como un práctico ACA [99]. Es importante este matiz porque las pico-gotas se evaporan a los pocos segundos de ser depositadas. Debido a su tamaño, la forma puede aproximarse a la de un casquete esférico, puesto que son despreciables los efectos de gravedad sobre tales gotas. Además, tiene gran importancia el efecto de la tensión de línea sobre el ángulo de contacto, por lo que aunque este análisis nos servirá para caracterizar la superficie, no debemos olvidar este efecto a la hora de comparar con los resultados obtenidos posteriormente mediante el uso de gotas macroscópicas. El líquido empleado para el mapeo y el análisis de mojado con gotas macroscópicas es el agua. El análisis de las muestras mediante ToF-SIMS y el mapeo de ángulos de contacto se realizó en el “*Laboratory of Biophysics and Surface Analysis, School of Pharmacy, University of Nottingham*” (<http://nottingham.ac.uk/pharmacy/research/lbsa/>).

Una vez fabricada y caracterizada la superficie se estudia la mojabilidad de GS macroscópicas mediante la técnica ADSA-P. Esta técnica es apropiada por la supuesta axisimetría de las GS sobre este patrón de heterogeneidad, cuando están centradas en el patrón. Para asegurar esto, se perforó la superficie con un agujero situado en la zona central del patrón, sobre el que se inyecta/succiona agua en experimentos de Avance-Retroceso, como los descritos en el Apéndice 2. En los experimentos, inicialmente se inyectó automáticamente (inyector *Hamilton 500*) una cantidad de agua igual a 200 μl a una velocidad de 1 $\mu\text{l/s}$, capturándose y analizándose una imagen cada segundo. Posteriormente se succionó la misma cantidad de agua que anteriormente, capturándose nuevamente una imagen cada segundo.

Resultados

En primer lugar, presentamos el análisis químico superficial realizado con la técnica ToF-SIMS sobre la superficie de PMMA, previamente limpiada con plasma de aire y estampada con el sello de PDMS. El sello empleado consistía en una serie de bandas circulares concéntricas de 3mm de espesor como las presentadas en la Figura 3.7.

Field of view: 24000.0 x 24000.0 μm^2

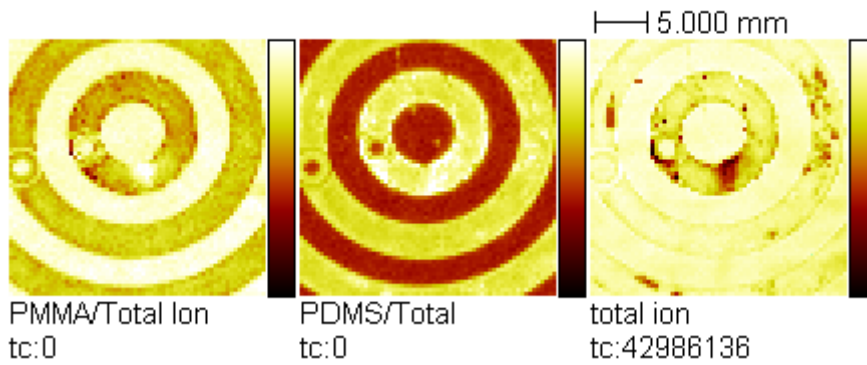


Figura 3.8 Imagen obtenida mediante ToF-SIMS de la superficie de PMMA tratada con plasma de aire y estampada con un sello de PDMS. En la imagen de la derecha se presenta la imagen en la que se filtran la totalidad de los iones desprendidos. En la central, aquella en la que filtramos los iones comunes con el PDMS teórico. Finalmente en la imagen de la izquierda los comunes con el PMMA teórico.

En la Figura 3.8-derecha se presenta la imagen obtenida por esta técnica sin aplicarse ningún filtro. Si aplicamos un filtro a partir del espectro SIMS teórico [100] del PDMS, podemos identificar en qué región de la superficie se tiene PDMS (la región más clara) y en cual no (figura central). De la misma forma, en la imagen izquierda realizamos el mismo procedimiento empleando el espectro SIMS teórico del PMMA. Puede concluirse que el PDMS está presente exclusivamente en la región de la superficie donde se estampó el sello, mientras que el PMMA está presente en toda la superficie, con mucho mayor predominio en la zona no-estampada (como es de esperar). Esto nos sugiere que aunque el estampado y patronado es satisfactorio, no podemos obtener un recubrimiento completo de PDMS mediante la técnica de “*micro-contact printing*”.

A continuación, presentamos el análisis de mojado por agua mediante mapeo lineal realizado con la técnica de análisis de forma de pico-gotas. Para este caso se emplea la misma superficie que en el análisis químico anterior. En la Figura 3.9 se presentan los resultados del ángulo de contacto exhibido por esas pico-gotas en cada una de las regiones de diferente composición sobre la superficie. El análisis se realizó empleando una superficie de PMMA sin tratar con plasma (círculos) y previamente limpiada con plasma de aire (triángulos) sobre la que estampamos el sello de PDMS. Puede apreciarse la gran diferencia en el contraste de mojabilidad mediante un procedimiento y otro. El hecho de que el ángulo de contacto con agua de la zona estampada sobre PMMA sin tratar y sobre PMMA tratado difiera, queda justificado a partir del análisis químico presentado en la Figura 3.8, en el que veíamos que esta zona puede considerarse como una región heterogénea por no tener lugar una completa impresión de PMDS.

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

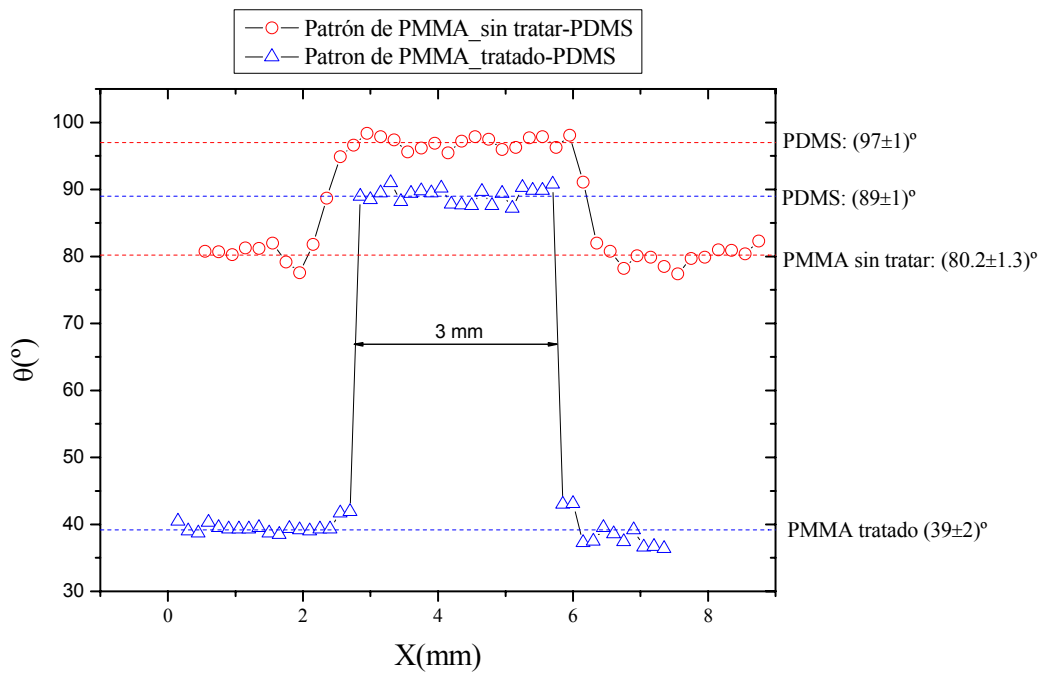


Figura 3.9 Ángulo de contacto por agua de pico-gotas obtenido mediante la técnica de mapeo lineal sobre una superficie tratada con plasma y estampada con un sello de PDMS (triángulos) y otra sin tratar (círculos) estampada con el mismo sello.

Puede apreciarse también que la transición entre una región y otra no es abrupta sino continua puesto que en la región de separación se observa una transición gradual de mojabilidad. En la zona estampada sobre la superficie de PMMA tratado se obtiene un ángulo de $(89 \pm 1)^\circ$ y en la zona no estampada un ángulo de $(39 \pm 2)^\circ$.

Finalmente, realizamos el estudio macroscópico de mojabilidad sobre nuestra superficie. Para ello realizamos un experimento de Avance-Retroceso como los descritos en el Apéndice 2. Perforamos la superficie en el centro del patrón e inyectamos y succionamos desde abajo una cantidad de hasta 400 microlitros. En este caso se empleó un sello de PDMS con la misma estructura que en la Figura 3.7 pero el espesor de la banda en esta ocasión es de 1 mm. Previamente realizamos un experimento de Avance-Retroceso sobre una superficie de PMMA tratada con plasma y otra de la misma lámina estampada con PMDS para caracterizar por separado la mojabilidad de cada una de las regiones de nuestra superficie patronada.

Se obtienen unos valores de:

$$\begin{aligned} PMMA_t - Estampado & \begin{cases} \theta_A = (104 \pm 2)^\circ \\ \theta_R = (26 \pm 1)^\circ \end{cases} \\ PMMA_t - No - Estampado & \begin{cases} \theta_A = (42 \pm 2)^\circ \\ \theta_R = 0^\circ \end{cases} \end{aligned}$$

Si observamos los ACA obtenidos sobre ambos sustratos y los comparamos con los dados mediante la técnica de pico-gota, se puede apreciar un desacuerdo entre ambos métodos. Los resultados obtenidos por el análisis de macro-gotas mediante ADSA-P son mayores. Esto puede deberse a la asociación del efecto tamaño (tensión de línea) y a la diferente forma de obtener dichos ángulos. Es decir, con el avance real de la gota, se extrae un ángulo más cercano al teórico ACA, que por deposición. El desacuerdo es aun mayor en la región donde hay PDMS lo que puede ser un efecto de la mejor impresión efectuada cuando se emplean sellos de menor tamaño.

En la Figura 3.10 presentamos los ángulos obtenidos por una GS en función del radio de contacto r_C durante el proceso de Avance. Se observa el fenómeno de Anclaje-Salto esperado para este patrón según vimos en la Sección 3.2.1. Pese a que el comportamiento de la línea de contacto es periódico, en el sentido en se ancla y salta sucesivamente en puntos equiespaciados, se observa que el ángulo de contacto máximo exhibido en cada uno de los procesos de anclaje disminuye con el volumen de GS (y por tanto con el r_C). Esto es algo que ya observamos en el estudio teórico realizado en la sección 3.2.1, cuando la separación entre fronteras no se consideraba abrupta sino gradual. Además, para exhibir el ACA característico de la región hidrófoba necesitaríamos tener la gota apoyada completamente en esta realidad química. Sin embargo, en la realidad podemos encontrar situaciones en las que estemos en un proceso de anclaje y la línea encuentre en alguno de sus puntos regiones donde exista PMMA. El salto experimentado en ese punto, fuerza a todo el sistema a saltar antes de que la línea esté totalmente apoyada sobre el PMDS (y por tanto se exhiba el ACA característico del PDMS). Conforme la línea de contacto es mayor, más probabilidad tenemos que esto ocurra. Este efecto puede deberse bien a la irregularidad del patrón creado, bien porque el eje de la gota no coincida exactamente con el del patrón, o a vibraciones ambientales. Esto nos indica que pese a tener una superficie heterogénea cuyo ACA es previsible, el exhibido realmente es inferior al esperado, lo que refuerza aun más la idea de que el ACA medido experimentalmente no es el teórico sino un ACA práctico.

3.2 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies lisas y heterogéneas

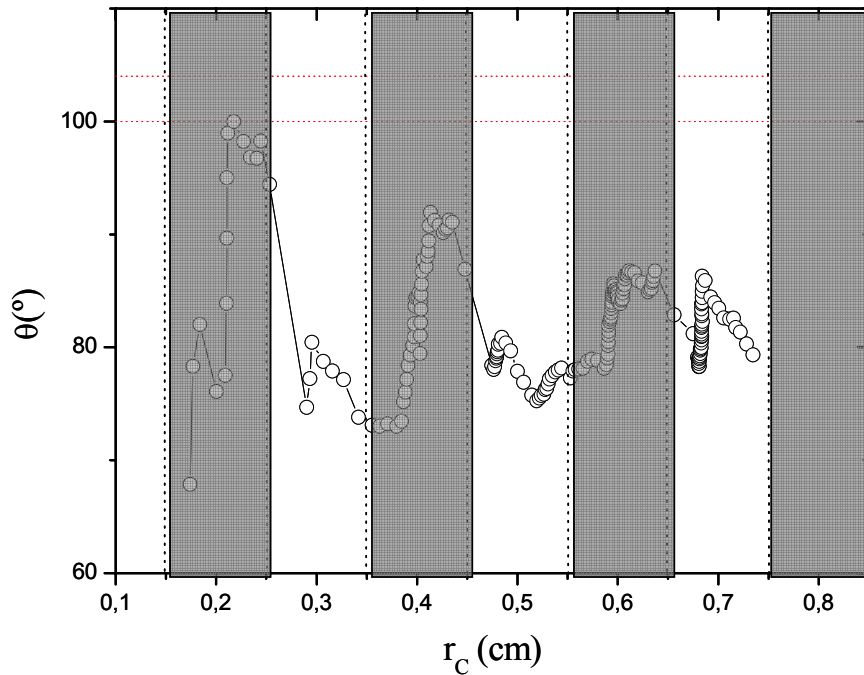


Figura 3.10 ACA en función del radio de contacto mediante GS en un experimento de Avance-Retroceso sobre una superficie patronada con simetría axial. Las zonas sombreadas son aquellas en las que la superficie está estampada con PDMS y es donde tiene lugar el anclaje de la línea de contacto.

El ACR sobre esta superficie fue 0° , coincidiendo con el ACR característico del PMMA tratado.

3.3 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies rugosas y homogéneas

La HAC sobre superficies rugosas y homogéneas es consecuencia principalmente de la existencia de los defectos topográficos encontrados por el frente del sistema en su desplazamiento a través del sólido. Como ya vimos, estos defectos producen una mala estimación del verdadero ángulo de contacto del sistema, lo que nos sugería la definición de ángulo aparente. Hay muchos modelos sobre la relación de la HAC con las características topográficas de la superficie [101, 102] y aun hoy día sigue siendo motivo de estudio y profundización. Se supone, que los ACA y ACR surgen como consecuencia de las pendientes descendentes y ascendentes máximas, que el frente encuentra en su desplazamiento. También es supuesto, que generalmente el valor absoluto de esas pendientes no es igual en las superficies reales. Es decir, continuando con el símil de la fricción mecánica, no podemos afirmar que la superficie sólida

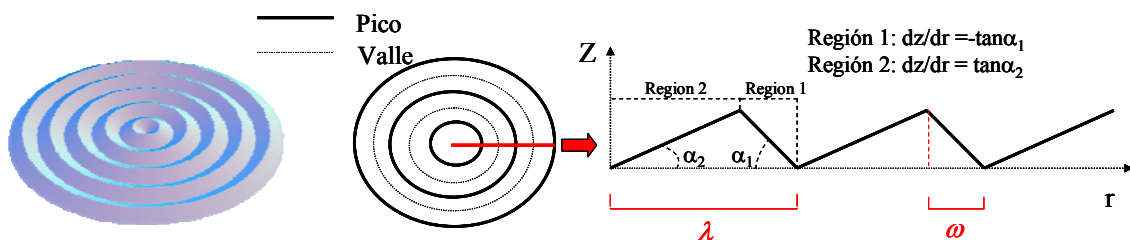
ofrezca la misma resistencia (“stick”) al desplazamiento del frente en modo Avance o en modo Retroceso. Por otro lado, también se supone que esas pendientes máximas encontradas por el frente no son una propiedad intrínseca de la superficie, sino que el líquido también juega un papel importante. Es decir, la HAC sobre superficies rugosas y homogéneas, pese a ser una propiedad que queda justificada con la existencia de defectos y el concepto de ángulo aparente, no es una propiedad extensiva a todos los líquidos, sino que depende de las tres fases del sistema [59].

Por todo esto, la dificultad a la hora de relacionar la HAC con la rugosidad en superficies con la misma química superficial.

3.3.1 Estudio teórico: Mojado de superficies rugosas y homogéneas patronadas con simetría axial

A continuación, vamos a realizar un estudio teórico de mojado sobre una superficie rugosa y homogénea químicamente con un patrón de rugosidad axisimétrico, con objeto nuevamente de mitigar el fenómeno de la MAC sobre GS y BC.

La superficie rugosa y homogénea empleada en este estudio consiste en una sucesión de picos y valles, situados alternada y concéntricamente a lo largo de la superficie (ver Figura 3.11). Un corte o perfil de la superficie que pase por el centro del patrón puede asemejarse a unos dientes de sierra. La superficie está caracterizada por dos regiones de diferente pendiente, distribuidas alternadamente en forma de bandas circulares concéntricas. La primera región, tiene una pendiente dz/dr negativa o descendente, donde r es la distancia radial en coordenadas cilíndricas al centro del patrón y z es la altura en dichas coordenadas o distancia entre el punto de la superficie y la superficie proyectada. El ancho a lo largo del eje r de esta primera región es ω y el periodo del patrón es λ ; por lo que el ancho de la segunda región es $\lambda - \omega$. Con objeto de emplear magnitudes adimensionales, nuevamente definimos $\tilde{\omega} = \omega / \lambda$, como el espesor relativo de la región de pendiente negativa y por tanto, $1 - \tilde{\omega}$ es el ancho relativo de la región de pendiente positiva. La transición entre una región y otra es abrupta, por lo que los picos y los valles son regiones sin espesor considerable.



3.3 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies rugosas y homogéneas

Figura 3.11 Superficie rugosa y homogénea modelada empleada en este estudio. Consiste en una sucesión de picos y valles de forma circular situados concéntricamente y de forma alterna. La superficie está caracterizada por dos regiones de diferente inclinación. La primera, una pendiente ascendente $dz/dr > 0$ y la segunda una pendiente descendente $dz/dr < 0$. Los valores de dichas inclinaciones son α_1 (zona descendente) y α_2 (zona ascendente). Estos valores son constantes para toda la superficie. Definimos como ω al ancho de la proyección horizontal de la zona descendente y λ el ancho de la proyección del periodo del patrón.

Definimos α_1 y α_2 como los ángulos locales que forma la superficie con la horizontal en las regiones de pendiente negativa y pendiente positiva, respectivamente. Por tanto, $-\tan\alpha_1$ es la pendiente local de la primera región y $\tan\alpha_2$ la de la segunda región. La región con pendiente positiva esta situada en el centro del patrón (el centro del patrón es un valle). El ángulo de contacto intrínseco es constante a lo largo de toda la superficie por homogeneidad química y se denomina θ . Por cuestiones puramente geométricas, existe una ligadura entre los parámetros característicos del patrón para que la superficie proyectada sea perpendicular al eje Z:

$$\begin{cases} \tilde{\omega} \operatorname{sen}\alpha_1 \cos\alpha_2 = (1 - \tilde{\omega}) \cos\alpha_1 \operatorname{sen}\alpha_2 \\ \alpha_1, \alpha_2 < 90^\circ \end{cases}$$

Pese a que en la sección 3.4 vamos a realizar un estudio comparativo más exhaustivo entre los métodos de GS y BC, en esta sección, vamos a emplear ambos métodos experimentales porque como veremos a continuación, su uso simultáneo ofrece una información adicional al empleo aislado. Es decir, ambos métodos no son alternativos, sino complementarios.

Como indicamos en la sección 2.1, ambos sistemas de mojado deben exhibir un ángulo de contacto θ con la superficie sólida en la línea de tres fases, por imposición de la ecuación local Young. Sin embargo, desde el punto de vista experimental, no es apreciable la inclinación local de la superficie en el punto de contacto, cuando la escala de los defectos es mesoscópica. Para el observador, en estas condiciones la superficie es horizontal y el ángulo observable es un ángulo aparente. Según la definición de ángulo de contacto vista en el capítulo 1, el ángulo obtenido por el método de la BC debe ser tomado hacia la parte externa del casquete correspondiente a la interfaz LF, puesto que es hacia este sentido el que se encuentra la fase líquida del sistema (ver Apéndice 2).

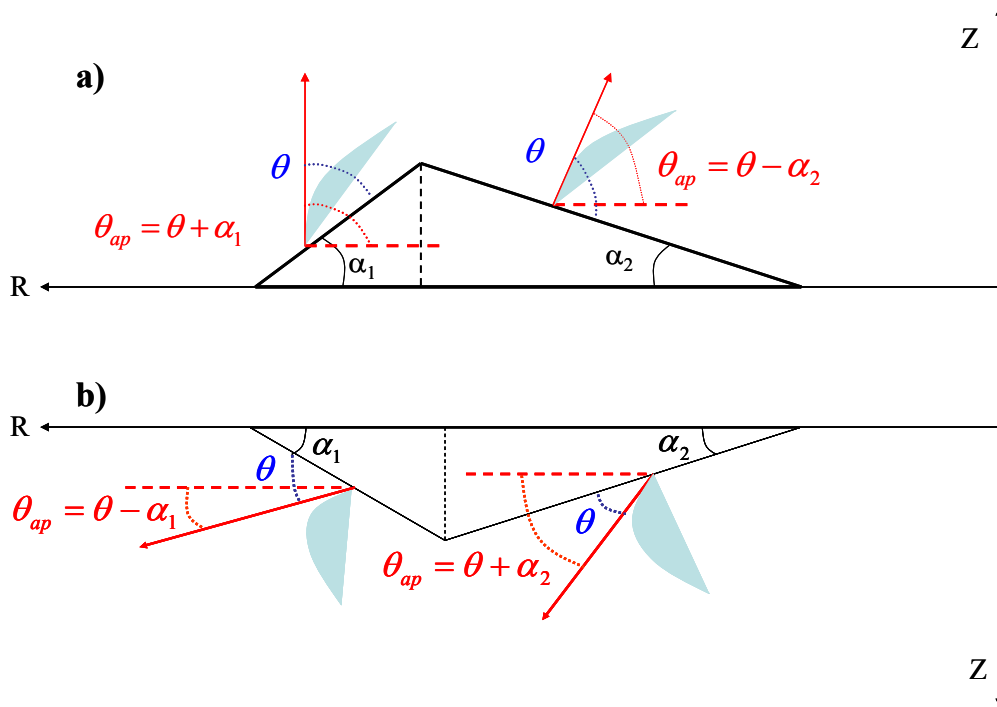


Figura 3.12 Ángulos de contacto aparentes observados mediante **a)** método de GS y **b)** método de BC. Se observa que en la región con pendiente ascendente, tiene lugar una subestimación por el método de GS y sin embargo una sobreestimación por el método de la BC. De la misma forma, en la región con pendiente descendente, tiene lugar una subestimación por el método de la BC y una sobreestimación por el método de GS.

Si observamos la Figura 3.12, cuando la línea de contacto está apoyada en la región de pendiente $-\tan\alpha_1$ existe una sobreestimación del ángulo de contacto $\theta + \alpha_1$ por el método de GS (Figura 3.12.a) y una subestimación $\theta - \alpha_2$ por el método de la BC (Figura 3.12.b). Por otro lado, si la línea descansa en la región de pendiente $\tan\alpha_2$, se observa una subestimación del ángulo de contacto por el método de GS: $\theta - \alpha_2$ y una sobreestimación por el método de BC: $\theta + \alpha_2$. Es decir, se tiene que los resultados obtenidos mediante el método de GS son:

$$\begin{cases} \theta_A^{GS} = \theta + \alpha_1 \\ \theta_R^{GS} = \theta - \alpha_2 \end{cases} \quad (3.3)$$

y sobre la misma superficie, los resultados mediante el método de BC:

$$\begin{cases} \theta_A^{BC} = \theta + \alpha_2 \\ \theta_R^{BC} = \theta - \alpha_1 \end{cases} \quad (3.4)$$

Teniendo en cuenta las expresiones anteriores, es fácil deducir que la HAC, definida como la diferencia entre los ángulos máximo y mínimo observables (Avance y Retroceso) es invariante del método experimental y viene expresada de la forma:

$$H = \theta_A - \theta_R = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (3.5)$$

3.3 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies rugosas y homogéneas

Este modelo de histéresis fue descrito por Shuttleworth y Bailey y es conocido como el *efecto barrera* [39]. Estos ángulos, son los máximos y mínimos observados por cada método sobre la superficie rugosa y homogénea para todos los posibles volúmenes del sistema y puede verse que no coinciden entre sí. Es fácil concluir la siguiente afirmación:

$$\theta = \frac{\theta_{Av}^{GS} + \theta_{Re}^{BC}}{2} = \frac{\theta_{Av}^{BC} + \theta_{Re}^{GS}}{2} \quad (3.6)$$

donde θ_A^{BC} corresponde con el ángulo máximo accesible (o ángulo de avance para $\tilde{V}^{1/3} \gg 1$) por el método de la BC: $\theta + \alpha_2$, θ_R^{GS} corresponde con el mínimo ángulo accesible (o ángulo de retroceso para $\tilde{V}^{1/3} \gg 1$) por GS: $\theta - \alpha_2$, θ_A^{GS} es el ángulo máximo accesible por GS: $\theta + \alpha_1$ y θ_R^{BC} el mínimo ángulo accesible por BC: $\theta - \alpha_1$. De esta manera es posible, sobre la superficie descrita, acceder al ángulo intrínseco a partir del uso de los dos métodos de manera complementaria. Definimos cada una de las dos medias presentadas en (3.6) como *medias cruzadas*.

Con objeto de tener condiciones de mojado (o secado para BC) total (i.e. toda la superficie está en contacto con el líquido), establecemos la siguiente limitación:

$$\theta + \alpha_1, \theta + \alpha_2 < 180^\circ; \theta - \alpha_1, \theta - \alpha_2 > 0^\circ$$

Sin embargo, las conclusiones predichas por el modelo de Shuttleworth y Bailey ignoran el *efecto capilar* [103-106], en el que los valores de los ángulos máximo y mínimo (Avance y Retroceso) predichos por el efecto barrera para una superficie que exhiba la misma histéresis, aumentan sobre superficies con ángulo intrínseco $\theta > 90^\circ$ y por el contrario, disminuyen sobre superficies con $\theta < 90^\circ$. Este es un efecto de segundo orden que comienza a apreciarse en situaciones de rugosidad intermedia, para las que el ángulo intrínseco de la superficie difiere del ángulo de equilibrio (i.e. el factor de Wenzel no es aproximadamente igual a 1). Si observamos la Figura 3.12, podemos observar que para algunos valores del ángulo intrínseco θ y de los ángulos α_1 y α_2 , se tienen situaciones en las que la interfaz líquido-fluido puede penetrar en los defectos adyacentes a la línea de contacto si ésta descansa en regiones de la superficie cercanas a los valles. Este es en definitiva el efecto capilar, que reduce el intervalo de configuraciones posibles para un volumen dado del sistema. Es fácil deducir que para nuestro caso particular, esto sucede cuando:

$$180 - (\alpha_1 + \alpha_2) < \theta < \alpha_1 + \alpha_2$$

Teniendo en cuenta el efecto capilar, podemos reescribir las ecuaciones (3.3) y (3.4) de la forma:

$$\begin{cases} \theta_{Av}^{GS} = \theta_{eq} + \alpha_1^* \\ \theta_{Re}^{GS} = \theta_{eq} - \alpha_2^* \end{cases} \quad (3.7)$$

para una GS, donde θ_{eq} es el ángulo de equilibrio del sistema, y de la forma:

$$\begin{cases} \theta_{Av}^{BC} = \theta_{eq} + \alpha_1^* \\ \theta_{Re}^{BC} = \theta_{eq} - \alpha_2^* \end{cases} \quad (3.8)$$

para una BC. Los valores de α_1^* y α_2^* no corresponden con los anteriores α_1 y α_2 definidos para el efecto barrera, porque no podemos tener situaciones en las que se incumpla la ecuación local de Young.

Podemos escribir:

$$\begin{cases} \alpha_1^* = fH \\ \alpha_2^* = (1-f)H \end{cases}$$

donde H es la diferencia entre los ACA y ACR y f es un número entre 0 y 1 que refleja el grado de asimetría inducido por el efecto barrera. De esta forma la HAC para nuestro patrón queda definida como:

$$H = \alpha_1^* + \alpha_2^* \quad (3.9)$$

que será siempre menor que la observada en ausencia de efecto capilar (3.5) sobre una superficie con las mismos valores de las inclinaciones locales: α_1 y α_2 .

Siguiendo con el mismo razonamiento que el expuesto en la ecuación (3.6), podemos reescribir dicha ecuación:

$$\theta_{eq} = \frac{\theta_A^{GS} + \theta_R^{BC}}{2} = \frac{\theta_A^{BC} + \theta_R^{GS}}{2} \quad (3.10)$$

Es decir, a través de las medias cruzadas, podemos acceder al ángulo de equilibrio de la superficie que nos concierne. El hecho de que sobre una superficie podamos encontrar diferentes valores de α_1^* y α_2^* se traduce en una asimetría en la curva de energía libre. Es decir, que la curva de energía libre no es simétrica respecto al ángulo de equilibrio, como sí sucedería cuando $\alpha_1^* = \alpha_2^*$. En esta situación, la expresión dada en (2.8) será válida.

Es fácil deducir, que el factor de Wenzel de nuestra superficie modelo puede expresarse como:

3.3 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies rugosas y homogéneas

$$r_w = \frac{\tilde{\omega}}{\cos \alpha_1} + \frac{1-\tilde{\omega}}{\cos \alpha_2} \quad (3.11)$$

Esta superficie como se verá en la sección 3.4, es una superficie análoga desde el punto de vista fenomenológico a la superficie lisa y heterogénea axial descrita en la sección 3.2 [58]. Es decir, en un experimento de avance y retroceso de una GS (o BC), se podrá observar el fenómeno del anclaje, deslizamiento y salto tal como fue descrito en dicha sección. Sin embargo, por simplicidad, en este estudio nos interesa exclusivamente aquel régimen para el que el fenómeno del “stick-slip” está mitigado completamente, lo que sucede para volúmenes reducidos altos (i.e. $\tilde{V} = V / \lambda^3 \gg 1$). En esta situación, es fácil deducir que los ángulos exhibidos por el frente de GS o BC serán los predichos por (3.7) y (3.8), respectivamente y permanecerán constantes para el intervalo de volúmenes reducidos estudiado.

A. Dependencia de la rugosidad con la HAC

A continuación, vamos a estudiar la histéresis de un conjunto de superficies rugosas y homogéneas axiales como las descritas en el apartado anterior. Nos interesa tener un amplio muestreo de rugosidades y por tanto, de HAC sobre tales superficies, según los valores de los ángulos de avance y retroceso dados en (3.7) y (3.8). Para ello vamos a modificar los valores de los ángulos α_1^* y α_2^* , que por simplicidad, hemos escogido:

$$\alpha_2^* = \alpha_1^* + 10^\circ$$

donde hemos ignorado el efecto capilar ($\alpha_1 = \alpha_1^*$, $\alpha_2 = \alpha_2^*$). Según estos valores podemos mediante (3.11) obtener el factor de Wenzel y a partir de (3.9) la HAC obtenida mediante ambos métodos experimentales que, como indicamos, es independiente del método. Estudiaremos únicamente el intervalo de rugosidades para el que no tienen lugar la aparición de burbujas entre el líquido y la superficie para una GS o la formación de gotitas entre el fluido y la superficie en una BC.

En la Figura 3.13 presentamos los valores de la HAC obtenidos para superficies de diferente rugosidad (factor de Wenzel). Partiendo del caso trivial en el que la HAC para $r_w=1$ es 0, se observa que la pendiente de la curva es muy pronunciada a valores bajos de r_w , lo que explica que en las superficies que encontramos en la realidad, por muy lisas que puedan ser, siempre se observa HAC. Como se observará en el estudio experimental de esta sección (3.3.2), en las superficies reales existe un cambio de régimen para rugosidades altas en el que la HAC observada comienza a decaer con la

rugosidad. Este es el efecto Cassie-Baxter descrito en la sección 2.4. La aparición de burbujas bajo una GS o de gotas sobre una BC provoca la disminución de la HAC, debido a que se induce un alisamiento de la superficie que está en contacto con el líquido o con el fluido, según el caso.

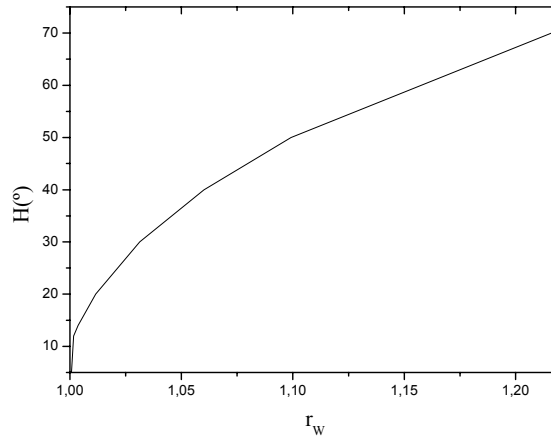


Figura 3.13 Relación entre el factor de Wenzel y la HAC para las superficies patronadas axiales empleadas en este estudio en situación de mojado total mediante GS o secado total mediante BC. Escogemos la relación $\alpha_2 = \alpha_1 + 10$

B. Relación de los ángulos de avance y retroceso con la HAC observada mediante GS y BC.

A continuación, vamos a estudiar la dependencia con la histéresis de los ACA y ACR observados mediante GS y BC para un determinado intervalo, sobre las mismas superficies que el caso anterior. Los valores de dichos ángulos vienen dados por (3.7) y (3.8). Si observamos dichas expresiones, extrapolando las curvas al caso en que $H \rightarrow 0$ ($\alpha_1, \alpha_2 \rightarrow 0$) se obtendría el valor del ángulo intrínseco del sistema. Es decir:

$$\lim_{H \rightarrow 0} \theta_A = \lim_{H \rightarrow 0} \theta_R = \theta_{Eq}(H = 0) = \theta$$

Conclusiones empleadas por Kamusewitz et al. [93, 105, 107] para determinar el ángulo intrínseco de varias superficies con la misma química superficial y diferente rugosidad y por tanto, diferente HAC. Dichos autores aproximan a una línea recta la relación entre los valores de los ángulos de Avance y Retroceso con $H(^\circ)$, aproximación que será tanto más válida, cuanto más cercano sea el ángulo intrínseco del sistema a $\theta = 90^\circ$ ($\cos \theta = 0$).

En la Figura 3.14 se presentan la relación entre los ángulos de Avance y Retroceso para dos grupos de superficies hidrófilas e hidrófobas. En Figura 3.14.a, se presentan los resultados para superficies cuyo ángulo intrínseco es $\theta = 110^\circ$ y en Figura 3.14.b los

3.3 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies rugosas y homogéneas

resultados para otro conjunto de superficies con ángulo intrínseco $\theta=50^\circ$. En ambos casos, se obtienen los ángulos de Avance y Retroceso para un intervalo de HAC comprendido entre $H=10^\circ$ y $H=70^\circ$. Cabe destacar, que para valores bajos de $H(^\circ)$, los valores de los ángulos de Avance y Retroceso varían linealmente con $H(^\circ)$, pero conforme crece su valor, comienza a perderse esa dependencia lineal, por el efecto capilar implícito en las expresiones (3.7) y (3.8).

Puede verse en ambas gráficas, que dada la asimetría de las superficies empleadas ($\alpha_1 \neq \alpha_2$), los resultados obtenidos por ambos métodos experimentales no coinciden. En concreto, puesto que en todos los casos se han escogido situaciones en las que $\alpha_1 < \alpha_2$, (los frentes de GS y BC encuentran más oposición al retroceder que al avanzar), los valores del ACA obtenidos por BC son mayores a los obtenidos por GS; mientras que por otro lado, los valores del ACR obtenidos por GS son mayores a los obtenidos por BC.

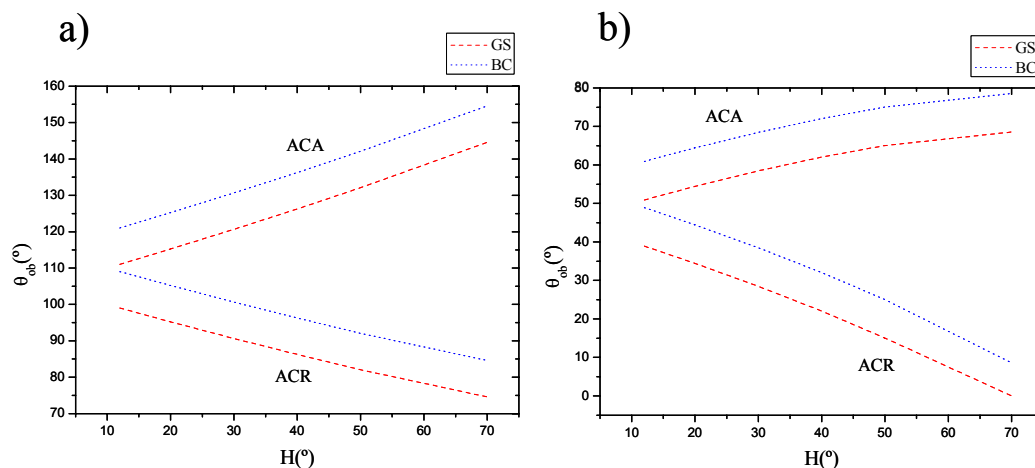


Figura 3.14 Ángulos de Avance y Retroceso en función de la HAC: $H(^\circ)$ para las superficies patronadas axiales empleadas en este estudio. En a) se presentan los resultados sobre superficies con ángulo intrínseco $\theta=110^\circ$ y en b) los resultados sobre superficies con ángulo intrínseco $\theta=50^\circ$. Para cada punto de las curvas, todas las superficies escogidas guardan la relación: $\alpha^*_2 = \alpha^*_1 + 10^\circ$.

C. Relaciones entre los ángulos de Avance y Retroceso con los ángulos de equilibrio e intrínseco del sistema

Sobre las superficies modeladas en la sección anterior, tenemos la posibilidad de calcular el ACE del sistema. Para volúmenes suficientemente altos de GS o BC, corresponderá con el obtenido a partir de la ecuación de Wenzel (2.5). Esta afirmación se demostrará en la sección 3.4.

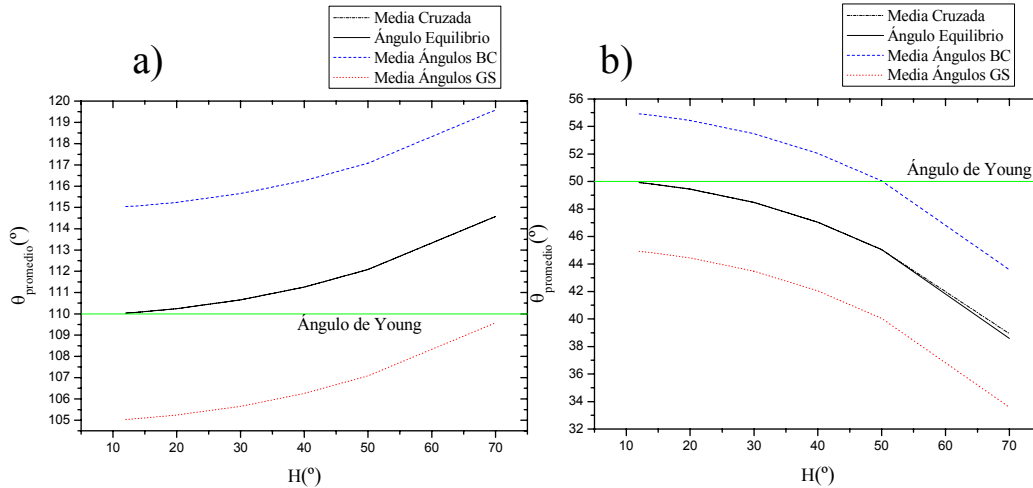


Figura 3.15 Media de los ángulos de Avance y Retroceso obtenidos mediante el método de GS (línea de puntos roja), mediante BC (línea discontinua azul) y mediante la media cruzada (línea discontinua y de puntos negra) y su relación con el ángulo de equilibrio del sistema (línea continua negra). La línea horizontal verde indica el ángulo intrínseco de cada grupo de superficies, que corresponde a $\theta=110^\circ$ en a) y a $\theta=50^\circ$ en b). Se observa que para estas superficies, las curvas del ángulo de equilibrio y las de la media cruzada aparecen solapadas.

La primera comparación que se nos plantea, siguiendo la aproximación vista en (2.8), es la relación entre dichos ángulos y la media de los ACA y ACR. Por otro lado, según vimos en (3.10), el ACE para nuestro modelo, podemos afirmar que corresponderá con el obtenido mediante la expresión de las medias cruzadas. En la Figura 3.15 presentamos los valores obtenidos a partir de la media de los ACA y ACR del sistema por cada método y los obtenidos a partir de la media cruzada para los dos grupos de superficies empleados anteriormente.

Según lo visto en la Figura 3.15, la media de los ACA y ACR es dependiente del método experimental empleado. Por tanto, en aquellas superficies donde existe una anisotropía en la realidad topográfica que los frentes de GS y BC encuentran al avanzar o retroceder a través del sólido ($\alpha_1^* \neq \alpha_2^*$), la aproximación de la media de los ángulos dada por cada método no puede ser empleada como estimador del ACE del sistema; ya que en realidad esta es una propiedad que para volúmenes relativos altos depende exclusivamente del ángulo intrínseco del sistema y del factor de Wenzel (según (2.5)) y no del método experimental. Sin embargo, la expresión de las dos medias cruzadas entre los valores de los ACA y ACR obtenidos mediante ambos métodos, coinciden entre sí y además corresponden con el ángulo de equilibrio del sistema. Se observa que el ACE tiende al ángulo intrínseco cuando $H \rightarrow 0$.

3.3 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies rugosas y homogéneas

A continuación, inspirándonos en la aproximación vista en (2.9), vamos a analizar la relación con los ángulos de equilibrio e intrínseco de los ángulos obtenidos a partir de la media de los cosenos de Avance y Retroceso por cada método. También vamos a calcular la media cruzada de los cosenos mediante ambos métodos, que la definimos para este caso:

$$\cos \theta_{promedio} = \frac{\cos \theta_A^{GS} + \cos \theta_R^{GS} + \cos \theta_A^{BC} + \cos \theta_R^{BC}}{4} \quad (3.12)$$

En la Figura 3.16 se observa nuevamente, que la media obtenida a partir de los cosenos de Avance y Retroceso es dependiente del método experimental y que no corresponde en ningún caso, ni al ángulo intrínseco ni al ángulo de equilibrio. Sin embargo el valor de la media cruzada definido en (3.12) es un valor independiente de la HAC y se aproxima al ángulo intrínseco de la superficie.

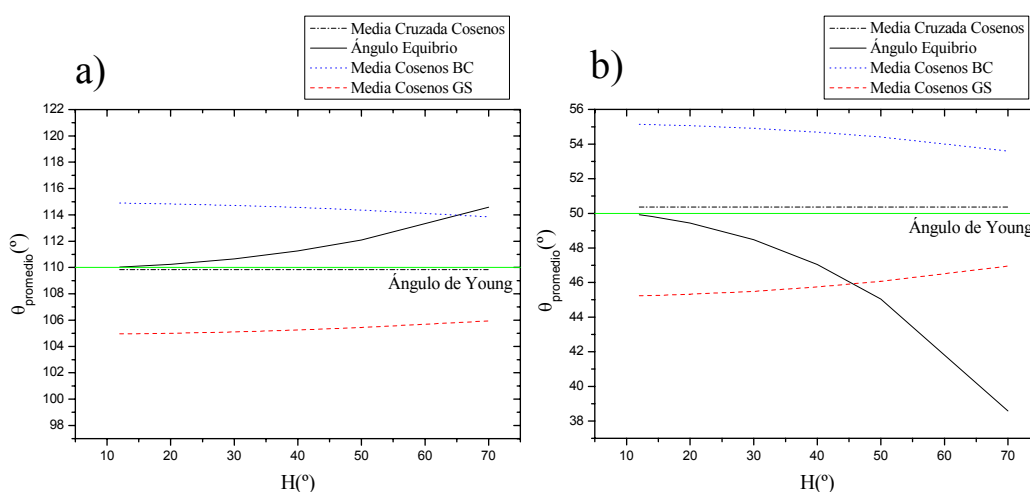


Figura 3.16 Ángulos obtenidos a partir de la media de los cosenos de Avance y Retroceso mediante el método de GS (línea de puntos roja), mediante BC (línea discontinua azul) y mediante la media cruzada definida en (3.12) (línea discontinua y de puntos negra). También se presentan los ángulos de equilibrio (línea continua negra) y el ángulo intrínseco (línea continua horizontal en verde) para a) una superficie hidrófoba de ángulo intrínseco $\theta=110^\circ$ y b) otra hidrófila de ángulo intrínseco $\theta=50^\circ$.

Todas estas conclusiones son aplicables, en principio, de manera exclusiva a la superficie modelada que nos concierne, por lo que no podemos generalizar las afirmaciones extraídas en este estudio para todas las superficies reales. Sin embargo, mediante este modelo tan sencillo hemos podido vislumbrar que los métodos de GS y BC, habitualmente empleados de forma alternativa, ofrecen una información diferente y complementaria, puesto que la información extraída mediante ambos métodos es más completa que la que cada método ofrece por separado.

3.3.2 Estudio experimental: Relación de la rugosidad con la histéresis del ángulo de contacto.

En este estudio, vamos a analizar la histéresis de diferentes superficies con la misma química superficial y diferente rugosidad, usando dos líquidos (agua y formamida) y los métodos de GS y BC. Estos líquidos son frecuentes en estudios de mojado por su diferente tamaño molecular, viscosidad, polaridad y por su baja volatilidad.

El objetivo de este estudio es encontrar una relación entre la rugosidad a escala micrométrica y la histéresis. Emplearemos un amplio intervalo de rugosidades, desde superficies cuasi-lisas hasta superficies extremadamente rugosas.

Materiales y métodos

Las superficies empleadas en este estudio son de PDMS. En la sección de Materiales y Métodos de la sección 3.2.2, explicamos la procedencia de este polímero así como su sintetización. Una vez obtenida la silicona, se introduce en un recipiente portaobjetos en cuya base hemos introducido una superficie cuya topografía queremos copiar. Concretamente, empleamos una oblea de silicio, una lámina de PTFE y lijas “de agua” de diferente número de grano (4000, 2400, 1200, 600 800, 320, 180 grit). Tras solidificarse la resina (48 horas a temperatura ambiente), se retira y agujereamos la muestra para su estudio de mojado como se especifica en el Apéndice 2. Es sabido, que las resinas de PDMS mediante este procedimiento, copian la topografía de la superficie modelo con una precisión micrométrica. Los líquidos que se emplean en este estudio son agua *Milli-Q* y formamida (*Scharlau Chemie S.A*[®]). Las propiedades topográficas de cada una de las superficies diseñadas, se analizaron mediante perfilometría confocal de luz blanca (*PLμ-Sensofar*[®]). Los valores de los ACA y ACR mediante GS y BC se obtuvieron usando la técnica ADSA-P a partir de experimentos de inyección-succión como los descritos en el Apéndice 2. Se emplearon 200 μl de líquido/aire inyectados y succionados a una velocidad de 2 $\mu\text{l/s}$, capturándose una imagen cada segundo. Se realizan un total de 6 experimentos por cada líquido y promediamos los valores de los ACA y ACR en cada uno de ellos.

Resultados

En primer lugar, presentamos los datos topográficos de las muestras de PDMS diseñadas para este estudio. En la Tabla 3.1 exponemos los resultados de los parámetros topográficos (rugosidad aritmética R_a , rugosidad cuadrática media R_q , y factor de

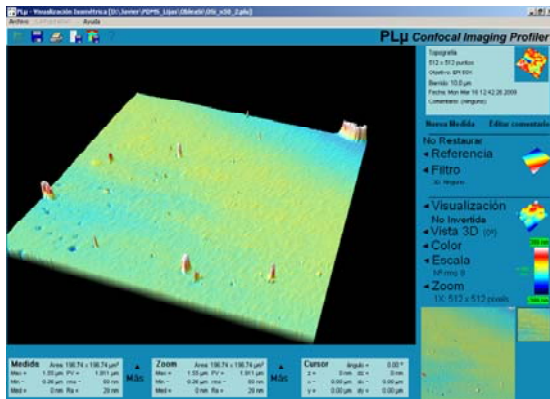
3.3 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies rugosas y homogéneas

Wenzel r_w) de cada una de las superficies calculados a partir de la topografía obtenida por perfilometría confocal de luz blanca. En la Figura 3.17 presentamos dos ejemplos de las topografías obtenidas sobre superficies de diferente rugosidad.

Superficie	Rugosidad aritmética R_a (μm)	Rugosidad cuadrática media R_q (μm)	Factor Wenzel r_w
Lija 180	14.97	19.25	3.3
Lija 320	10.19	12.81	2.28
Lija 600	5.58	7.17	1.95
Lija 800	4.95	6.08	2.36
Lija 1200	2.51	3.21	1.29
Lija 2400	3.68	4.89	1.88
Lija 4000	3.33	4.00	1.33
Superficie Teflón	1.07	1.37	1.05
Oblea Si	0.02	1.003	1.000

Tabla 3.1 Parámetros topográficos de las superficies de PDMS de diferente rugosidad empleadas en este estudio

a)



b)

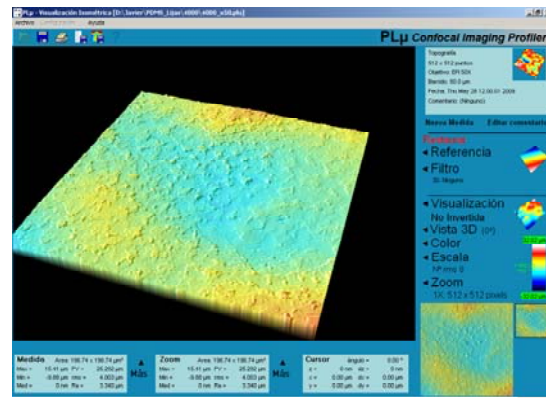


Figura 3.17 Topografías obtenidas por microscopía confocal de luz blanca de dos superficies de PDMS de diferente rugosidad. En (a) una superficie obtenida al copiar la topografía de una lámina de Silicio y en (b) una superficie obtenida tras copiarla topografía de un papel de lija de 4000 grit.

Sobre cada superficie determinamos los ACA y ACR obtenidos mediante los métodos de GS y BC y partir de estos valores, determinamos la histéresis según (2.4). En la Figura 3.18 presentamos los resultados de la histéresis H obtenida mediante GS y BC en función de la rugosidad aritmética R_a para cada superficie. En la Figura 3.18.a, se muestran los resultados para el agua y en la Figura 3.18.b para la formamida. Puede verse que para el agua hay un buen acuerdo entre ambos métodos experimentales y no sucede así para la formamida. En este caso se observa que para valores altos de rugosidad, la histéresis medida con BC es menor que con GS. En ambas situaciones, se

observa que la histéresis crece con la rugosidad (como se esperaba) hasta que se alcanza un máximo a partir del cual comienza a disminuir.

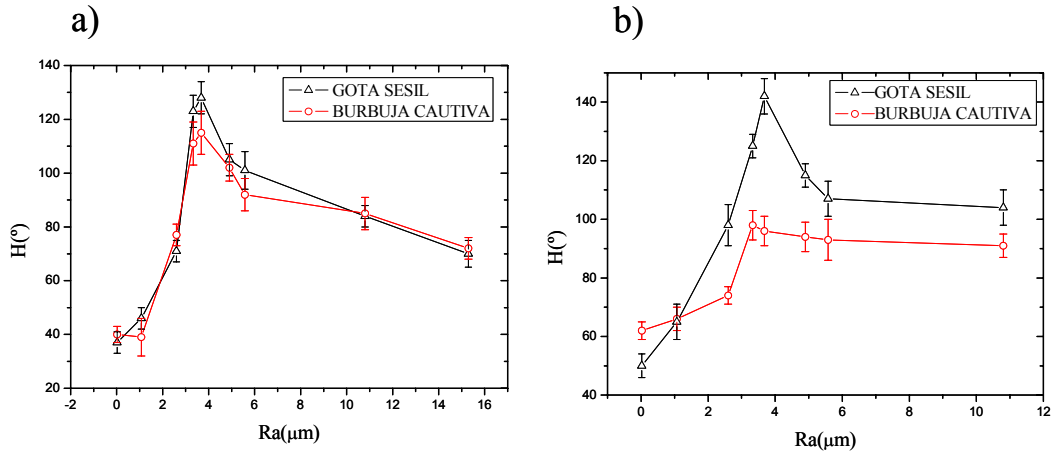


Figura 3.18 Correlación entre el intervalo de histéresis H y la rugosidad aritmética R_a obtenida mediante los métodos de GS (triángulos negros) y BC (círculos rojos) para a) agua y b) formamida.

En el intervalo en que la histéresis crece con la rugosidad ($R_a < 4 \mu\text{m}$), representamos en la Figura 3.19, la correlación existente entre dicha histéresis y el factor de Wenzel para cada superficie, por ambos métodos. Relacionamos los datos experimentales con la curva teórica descrita en la Sección 3.3.1 (Figura 3.13) que fue obtenida para un modelo topográfico muy sencillo, por lo que no debe extrañarnos el desacuerdo. Pero resulta llamativo que de forma generalizada, los valores de la histéresis obtenidos experimentalmente son superiores a los teóricos, lo que es indicador de que existe una causa adicional a la rugosidad en el origen de la HAC. No obstante, las tendencias experimental y teórica guardan una gran similitud.

Una vez estudiada la dependencia entre la HAC y los parámetros de rugosidad para nuestras superficies, procedemos al análisis de las propiedades de mojado. Para cada una de las superficies estudiamos (Figura 3.20) la relación entre los ACA y ACR con H tal y como hicimos en el estudio teórico de la sección 3.3.1. Basándonos en (3.7) y (3.8), los datos obtenidos en modo avance y retroceso por cada método se ajustan a curvas de la forma:

$$GS \begin{cases} \theta_A^{GS} = r_w \cos \theta_Y + fH \\ \theta_R^{GS} = r_w \cos \theta_Y - (1-f)H \end{cases} \quad (3.13)$$

$$BC \begin{cases} \theta_A^{BC} = r_w \cos \theta_Y + (1-f)H \\ \theta_R^{BC} = r_w \cos \theta_Y - fH \end{cases}$$

3.3 Histéresis del ángulo de contacto sobre superficies rugosas y homogéneas

donde se toman como parámetros libres de ajuste los valores de f y $\cos\theta_Y$. Partiendo de (3.11), hacemos la aproximación (considerando $\alpha_1=\alpha_2=H/2$):

$$r_w \approx \frac{1}{\cos(H/2)}$$

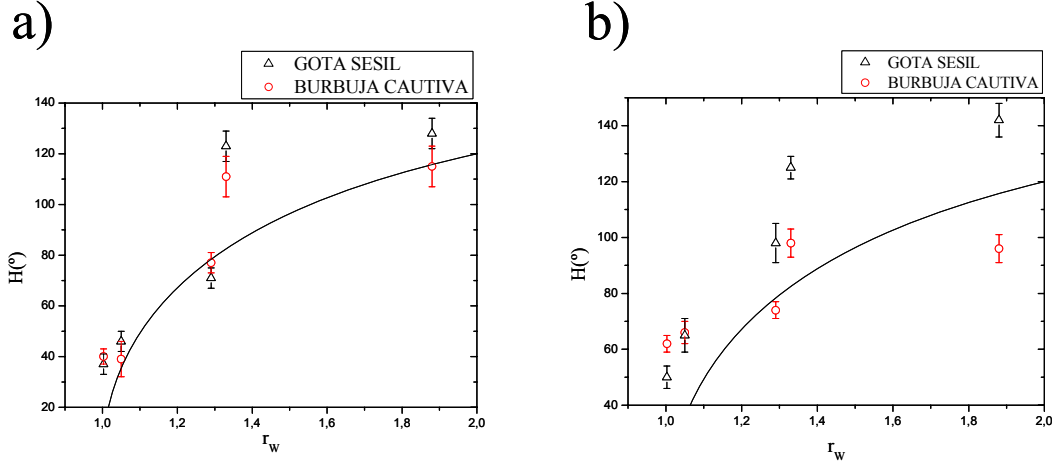


Figura 3.19 Correlación entre el factor de Wenzel y la histéresis mediante GS (triángulos) y BC (círculos) para a) agua y b) formamida. Se relacionan estos valores con la curva teórica analizada en la sección 3.3.1 para el caso particular en que $\alpha_1=\alpha_2=H/2$.

De esta forma, podemos extraer indirectamente los ángulos de Young característicos del PDMS y el líquido correspondiente. Los valores obtenidos para el agua por cada método son:

$$\begin{cases} \theta_Y^{GS} = \theta_{Av}^{GS} (H \rightarrow 0) = \theta_{Re}^{GS} (H \rightarrow 0) = (102 \pm 4)^\circ \\ \theta_Y^{BC} = \theta_{Av}^{BC} (H \rightarrow 0) = \theta_{Re}^{BC} (H \rightarrow 0) = (100 \pm 3)^\circ \end{cases}$$

y para la formamida:

$$\begin{cases} \theta_Y^{GS} = \theta_{Av}^{GS} (H \rightarrow 0) = \theta_{Re}^{GS} (H \rightarrow 0) = (92 \pm 3)^\circ \\ \theta_Y^{BC} = \theta_{Av}^{BC} (H \rightarrow 0) = \theta_{Re}^{BC} (H \rightarrow 0) = (92 \pm 4)^\circ \end{cases}$$

Vemos que para cada caso, los valores dados por ambos métodos coinciden, considerando el intervalo de error.

En la Figura 3.20.a se observa que de forma generalizada, los valores de los ACA y ACR dados por el método de BC son mayores que los ofrecidos por GS para un mismo valor de H , resultado coherente con el modelo teórico expuesto en la sección 3.3.1 y que reflejamos nuevamente en (3.13). Esto nos permite concluir que para el agua, la superficie de PDMS ofrece mayor resistencia a los frentes de GS y BC en modo retroceso que en modo avance (i.e. $f < 0.5$). Sin embargo para la formamida (Figura 3.20.b) observamos que los valores de ACA y ACR dados por GS son superiores a los

obtenidos por BC para una mismo valor de H , lo que nos permite extraer la conclusión contraria a la anterior (i.e. $f > 0.5$).

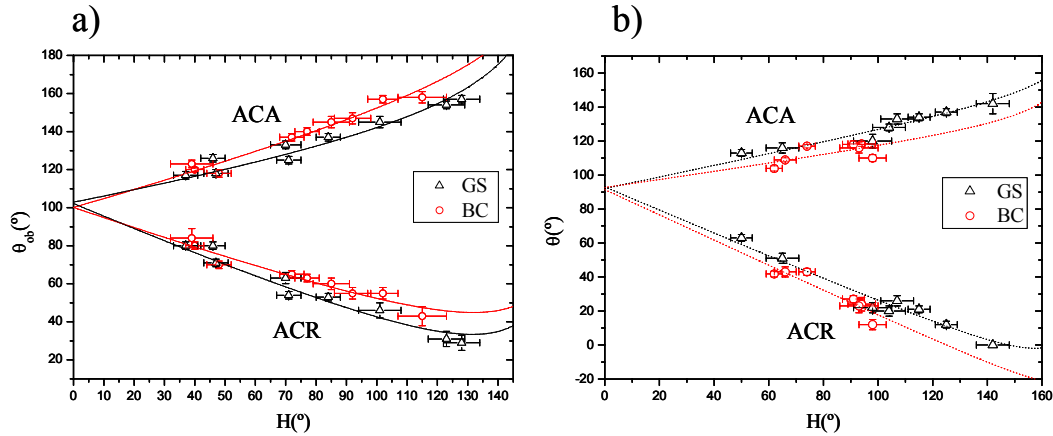


Figura 3.20 ACA y ACR en función de la histéresis H mediante GS (triángulos) y BC (círculos) para a) agua y b) formamida, sobre superficies de PDMS de diferente rugosidad

Además, para ambos casos podemos corroborar que los valores de los ACA y ACR obtenidos sobre una misma superficie dependen del método experimental. Esta afirmación también podrá concluirse en el posterior estudio presentado en la sección 3.4.2.

Es importante reseñar, que en las dos gráficas presentadas en Figura 3.20 hemos incluido los resultados en los dos regímenes diferentes observados en la Figura 3.18. Es decir, en aquel régimen para el que H crece con la rugosidad y aquel otro para el que disminuía. Puede apreciarse que en ambos regímenes, los valores obtenidos de ACA y ACR siguen la misma correlación con H , por lo que desde el punto de vista fenomenológico, no existe diferencia entre dos superficies de diferente rugosidad que exhiban la misma H . Esto nos indica que la posible formación de burbujas bajo una GS o de gotitas sobre una BC, puede afectar al ángulo de equilibrio del sistema, según vimos en la ecuación de Cassie-Baxter (2.7), pero no a la información relativa a la química superficial que podemos extraer de los ACA y ACR. Es decir, la relación dada en (3.13) es válida en situaciones de mojado/secado total y parcial.

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

3.4 Comparación de los métodos de GS y BC

En esta sección vamos a realizar un estudio teórico y otro experimental donde comparemos los resultados de HAC sobre varias superficies, mediante GS y BC. En el estudio teórico, vamos a analizar dos superficies: una lisa y heterogénea y otra rugosa y homogénea, que por el método de GS son superficies fenomenológicamente idénticas. Esta equivalencia radica en que los resultados de los ACA y ACR para el mismo volumen de GS son iguales, así como los valores de los ángulos y radio de contacto de todas las configuraciones metaestables posibles para cada volumen coinciden. Las superficies escogidas son las mismas que las diseñadas en las secciones 3.2 y 3.3, con objeto de mitigar la MAC. En el estudio experimental, vamos a realizar un estudio comparativo [108] de la HAC ofrecida por cada método experimental sobre diferentes superficies poliméricas, empleando diferentes líquidos.

3.4.1 Estudio teórico: Comparación de los métodos de GS y BC sobre superficies patronadas con simetría axial

Como ya hemos indicado, vamos a comparar los resultados de HAC obtenidos mediante los métodos GS y BC sobre superficies como las descritas en las secciones 3.2 y 3.3. En primer lugar vamos a determinar la energía libre de cada uno de los sistemas de mojado sobre ambas superficies.

Según vimos en la sección 1.3, el exceso de energía libre como consecuencia de la formación de una GS sobre una superficie sólida en el seno de un fluido, es la suma de la energía de la interfaz LF creada y la interfaz SL que sustituye a una sección donde antes existía interfaz SF. Para una BC lo que tenemos es la creación de una interfaz LF y otra SF que sustituye a una sección donde antes teníamos interfaz SL. Por esta razón el exceso de energía libre puede escribirse:

$$\Delta F = F_{LF} \pm (F_{SL} - F_{SF}) \quad (3.14)$$

donde los términos F_{LF} , F_{SL} y F_{SF} corresponden con las energías de cada una de las interfaces LF , SL y SF respectivamente. El signo “+” se refiere a GS y el signo “-“ a BC.

A. Energía libre de GS y BC sobre la superficie lisa y heterogénea

En la sección 3.2.1, realizamos el estudio de la energía libre de una GS sobre la superficie lisa y heterogénea. Basándonos en estas conclusiones y en la expresión (3.14) podemos definir el exceso de energía libre adimensional de una GS o una BC:

$$\Delta\tilde{F} = \frac{\Delta F}{\gamma_{LF}\lambda^2} = \frac{1}{\lambda^2} (A_{LF} \pm (A_1 \cos \theta_1 + A_2 \cos \theta_2)) \quad (3.15)$$

donde el signo “-” hace referencia a GS y el signo “+” a BC. A_{LF} es el área LF dada por la expresión (A1.1) que como especificamos, será diferente para una GS o para una BC. A_1 y A_2 son las porciones de área de la interfaz SL para GS o la interfaz SF para BC en contacto con las regiones de ángulos intrínsecos θ_1 y θ_2 , respectivamente. Como indicamos en la sección 3.2.1, es fácil identificar las configuraciones posibles que un determinado volumen de GS o BC puede adoptar sobre esta superficie. En esta sección vamos a identificar, empleando (3.15), cuáles corresponden, de todas ellas con mínimos o máximos locales de energía.

Dada la ausencia de MAC, es una condición necesaria la correspondencia entre los ángulos intrínsecos, y geométrico del sistema, para así tener lugar el cumplimiento de la ecuación de Young-Laplace (1.3) y la ecuación local de Young (2.1). Por esta razón, el radio de contacto mínimo de una GS: r_1 , es el obtenido por imposición geométrica, para ese volumen y ángulo observable máximo: θ_1 . Valores del radio de contacto menores que r_1 , incumplirían la ecuación local de Young, puesto que el correspondiente ángulo de contacto geométrico es mayor que θ_1 . Por la misma razón, el radio de contacto máximo posible para un determinado volumen de GS sobre el sistema: r_2 , será el que corresponde por imposición geométrica a ese volumen y ángulo intrínsecos mínimo: θ_2 . El resto de posibles configuraciones serán aquellas para las que la línea de contacto está apoyada en una frontera química, encontrándose los radios de contacto entre los valores de r_1 y r_2 .

Es fácil deducir, usando los mismos argumentos que anteriormente, que para un volumen determinado de BC las configuraciones posibles corresponden con las fronteras químicas situadas, en este caso, entre r_2 y r_1 (ahora r_2 es el valor mínimo y r_1 el máximo).

Podemos entender mejor la forma en la que se identifican los metaestados en una superficie lisa y heterogénea a partir de la Figura 3.21. En esta gráfica exponemos, por un lado, la relación existente entre el ángulo de contacto geométrico y el radio de contacto para diferentes volúmenes relativos de GS (a) y BC (b), según (A1.2). Por otro lado, también representamos los ángulos intrínsecos de la superficie lisa y heterogénea

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

como la descrita en este estudio, para un caso particular en que $\theta_1=130^\circ$, $\theta_2=40^\circ$ y $\omega/\lambda=0.25$. Aquellos puntos en los que tiene lugar el corte entre ambas gráficas, corresponden con las configuraciones permitidas para cada volumen relativo del sistema, puesto que es cuando tiene lugar la correspondencia entre el ángulo intrínseco y el ángulo geométrico.

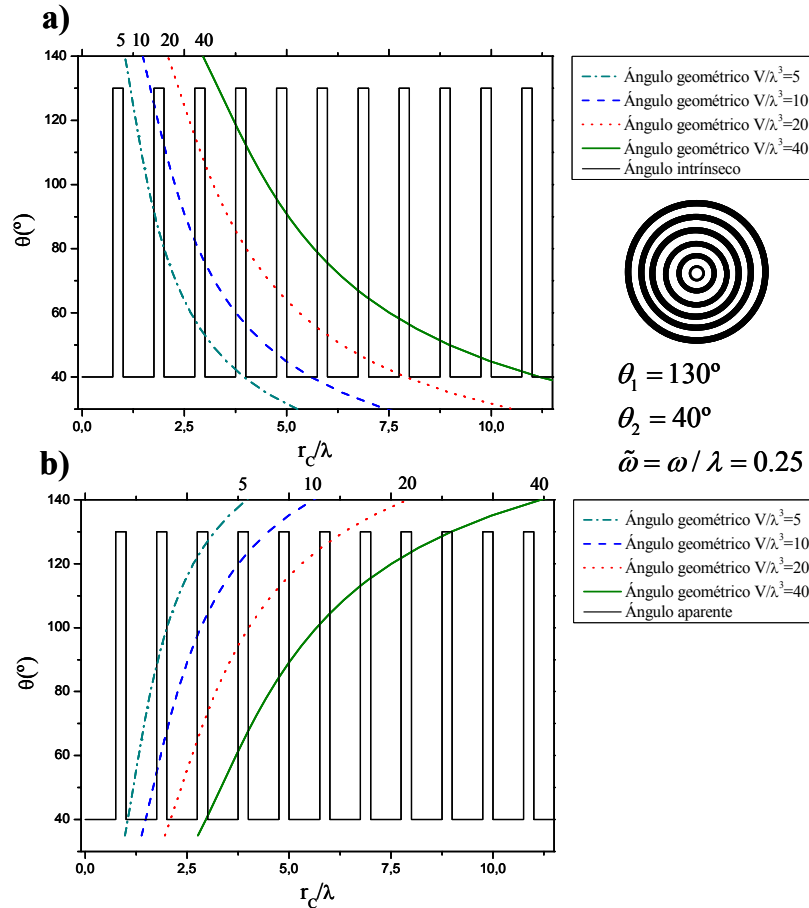


Figura 3.21 Ángulos de contacto geométrico de una a) GS y b) BC para diferentes volúmenes relativos V/λ^3 (5, 10, 20, 40) y ángulos intrínsecos en función del radio de contacto adimensional para una superficie lisa y heterogénea con geometría axial, en la que: $\theta_1=130^\circ$, $\theta_2=40^\circ$ y $\omega/\lambda=0.25$. Los puntos de los que tiene lugar un corte entre el ángulo intrínseco y el geométrico, corresponden con las configuraciones permitidas por la ecuación de Young.

Una vez analizadas las posibles configuraciones del sistema, vamos a evaluar la aportación al exceso de energía libre planteado en (3.15) de la interfaz LF y la aportada por el sólido (interfaz SL para GS e interfaz SF para BC) para un determinado volumen, sobre una superficie lisa y heterogénea con simetría axial, en la que $\theta_1=130^\circ$, $\theta_2=40^\circ$ y $\tilde{\omega}=0.5$. En la Figura 3.22.a, presentamos la energía libre adimensional de la interfaz LF ($F_{LF}/\lambda^2\gamma_{LF}$) en función del ángulo observable, correspondiente a aquellas configuraciones posibles para una determinado volumen reducido $\tilde{V}^{1/3}=10$ de GS y BC.

Hemos distinguido entre dos tipos de transiciones o fronteras químicas. Las fronteras θ_1 - θ_2 (el parche θ_1 , está situado más cercano al centro del patrón) y las θ_2 - θ_1 , (el parche θ_2 es el más cercano al centro del patrón). En la Figura 3.22.b presentamos, para las mismas configuraciones que en el caso anterior, la aportación a la energía libre del sólido $F_{SL} - F_{SF} / \lambda^2 \gamma_{LF}$. Como conclusión, puede observarse, que la aparición de los metaestados sobre la superficie lisa y heterogénea a estudio, es debida a la contribución energética de las interfaces sólidas en ambos modelos interfaciales.

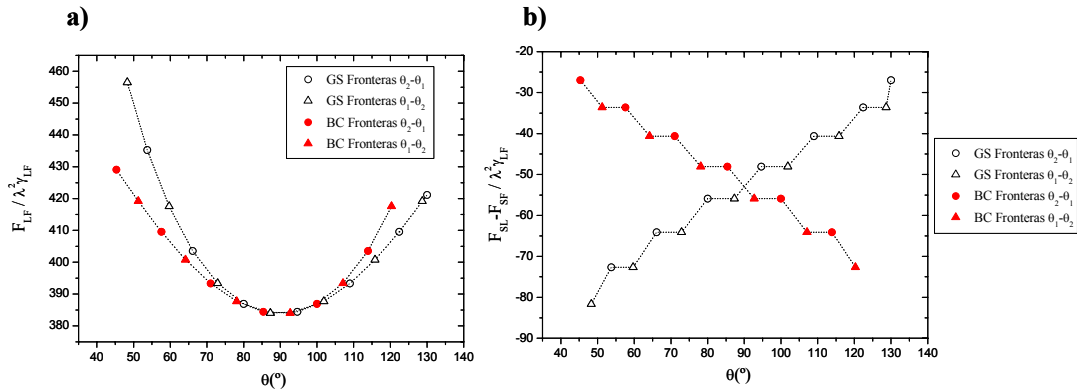


Figura 3.22 Término de energía libre adimensional referente a la interfaz líquido-fluido: $F_{LF} / \lambda^2 \gamma_{LF}$ (a) y a la interfaz sólida: $(F_{SL} - F_{SF}) / \lambda^2 \gamma_{LF}$ (b), en función del ángulo de contacto observable para cada una de las configuraciones permitidas por la ecuación de Young: fronteras θ_2 - θ_1 (círculos) y θ_1 - θ_2 (triángulos), para los dos métodos experimentales empleados: Gota Sésil (símbolos abiertos) y para Burbuja Cautiva (símbolos rellenos), sobre una superficie lisa y heterogénea. En el cálculo, se ha empleado un volumen relativo $\tilde{V}^{1/3} = V^{1/3} / \lambda = 10$ y un espesor relativo del parche de mayor ángulo intrínseco $\tilde{\omega} = \omega / \lambda = 0.5$. Los ángulos de contacto intrínsecos de la superficie son: $\theta_1 = 130^\circ$ y $\theta_2 = 40^\circ$

En la Figura 3.23 se presenta la energía libre adimensional (3.15) en función del ángulo observable para ambos sistemas, en los que se ha empleado un volumen relativo: $\tilde{V}^{1/3} = 10$. En primer lugar, cabe destacar que en las fronteras θ_1 - θ_2 se tienen máximos locales de energía por el método de la GS y por el contrario, se tienen mínimos locales de energía por el método de la BC. Por el contrario, en las fronteras θ_2 - θ_1 se tienen mínimos locales de energía por el método de la GS y máximos locales por el método de la BC: La consecuencia más relevante de esto, es que las fronteras en las que la línea de contacto de una GS queda anclada por ser configuraciones de equilibrio estable (fronteras θ_2 - θ_1), son aquellas en las que salta la línea de contacto de una BC y viceversa para las fronteras θ_1 - θ_2 . Por otro lado, puede verse que el mínimo global del sistema corresponde con el mínimo local más cercano al ángulo predicho por la ecuación de Cassie, que para el caso que nos concierne, corresponde con: $\theta = 86.46^\circ$. No

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

debe extrañarnos a estas alturas, que el ángulo de equilibrio coincidirá con el de Cassie para volúmenes relativos muy altos ($V/\lambda^3 \gg 1$).

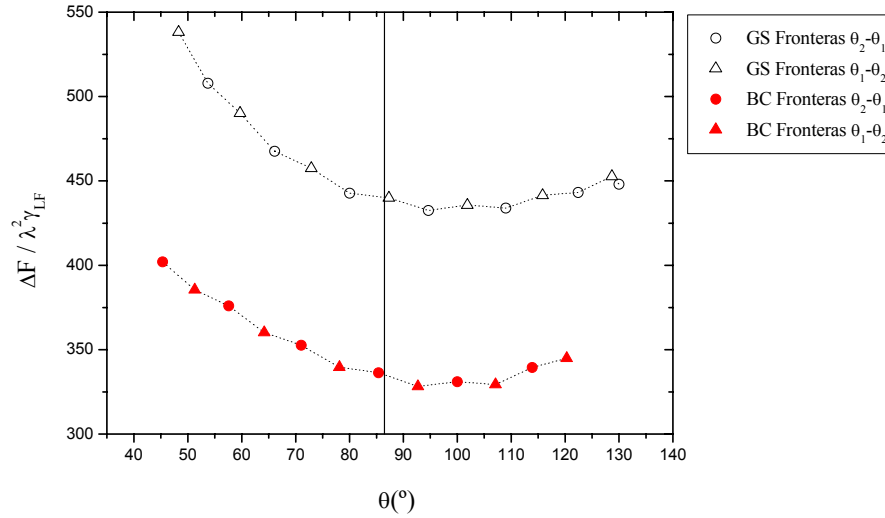


Figura 3.23 Energía libre adimensional en función del ángulo de contacto para un volumen relativo: $\tilde{V}=10$ de GS (símbolos abiertos) y para el mismo volumen de BC (símbolos cerrados) en cada una de las posibles configuraciones permitidas por la ecuación de Young. El espesor relativo del parche de mayor ángulo intrínseco es: $\tilde{\omega}=0.5$. Los ángulos de contacto intrínsecos de la superficie son: $\theta_1=130^\circ$ y $\theta_2=40^\circ$. La línea vertical indica el ángulo de Cassie para esta superficie.

B. Energía libre de GS y BC sobre superficie rugosa y homogénea

En primer lugar, basándonos nuevamente en la ecuación local de Young y debido a la ausencia de MAC, podemos deducir fácilmente todas las configuraciones posibles que se pueden encontrar sobre una superficie rugosa y homogénea axial, para un determinado volumen relativo del sistema. En este caso, el ángulo intrínseco es constante en toda la superficie y no corresponde con el observable. La correspondencia tiene lugar entre el ángulo aparente y el geométrico. Teniendo en cuenta esta propiedad, presentamos la relación entre el ángulo geométrico y el radio de contacto adimensional para varios volúmenes relativos del sistema. Por otro lado, en la Figura 3.24, presentamos la relación entre el ángulo aparente y el radio de contacto adimensional que puede observarse sobre nuestra superficie, por imposición de la ecuación local de Young (2.1). Los puntos de corte entre la curva de ángulos geométricos y ángulos aparentes, corresponden con la configuraciones posibles. A continuación expondremos la forma de evaluar la energía libre en cada una de esas configuraciones.

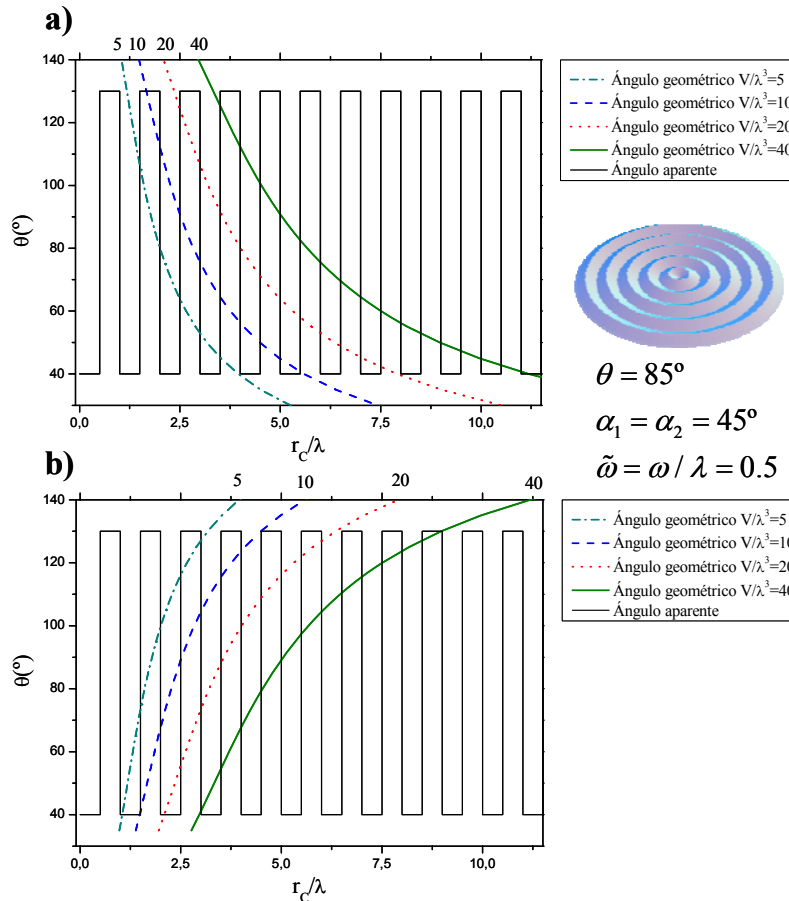


Figura 3.24 Ángulos de contacto geométrico de a) GS y b) BC para diferentes volúmenes relativos \tilde{V} (5, 10, 20, 40) y ángulos aparentes según la ecuación local de Young, en función del radio de contacto adimensional para una superficie rugosa y homogénea con geometría axial en la que: $\theta=85^\circ$ y $\alpha_1=\alpha_2=45^\circ$ y $\tilde{\omega}=0.5$. Los puntos de los que tiene lugar un corte entre el ángulo aparente y el geométrico, corresponden con las configuraciones posibles para cada volumen del sistema..

El exceso de energía libre de una GS o una BC sobre una superficie rugosa y homogénea es debido, igualmente que en el caso anterior, a la aportación de la interfaz LF del sistema, así como a la aportación de las interfaces sólidas (la SL para una GS y la SF para una BC). En el caso anterior, al tener una superficie lisa, el área aparente de la interfaz LF corresponde con el área real. Por lo que, conocido el volumen y el radio de contacto del sistema, podíamos determinar el área de la interfaz LF de manera sencilla a partir de las ecuaciones (A1.1) y (A1.2). En este caso, si la línea descansa sobre un pico, y hacemos el cálculo anterior, estamos cometiendo una sobreestimación del área de la interfaz LF y consecuentemente del exceso de energía de esta interfaz, ya que para el observador la línea descansa sobre la superficie promedio y por tanto estamos considerando más área interfacial que la real. Si por el contrario, estamos en un valle, cometeremos por la misma razón, una subestimación del área LF y

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

consecuentemente de la energía libre del sistema. Es fácil deducir a partir de la Figura 3.12, que la corrección necesaria para el área LF se puede aproximar a:

$$\Delta A_{LF} \approx \pm \pi r_C \omega \tan \alpha_1 \quad (3.16)$$

donde el signo “+” hace referencia a los valles y el signo “-” a los picos para ambos sistemas. De esta forma, puede demostrarse que los picos tanto para GS como para BC, son configuraciones menos energéticas que los valles.

En la estimación del segundo término dado en (3.14), relativo al exceso de energía aportado por el sólido podemos escribir:

$$\begin{cases} GS: F_{SL} - F_{SF} = A_{SL}(\gamma_{SL} - \gamma_{SF}) \\ BC: F_{SF} - F_{SL} = A_{SF}(\gamma_{SL} - \gamma_{SF}) \end{cases}$$

donde A_{SL} es el área de la interfaz SL y A_{SF} es el área de la interfaz SF , que podemos expresarla en función del factor de Wenzel, dada la periodicidad del sistema:

$$F_{SL} - F_{SF} = \pm \pi r_C^2 r_W (\gamma_{SL} - \gamma_{SF})$$

donde el signo “+” se refiere a GS y el signo “-” a BC. Nuevamente, haciendo uso de la ecuación de Young (1.6) podemos expresar en función del ángulo intrínseco y la densidad de energía de la interfaz LF:

$$F_{SL} - F_{SF} = \pm \pi r_C^2 r_W \gamma_{LF} \cos \theta$$

En la Figura 3.25.a, representamos la componente de la energía libre adimensional aportada por la interfaz LF: $F_{LF} / \gamma_{LF} \lambda^2$ y en Figura 3.25.b, la componente aportada por el sólido: $(F_{SL} - F_{SF}) / \gamma_{LF} \lambda^2$ de un volumen relativo ($\tilde{V} = 10$) de GS (representado con símbolos abiertos) y BC (símbolos cerrados), sobre una superficie rugosa y homogénea. El cálculo nuevamente se ha hecho en aquellas posiciones permitidas por la ecuación local de Young que corresponden sobre tal superficie, como vimos en la sección 3.3.1, con picos (círculos) y valles (triángulos). Se aprecia que, a diferencia del caso anterior, es la interfaz LF, la responsable de la aparición de los mínimos locales o metaestados. La superficie empleada, tiene un ángulo de contacto intrínseco $=70^\circ$ y los parámetros topográficos característicos son: $\alpha_1 = \alpha_2 = 30^\circ$, $\tilde{\omega} = 0.5$.

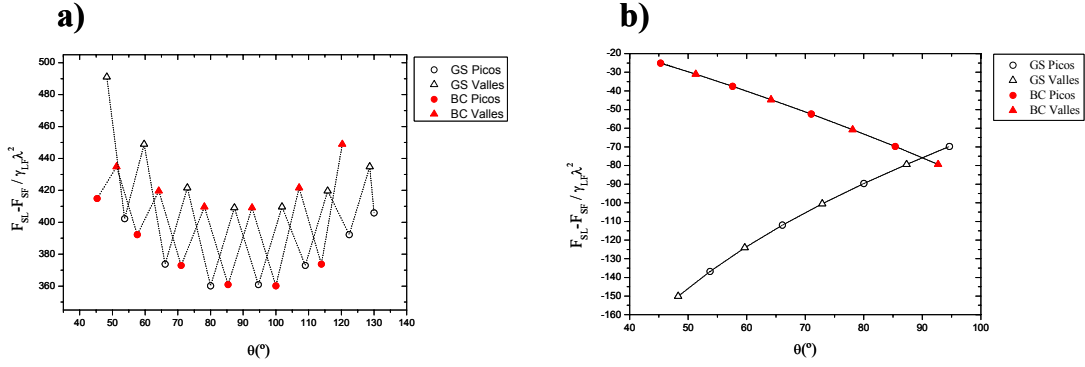


Figura 3.25 Término de energía libre adimensional referente a la interfaz líquido-fluido: \tilde{F}_{LF} (a) y a la interfaz sólida: $\tilde{F}_{SL} - \tilde{F}_{SF}$ (b), en función del ángulo de contacto para cada una de las configuraciones permitidas por la ecuación de Young: picos (círculos) y valles (triángulos), para los dos métodos experimentales empleados: GS (símbolos abiertos) y para BC (símbolos rellenos), sobre una superficie rugosa y homogénea. En el cálculo, se ha empleado un volumen relativo $\tilde{V}=10$. La superficie tiene un ángulo de contacto intrínseco $\theta=70^\circ$ y los parámetros topográficos característicos son: $\alpha_1=\alpha_2=30^\circ$, $\tilde{\omega}=0.5$.

Por lo que el exceso de energía libre dado por (3.15) puede escribirse para una superficie rugosa y homogénea de la forma:

$$\Delta F = A_{LF}^* \gamma_{LF} \pm \pi r_C^2 r_W \gamma_{LF} \cos \theta$$

donde el signo “+” hace referencia a GS y el signo “-” a BC y el término A_{LF}^* corresponde al área del casquete esférico obtenida para el volumen, radio y ángulo de contacto según (A1.1) con la correspondiente corrección para el caso de picos o valles dada por (3.16).

Con objeto de emplear magnitudes adimensionales, definimos el exceso de energía libre adimensional del sistema:

$$\Delta \tilde{F} = \frac{\Delta F}{\lambda^2 \gamma_{LF}} = \frac{1}{\lambda^2} (A_{LF}^* \pm \pi r_C^2 r_W \cos \theta) \quad (3.17)$$

En la Figura 3.26, representamos la energía libre adimensional del sistema dada en (3.17), sobre la superficie empleada anteriormente, usando el mismo volumen de GS (símbolos abiertos) y BC (símbolos cerrados). Se evalúa dicha energía en cada una de las posiciones permitidas por la ecuación de Young: picos (círculos) y valles (triángulos). A diferencia del caso anterior, se observa que tanto para GS como BC, los picos son configuraciones correspondientes a mínimos locales de energía y los valles a configuraciones de máximos locales de energía.

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

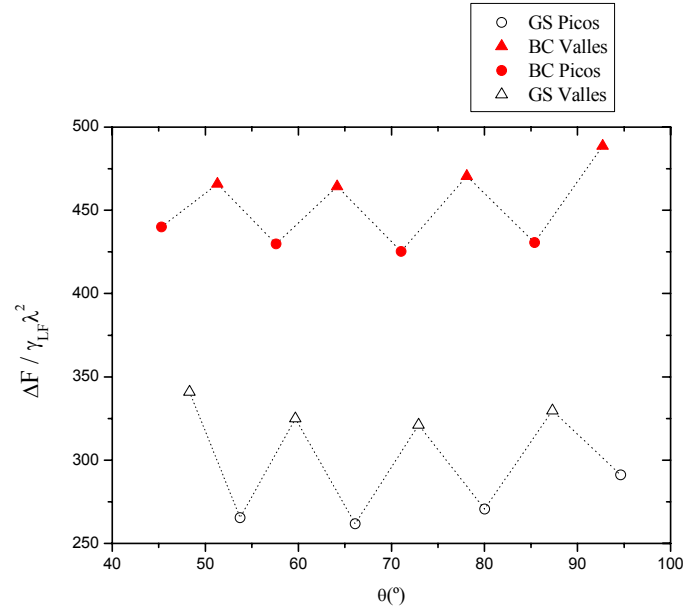


Figura 3.26 Energía libre adimensional en función del ángulo de contacto para un volumen relativo $\tilde{V}=10$: de GS (símbolos abiertos) y para el mismo volumen de BC (símbolos cerrados) en cada una de las posibles configuraciones permitidas por la ecuación de Young: Picos (círculos) y valles (triángulos). La superficie tiene un ángulo de contacto intrínseco $\theta=70^\circ$ y los parámetros topográficos característicos son: $\alpha_1=\alpha_2=30^\circ$, $\tilde{\omega}=0.5$

C. Superficies equivalentes por el método de GS

Como se indicó previamente, vamos a realizar un estudio comparativo entre una superficie lisa y heterogénea y una superficie rugosa y homogénea como las anteriormente descritas, que por el método de la GS son experimentalmente equivalentes. El criterio que seguimos para considerar dos superficies idénticas desde el punto de vista fenomenológico, es que coincidan los valores del radio y del ángulo de contacto para cada volumen de GS de todas las configuraciones permitidas por la ecuación local de Young.

En los apartados anteriores, hemos indicado cuáles de las configuraciones permitidas, corresponden con mínimos o máximos locales de energía, sobre ambas superficies. Para la superficie lisa y heterogénea, en aquellas posiciones donde se tiene un mínimo local de energía con el método de GS, se tiene un máximo local mediante BC y viceversa. Sin embargo, también hemos visto que para ambos sistemas, coinciden las posiciones donde se tienen mínimos o máximos locales de energía. Además, también hemos visto en las secciones 3.2.1 y 3.3.1, que el máximo ángulo y el mínimo ángulo accesible dado por GS y por BC sobre la superficie lisa y heterogénea coinciden entre sí y sin embargo, no coincide para la superficie rugosa y homogénea. Por tanto, no existen dos superficies de

estas características que sean idénticas desde el punto de vista fenomenológico por ambos métodos simultáneamente. En esta sección vamos a indicar las características que una superficie lisa y heterogénea y otra rugosa y homogénea deben tener para ser idénticas por el método de la GS, exclusivamente.

Como vimos, las configuraciones de equilibrio estable para la GS sobre la superficie lisa y heterogénea corresponden con las fronteras $\theta_2-\theta_1$, y sobre la superficie rugosa y homogénea con los picos. Por otro lado, las fronteras $\theta_1-\theta_2$, para la superficie lisa y heterogénea y los valles para la rugosa y homogénea, son las configuraciones de equilibrio inestable. Por tanto, para que ambas superficies sean equivalentes, el primer criterio es que cada una de estas posiciones esté situada a la misma distancia del centro del patrón. Es fácil deducir, que esto se consigue si ambas superficies tienen el mismo valor de λ y ω .

Para que los máximos y mínimos ángulos observables coincidan, debe darse la igualdad:

$$\begin{cases} \theta_1 = \theta + \alpha_1 \\ \theta_2 = \theta - \alpha_2 \end{cases}$$

De esta manera, todas las configuraciones posibles de un volumen determinado de GS sobre ambas superficies, tienen los mismos valores del radio y ángulo de contacto observable.

D. Clasificación de las superficies según sus características de mojado

Podemos hacer una clasificación de las superficies empleadas en este estudio según los valores extremos del intervalo de histéresis. Es decir, del ángulo observable máximo: θ_{ob}^{\max} y el ángulo observable mínimo: θ_{ob}^{\min} para todo volumen del sistema (los ACA y ACR máximo y mínimo, respectivamente para todo volumen). Como ya hemos visto, los valores de ambos ángulos obtenidos mediante los dos métodos experimentales usados, coinciden para una superficie lisa y heterogénea y no coinciden para una superficie rugosa y homogénea. Para facilitar esta clasificación, vamos a observar los valores de los ángulos máximo y mínimo obtenidos por el método de la GS. En la superficie lisa y heterogénea estos valores coinciden con los ángulos intrínsecos de cada uno de los parches constituyentes, por lo que el máximo ángulo accesible es: θ_1 y el mínimo accesible es θ_2 . En la superficie rugosa y homogénea, el ángulo máximo accesible para todo volumen de GS es $\theta + \alpha_1$ y el mínimo, $\theta - \alpha_2$.

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

Definimos una superficie de mojabilidad indefinida como aquella para la que su máximo ángulo accesible es mayor que 90° y su mínimo ángulo accesible es menor que 90° . Superficies hidrófobas como aquellas para las que ambos ángulos son mayores a 90° y superficies hidrófilas para las que ambos ángulos son menores que 90° . Según este criterio, podemos clasificar las superficies que nos conciernen en este estudio atendiendo a sus parámetros característicos según vemos en la Tabla 3.2.

	Mojabilidad indefinida $\theta_{ob}^{max} > 90^\circ, \theta_{ob}^{min} < 90^\circ$	Hidrófila $\theta_{ob}^{max}, \theta_{ob}^{min} < 90^\circ$	Hidrófoba $\theta_{ob}^{max}, \theta_{ob}^{min} > 90^\circ$
Superficie lisa y heterogénea	$\theta_1 > 90^\circ, \theta_2 < 90^\circ$	$\theta_1, \theta_2 < 90^\circ$	$\theta_1, \theta_2 > 90^\circ$
Superficie rugosa y homogénea	$\theta + \alpha_1 > 90^\circ, \theta - \alpha_2 < 90^\circ$	$\theta + \alpha_1, \theta - \alpha_2 < 90^\circ$	$\theta + \alpha_1, \theta - \alpha_2 > 90^\circ$

Tabla 3.2 Clasificación de las superficies empleadas en este estudio, atendiendo a los valores de los ángulos observables máximo y mínimo obtenidos por GS.

Esta clasificación es necesaria porque como veremos, algunas de las conclusiones extraídas en los estudios posteriores dependen del tipo de superficie empleada.

E. Estudio de la incertidumbre ofrecida por los métodos de GS y BC en la estimación de los ángulos de Avance y Retroceso

La incertidumbre en la obtención de los ACA y ACR es parcialmente consecuencia del fenómeno del “stick-slip” que ya indicamos en la sección 3.1, es responsable de la fluctuación de los ángulos observados en experimentos dinámicos (donde el frente se desplaza sobre la superficie). En concreto, esa fluctuación es debida al fenómeno del salto, donde un movimiento brusco de un punto de la línea de contacto se traduce, por imposición geométrica, en un cambio brusco en el ángulo exhibido en dicho punto. El que esa incertidumbre sea diferente según el método experimental usado, es un hecho ya descrito por Marmur [63], quien determinó que en superficies hidrófobas o hidrófilas heterogéneas, la incertidumbre observada por ambos métodos experimentales en la estimación de los ACA o ACR es dispar. Esto es debido a que las formas de las interfaces fluidas de GS y BC sobre estas superficies son muy diferentes.

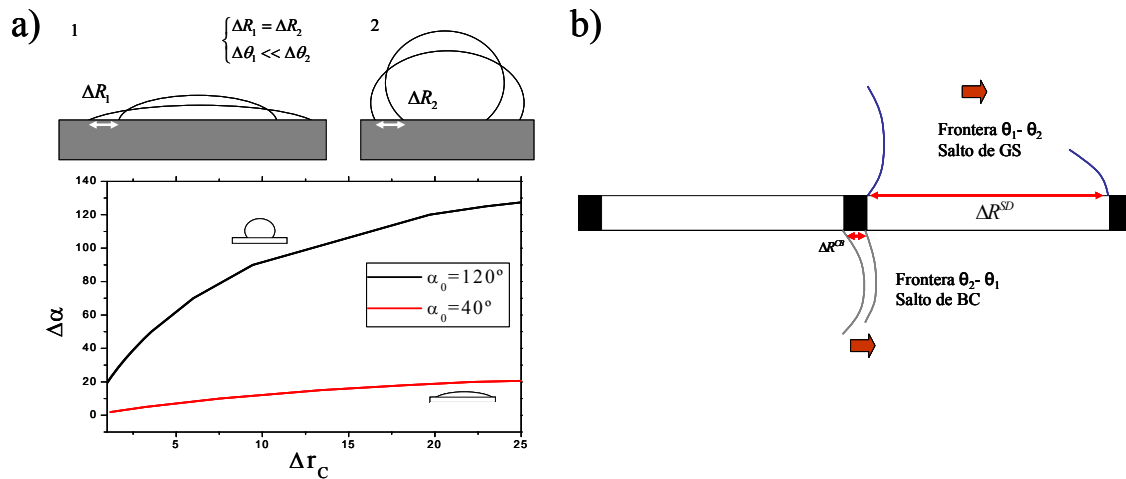


Figura 3.27 Situaciones para las que tiene lugar diferente incertidumbre en la estimación de los ACA y ACR por GS o BC: a) Para un determinado volumen del sistema, un mismo cambio en el radio de contacto (Δr_c) se traduce en un cambio mayor del ángulo de contacto si el menisco es convexo que chato. En la gráfica presentamos la correlación entre la variación en el radio de contacto y la variación en el ángulo experimentado por el casquete de volumen reducido $\tilde{V} = 10$ tras un salto, para un casquete muy convexo ($\alpha_0 = 120^\circ$) y otro chato ($\alpha_0 = 40^\circ$). b) Los saltos que experimenta la GS en una superficie con predominio del parche de menor ángulo intrínseco al avanzar son mayores que los saltos que experimenta una BC al avanzar y viceversa cuando ambos sistemas retroceden sobre la superficie.

Si el menisco es muy convexo, como sucede en una GS sobre superficies hidrófobas o en una BC sobre superficies hidrófilas, el posible desplazamiento de la línea de contacto tras un salto, se traduce en un cambio mayor en el ángulo de contacto exhibido, que el que tendría lugar para un menisco achatado que se desplazara la misma distancia (Figura 3.27.a). Por esta razón, sobre superficies hidrófilas y heterogéneas, la incertidumbre en la estimación del ACR dado por GS es menor que la observada por BC. De la misma forma, sobre superficies hidrófobas heterogéneas, la incertidumbre observada en la estimación del ACA por BC, es menor que por GS. En la gráfica, estudiamos la correlación entre la variación que experimenta el ángulo del casquete α (que corresponde con el ángulo de contacto θ si es una GS y a $\pi - \theta$ si es una BC) con la variación en el radio de contacto Δr_c para un casquete chato con ángulo inicial (antes del salto) de $\alpha_0 = 40^\circ$ y para un casquete convexo de $\alpha_0 = 120^\circ$. Estas conclusiones fueron extraídas sobre superficies lisas y heterogéneas con la misma concentración de parches de diferente química superficial. Sin embargo, cuando la concentración de los parches químicos es diferente, ésta juega un papel importante en la incertidumbre. Esto es debido a que en superficies lisas y heterogéneas las fronteras donde salta una GS no son las mismas que donde lo hace una BC y viceversa. Por esta razón, como puede verse en

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

Figura 3.27.b, habrá algunas situaciones para las que la GS y la BC pueden mostrar grandes diferencias en dicha incertidumbre. Sobre superficies rugosas y homogéneas, pese a que los saltos experimentados por ambos sistemas tienen lugar en los mismos puntos, puede ser que los frentes de GS y BC salten mucho más al avanzar que al retroceder sobre la superficie. Hay que recordar [33, 63, 109] que dada la dualidad geométrica entre ambos modelos interfaciales, en el avance de una GS se extrae el máximo ángulo accesible o ACA y por el contrario, en el avance de la BC se extrae el mínimo ángulo accesible o ACR. Por lo que no es de extrañar que pueda observarse gran incertidumbre en la estimación de alguno de los ACA o ACR por algún método experimental y no observarse mediante el otro.

En esta sección, vamos a analizar la incertidumbre observada sobre la superficie lisa y heterogénea y la superficie rugosa y homogénea equivalente por cada método experimental. Para ello, vamos a analizar la fluctuación (“stick-slip”) que se observa en la estimación de cada ángulo de contacto en intervalos de volumen de magnitud comparable con el tamaño de defectos ($0 \leq \tilde{V}^{1/3} \leq 20$).

Vamos a estudiar cada uno de los tipos de superficie reflejados en la clasificación expuesta en la Tabla 3.2, tomando también como parámetro de observación el valor de $\tilde{\omega}$.

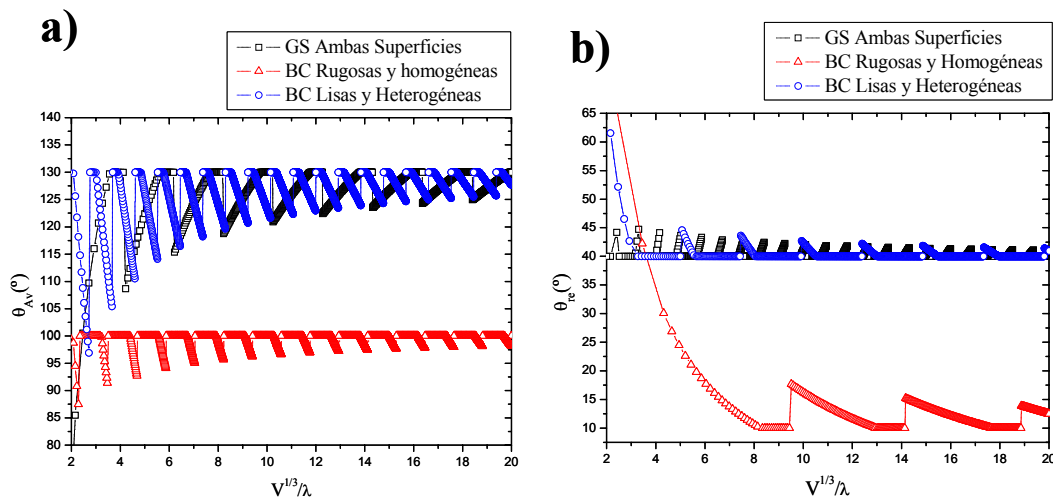


Figura 3.28 Ángulos de avance (a) y retroceso (b) en función del volumen reducido para una superficie lisa y heterogénea de ángulos $\theta_1=130^\circ$, $\theta_2=40^\circ$ y $\tilde{\omega}=0.25$ y su equivalente rugosa y homogénea mediante el método de la GS: $\alpha_1=60^\circ$, $\alpha_2=30^\circ$ y ángulo intrínseco $\theta=70^\circ$. Los resultados por el método de GS son idénticos para ambas superficies (cuadrados negros). Los resultados según el método de la BC sobre la superficie lisa y heterogénea (círculos azules) son diferentes a los ofrecidos mediante dicho método sobre la superficie rugosa y homogénea (triángulos rojos)

Capítulo 3: Histéresis del ángulo de contacto

En la Figura 3.28, presentamos los resultados del ACA (a) y del ACR (b) obtenidos para una determinada superficie lisa y heterogénea de simetría axial, donde: $\theta_1=130^\circ$, $\theta_2=40^\circ$, $\tilde{\omega} = 0.25$. La superficie rugosa y homogénea equivalente por el método de GS: tiene como parámetros: $\theta=70^\circ$, $\alpha_1=60^\circ$, $\alpha_2=30^\circ$. Sobre los resultados ofrecidos por cada método, vamos a estimar cualitativamente la incertidumbre ofrecida. Un estimador de la misma, puede ser la diferencia entre la envolvente superior y la envolvente inferior para $\tilde{V}^{1/3} = 20$. Para el caso presentado en la Figura 3.28, los resultados para la incertidumbre según el criterio anterior vienen dados en la Tabla 3.3. Estos valores, nos sirven para describir cualitativamente las diferentes incertidumbres observadas. Podemos observar que sobre la superficie lisa y heterogénea, la incertidumbre en la estimación del ACR es menor que la observada en el ACA por ambos métodos experimentales. Sin embargo, sobre una superficie rugosa y homogénea, pese a no coincidir los valores mediante ambos métodos, podemos afirmar que la incertidumbre observada en la estimación del ACR es menor por BC que por GS. Por el contrario, la incertidumbre en la estimación del ACA es menor por GS que por BC.

		Lisa- Heterogénea	Rugosa- Homogénea
ACA(°)	GS	4,53	4,53
	BC	3,91	1,7
ACR(°)	GS	1.01	1.01
	BC	1,41	3,89

Tabla 3.3 Incertidumbre ofrecida por cada método en la estimación de los ángulos de avance (ACA) y retroceso (ACR) sobre una superficie lisa y heterogénea de parámetros: $\theta_1=130^\circ$, $\theta_2=40^\circ$, $\omega/\lambda=0.25$ y la superficie rugosa y homogénea equivalente por el método de GS de parámetros: $\alpha_1=60^\circ$, $\alpha_2=30^\circ$, $\theta=70^\circ$. Se observa que sobre la superficie lisa y heterogénea la incertidumbre en la estimación del ACR es menor por ambos métodos que la del ACA y en la superficie rugosa y homogénea la incertidumbre en la estimación del ACA es menor por el método de la BC y en la estimación del ACR, la incertidumbre es menor por el método de la GS.

Repetimos este estudio cualitativo para cada uno de los tipos de superficies descritas en la Tabla 3.2 con idea de identificar qué ángulo ofrece menos incertidumbre por cada método experimental. En la Tabla 3.4 presentamos las conclusiones extraídas tras diversos estudios en los que comparamos la incertidumbre obtenida en los ACA y ACR mediante GS o BC y sobre cada tipo de superficie. Para el caso de una superficie de mojabilidad indefinida distinguimos entre aquellas con histéresis alta e histéresis baja, según la mayor o menor diferencia entre los ACA y ACR. Presentamos el ángulo y el método que menos incertidumbre ofrece según el caso, sobre una superficie lisa y heterogénea con simetría axial.

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

Puede verse que en aquellas situaciones donde el parche de menor ángulo intrínseco predomina ($\tilde{\omega} < 0.5$) la incertidumbre observada en la estimación del ACR es menor que la observada en la del ACA por ambos métodos, independientemente del tipo de la superficie observada. Por otro lado, si el parche de mayor ángulo es el dominante, la incertidumbre observada en la estimación del ACA es menor que la del ACR, por ambos métodos. Si los dos parches están igualmente proporcionados es cuando juega un papel importante la convexidad del menisco tal y como se visualiza en la Tabla 3.4 y es donde se extraen entre otras, las mismas conclusiones del estudio de Marmur [63].

	M. Indefinida HISTERESIS ALTA	M. Indefinida HISTERESIS BAJA	SUPERFICIE HIDRÓFILA	SUPERFICIE HIDRÓFOBA
Patrón $\tilde{\omega} < 0.5$	ACR Ambos métodos	ACR Ambos métodos	ACR Ambos métodos	ACR Ambos métodos
Patrón $\tilde{\omega} = 0.5$	ACR: GS ACA: BC	Ambos ángulos Ambos métodos	ACR:GS	ACA:BC
Patrón $\tilde{\omega} > 0.5$	ACA Ambos métodos	ACA Ambos métodos	ACA Ambos métodos	ACA Ambos métodos

Tabla 3.4 Ángulo de contacto y método con los que se observa menos incertidumbre sobre una superficie lisa y heterogénea axial. En los recuadros sombreados presentamos las conclusiones a las que ya llegó Marmur

A continuación, en la Tabla 3.5, presentamos las conclusiones extraídas para las superficies rugosas y homogéneas según las propiedades de mojado expuestas en la Tabla 3.2. En este caso, ya es sabido que los ángulos de Avance y Retroceso observados mediante ambos métodos no coinciden entre sí, por lo que no podemos emplear de manera alternativa uno u otro método para obtener los ACA y ACR sobre una misma superficie. Sin embargo, es cierto que podemos encontrar una diferente incertidumbre en la estimación de los dos ángulos, mediante ambos métodos. Se observa que para todas las superficies en las que $\tilde{\omega} < 0.5$ ($\alpha_1 > \alpha_2$), hay una menor incertidumbre en la estimación del ACA por el método de BC que por el de la GS y por el contrario, la

incertidumbre en la estimación del ACR por el método de GS es menor que por el de la BC.

	M. Indefinida HISTERESIS ALTA	M. Indefinida HISTERESIS BAJA	SUPERFICIE HIDRÓFILA	SUPERFICIE HIDRÓFOBA
Patrón $\tilde{\omega} < 0.5$	ACA: BC ACR: GS	ACA: BC ACR: GS	ACA: BC ACR: GS	ACA: BC ACR: GS
Patrón $\tilde{\omega} = 0.5$	ACR:GS ACA:BC	Ambos métodos	ACR:GS	ACA:BC
Patrón $\tilde{\omega} > 0.5$	ACA:GS ACR: BC	ACA:GS ACR: BC	ACA:GS ACR: BC	ACA:GS ACR: BC

Tabla 3.5 Ángulo de contacto para el que se observa menos incertidumbre por alguno de los métodos experimentales (GS o BC) sobre superficies rugosas y homogéneas axiales. En los recuadros sombreados reflejamos que las conclusiones a las que llegó Marmur para superficies lisas y heterogéneas son también aplicables a las superficies rugosas y homogéneas equivalentes.

La situación contraria a la anterior tiene lugar sobre superficies en las que $\tilde{\omega} > 0.5$ ($\alpha_1 < \alpha_2$) Sin embargo con superficies en las que $\tilde{\omega} = 0.5$ (las pendientes máximas ascendentes y descendentes coinciden) es cuando juega el papel determinante la forma del menisco, obteniéndose las mismas conclusiones que se obtenían en las superficies equivalentes lisas y heterogéneas.

3.4.2 Estudio experimental: Histéresis ofrecida por los métodos de gota sésil y burbuja cautiva sobre superficies poliméricas lisas

En este estudio se pretende comparar los resultados obtenidos mediante los métodos de GS y BC de los ACA y ACR sobre diferentes superficies poliméricas lisas (PS, PET, PMMA, PC, UPVC, PTFE) empleando varios líquidos de diferente tamaño molecular, viscosidad, polaridad y de baja volatibilidad (Agua, Etilenglicol y Formamida). El objetivo de este trabajo es ilustrar de forma generalizada, que los resultados de ACA y ACR son dependientes del método experimental, así como los resultados de las medias definidas en (2.8) y (2.9) obtenidas por cada método.

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

Materiales y métodos

Las superficies poliméricas lisas se adquirieron en “*Goodfellow*” en forma de planchas de 2 mm de espesor. Todos los sustratos, a excepción del PMMA, se limpiaron usando jabón con abundante agua y posteriormente sonicadas en un baño e introducidas dentro de un recipiente con etanol y agua *Milli-Q* durante 5 min con cada líquido. Previamente, taladramos las superficies para realizar los experimentos de inyección/succión según especificamos en el Apéndice 2. El PMMA recibió el mismo tratamiento de limpieza, sustituyendo el etanol por hexano como disolvente orgánico. Posteriormente a su tratamiento de limpieza, las superficies se secaron a temperatura ambiente.

El Etilenglicol y la Formamida se adquirieron en *Scharlau Chemie S.A.*[®] y se empelaron tal y como el proveedor la suministra. El agua empleada en los experimentos fue agua desmineralizada *Milli-Q* y a temperatura ambiente.

La rugosidad de cada una de las superficies empleadas fue analizada mediante perfilometría confocal de luz blanca con el dispositivo comercial *Sensofar PLμ*[®]. Se tomaron las mismas áreas de escaneo en todas la superficies $196,7 \times 196,7 \mu\text{m}^2$ a 50 aumentos. Evaluamos la rugosidad aritmética R_a y el factor de Wenzel r_w de cada una de las superficies.

Las medidas del ángulo de contacto, dada la lisura y homogeneidad química de las superficies, se realizaron mediante la técnica ADSA-P puesto que en todos los experimentos, se mantuvo la forma axisimétrica de las GS y BC. Sobre todas las superficies empleadas, se realizaron experimentos de inyección-succión (inyector *Hamilton 500*) y se extrajeron los valores del ángulo de contacto de Avance y Retroceso. El experimento consistió en la inyección de un volumen de $200 \mu\text{l}$ de líquido o aire, según si el experimento se realizó con GS o BC, a un ritmo de $2 \mu\text{l/s}$ y la captura de una imagen por segundo. Posteriormente, se dejó el sistema relajando durante 5 s y seguidamente, tuvo lugar el proceso de succión de la misma cantidad de líquido o aire que en el proceso anterior, capturando imágenes cada segundo. Sobre cada imagen se extrajeron los perfiles y se analizaron mediante ADSA-P. Realizamos un total de 6 experimentos por cada superficie y método. Los ángulos de Avance y Retroceso se toman promediando los valores en cada uno de los intervalos expuestos en el Apéndice 2.

Resultados

En la Tabla 3.6 recopilamos los resultados de los parámetros topográficos que nos indican la lisura de las superficies, obtenidos mediante perfilometría confocal de luz blanca.

Superficies	Rugosidad Aritmética Ra (µm)	Rugosidad cuadrática media Rq (µm)	Factor Wenzel r _w
PS	0.0112	0.0176	1.0004
PET	0.0123	0.0175	1.0001
PMMA	0.0335	0.0408	1.0013
PC	0.0142	0.0185	1.0002
UPVC	0.0128	0.0176	1.0002
PTFE	1.2080	1.5579	1.0537

Tabla 3.6 Rugosidad Aritmética (*Ra*), Rugosidad cuadrática media (*Rq*) y Factor de Wenzel (*r_w*) obtenidos sobre cada una de las superficies empleadas mediante perfilometría confocal de luz blanca

En la Figura 3.29, presentamos dos experimentos típicos realizados sobre una superficie de PMMA con agua, en los que evaluamos el valor del Ángulo de contacto frente al Radio de Contacto de una GS y una BC en un experimento de inyección-succión de agua y de aire, respectivamente. Esta gráfica es semejante a la presentada en la Figura A2.5.b. Aquellos intervalos donde se observa un plató en el ángulo de contacto, serán los escogidos para identificar los intervalos de histéresis. Se observa en la gráfica que los resultados no coinciden entre sí. En concreto, para el experimento mostrado, se ha obtenido:

$$\begin{cases} \theta_{Av}^{GS} = (75.6 \pm 0.8)^\circ, \theta_{Av}^{BC} = (80.6 \pm 1.3)^\circ \\ \theta_{Re}^{GS} = (52.7 \pm 0.9)^\circ, \theta_{Re}^{BC} = (61.7 \pm 1.5)^\circ \end{cases}$$

De donde se extrae que la histéresis (2.4) obtenida por cada método experimental es:

$$\begin{cases} H_{GS} = (23 \pm 2)^\circ \\ H_{BC} = (19 \pm 3)^\circ \end{cases}$$

Se realizarán un total de 6 experimentos como el anterior por cada método experimental, por cada superficie y líquido empleados, determinándose los ángulos de Avance y Retroceso. En la Tabla 3.7 presentamos los resultados tras el promedio de esos 6 experimentos. Se resaltan en rojo aquellos casos en los que, considerando la incertidumbre experimental, hay un buen acuerdo entre los dos métodos en la estimación de alguno de los valores extremos del intervalo de histéresis.

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

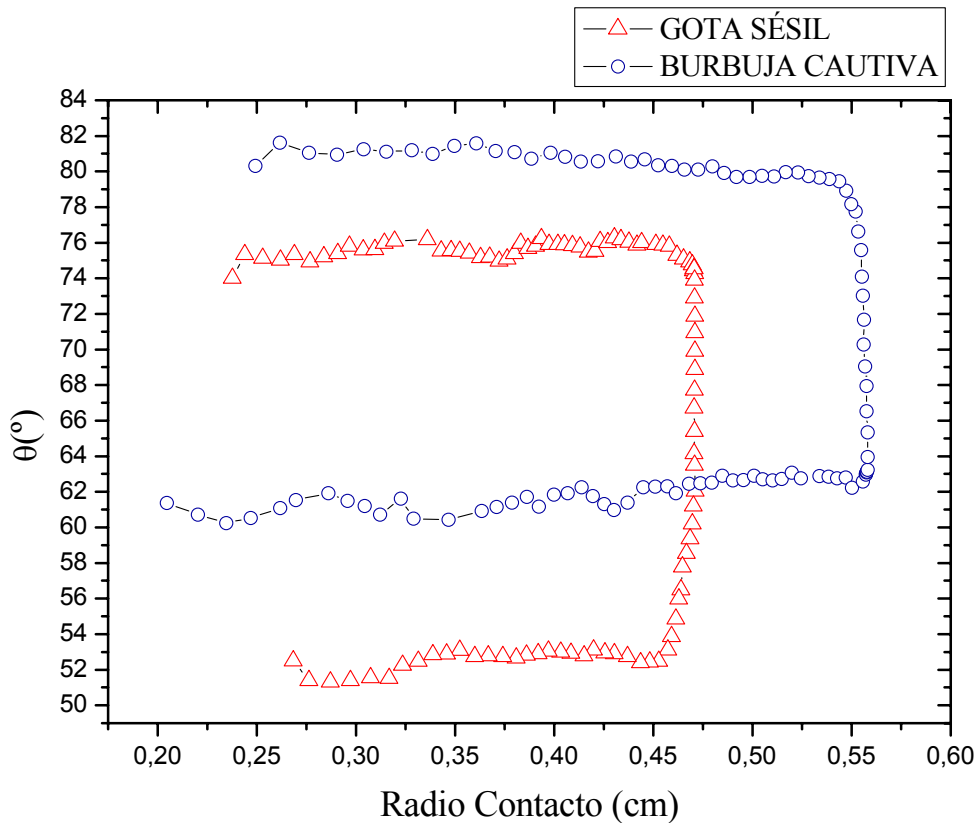


Figura 3.29 Ángulo de contacto frente a Radio de contacto de una GS (triángulos rojos) y una BC (círculos azules) en un experimento de inyección-succión de 200 μl de agua aire sobre un sustrato de PMMA. Las flechas indican el sentido en el que crece o decrece el radio de contacto. Los intervalos en los que el radio aumenta o disminuye, manteniéndose el ángulo constante, serán los escogidos para promediar los ACA y ACR.

Se observa que para el caso del Agua no existe acuerdo entre ambos métodos sobre ningún sustrato y sin embargo, para la Formamida observamos acuerdo en la mayoría de los casos. Esto nos sugiere que la posible simetría/asimetría en la curva de energía libre (según comentamos en la sección 3.4.1) exhibida por una superficie, no es una propiedad intrínseca de la superficie sino que depende del líquido que intente mojarla.

Tuvimos problemas en la estimación de los ACR mediante GS sobre algunos sustratos con determinados líquidos, en aquellos casos donde se observó un ángulo inferior a 20° (UPVC-Etilenglicol, PET-Formamida), ya que el método de detección del software empleado suele fallar en estas condiciones. Para estos casos, detectamos el contorno mediante un Software libre (*TpsDig*[®]) y procedimos a la determinación del ACR mediante el ajuste del contorno a un círculo. En otros casos, como en el PET con

Capítulo 3: Histéresis del ángulo de contacto

Etilenglicol, no se observó retroceso de GS en la superficie, de manera que se tomo el valor de dicho ángulo igual a 0°.

	Agua				Etilenglicol				Formamida			
	GS		BC		GS		BC		GS		BC	
	ACA(°)	ACR(°)	ACA(°)	ACR(°)	ACA(°)	ACR(°)	ACA(°)	ACR(°)	ACA(°)	ACR(°)	ACA(°)	ACR(°)
PS	95±1	78±1	103±2	84±1	60±6	26±6	67±3	40±3	69±2	37±3	66±4	23±4
PET	89±1	54±1	94±2	65±2	51±2	0	74±2	18±4	59±2	7±2	71±1	31±2
PMMA	75±1	52±1	82±1	63±1	76±3	34±5	85±2	47±2	86±4	49±2	84±1	53±2
PC	90±1	63±2	102±1	80±1	64±3	34±6	79±3	48±4	72±2	52±2	75±1	46±2
UPVC	90±2	58±2	95±2	73±3	60±3	13±2	71±1	39±2	68±3	38±2	75±2	40±4
PTFE	129±3	96±3	114±2	89±2	103±4	70±5	106±5	52±4	109±3	63±3	109±1	57±4

Tabla 3.7 Ángulos de Avance (ACA) y Retroceso (ACR) mediante los métodos de gota sésil (GS) y burbuja cautiva (BC) obtenidos sobre cada uno de los sustratos poliméricos empleados (PS, PET, PMMA, PC, UPVC, PTFE) con tres diferentes líquidos (Agua, Etilenglicol, Formamida). En rojo, presentamos aquellos resultados para los que hay acuerdo, considerando el margen de error experimental, entre los métodos de GS y BC.

Basándonos en los resultados previamente obtenidos, presentamos en la Tabla 3.8 el valor de la histéresis según (2.4) por cada método experimental. Resaltamos en rojo aquellos casos en los que, considerando la incertidumbre experimental, hay un buen acuerdo entre los dos métodos. En este caso, podemos ver que en la estimación de la histéresis por ambos métodos, generalmente hay un mejor acuerdo que en la estimación de los ACA y ACR.

Este último resultado coincide con el obtenido para el modelo teórico presentado en la sección 3.3.1 (3.5), donde veíamos que pese a no coincidir los valores extremos del intervalo de histéresis, la diferencia entre esos valores es invariante del método.

Este acuerdo nos lleva a comparar los valores obtenidos de la media de los ACA y ACR mediante ambos métodos, al considerarse un estimador del ángulo de equilibrio. Por otro lado, también comparamos dichos valores con los obtenidos mediante las medias cruzadas que definimos en (3.10). En la

Tabla 3.9, presentamos los resultados de la media aritmética obtenida mediante el método de GS (Media-GS), la obtenida mediante el método de BC (Media-BC), la media aritmética cruzada entre el ACA con GS y el ACR obtenido con BC (MC-1) y finalmente, la media entre el ángulo de Avance obtenido con BC y el de Retroceso con

3.4. Comparación de los métodos de GS y BC

GS (MC-2) Podemos observar que de forma generalizada, no coinciden los resultados de los valores de Media-GS y Media-BC sobre ninguna superficie y sin embargo, sí hay una buena correspondencia entre los dos valores de las medias cruzadas (MC-1 y MC.2). Estas conclusiones son semejantes a las extraídas para el estudio teórico sobre una superficie patronada presentado en la sección 3.3.1.

	Agua		Etilenglicol		Formamida	
	H-GS(°)	H-BC(°)	H-GS(°)	H-BC(°)	H-GS(°)	H-BC(°)
PS	17±2	18±2	34±10	27±6	32±5	43±8
PET	35±2	29±2	51±2	56±6	52±4	40±3
PMMA	23±3	19±2	42±8	38±4	37±6	31±3
PC	27±3	22±2	30±9	31±7	20±4	29±3
UPVC	31±3	23±4	47±5	32±3	30±5	35±6
PTFE	33±6	25±4	33±9	54±9	46±6	52±5

Tabla 3.8 Intervalo de histéresis obtenida mediante gota sésil (H-GS) y mediante burbuja cautiva (H-BC) sobre cada uno de los polímeros y líquidos empleados. En rojo, resaltamos los casos en los que hay acuerdo entre ambos métodos experimentales.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede afirmar que es bastante común encontrar superficies que presenten diferente oposición al desplazamiento del frente en una dirección o en otra. Es decir, existe una anisotropía topográfica, responsable de esa incongruencia entre los valores de los ángulos de Avance y Retroceso obtenidos por los métodos de GS y BC, así como en el promedio de dichos ángulos obtenidos por cada método experimental. Sin embargo, también hemos observado indicios de que la oposición que el frente de una GS encuentra por parte de la superficie en su desplazamiento en una determinada dirección, es semejante la que exhibe una BC desplazándose en la misma dirección, tal y como sucedía en el sencillo modelo teórico que analizamos en la sección 3.3.1. Esta es la razón por la que las medias cruzadas coinciden de forma generalizada. Lo que sí hemos podido observar, es que la histéresis no es una propiedad intrínseca a la superficie, sino que depende del líquido. Esta conclusión no la obtuvimos en nuestro estudio teórico, donde justificábamos la histéresis exclusivamente por las propiedades topográficas de la superficie (3.5). Sin embargo también coincidimos en que sobre cada superficie y líquido, obtenemos el

Capítulo 3: Histéresis del ángulo de contacto

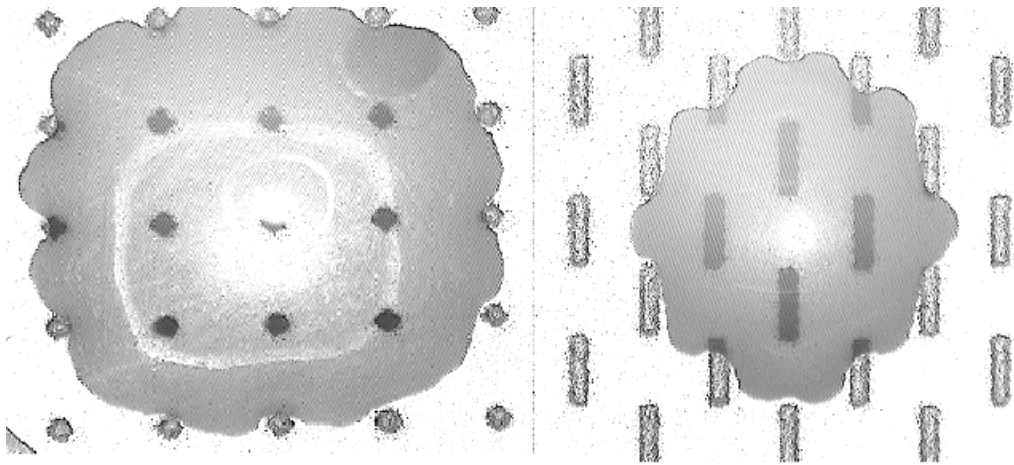
mismo valor de esa histéresis por ambos métodos, lo que nos indica que, en analogía con dicho estudio teórico, los valores de α_1 y α_2 son una propiedad intrínseca del sistema de mojado y no del método experimental.

	Agua				Etilenglicol				Formamida			
	Media-GS	Media-BC	MC 1	MC 2	Media-GS	Media-BC	MC 1	MC 2	Media-GS	Media-BC	MC 1	MC 2
PS	86±1	93±3	89±1	90±1	43±5	54±3	50±4	47±4	53±3	44±4	46±3	51±4
PET	71±2	80±2	77±2	74±2	26±1	46±3	35±3	37±1	33±2	51±2	45±2	39±2
PMMA	63±1	72±1	69±1	67±1	55±4	66±2	61±3	60±3	68±3	69±2	69±3	67±2
PC	76±2	91±1	85±1	82±2	49±5	63±3	56±3	56±5	62±2	61±2	59±2	63±2
UPVC	72±2	82±2	81±2	77±2	36±3	55±2	50±3	42±2	53±3	58±3	54±4	56±2
PTFE	112±3	101±2	110±3	105±3	87±5	79±5	78±5	88±5	86±3	83±3	86±4	83±3

Tabla 3.9 Media obtenida, sobre todas las superficies empleadas entre los ACA y ACR mediante el método de GS, el método de BC y las medias cruzadas. MC-1 corresponde con la media aritmética entre el ACA con GS y el ACR con BC. MC-2, corresponde con la media aritmética entre el ACA con BC y el ACR con GS.

CAPÍTULO

4



Multiplicidad del ángulo de contacto

4. Multiplicidad del ángulo de contacto

En este capítulo vamos a estudiar el fenómeno de la MAC sobre superficies patronadas. Vamos a realizar un estudio teórico donde indicaremos los parámetros que afectan a la corrugación de la línea de contacto, así como los parámetros que afectan al ángulo observable local en aquellas situaciones donde se tiene MAC y no hay HAC.

4.1 Estudio teórico: Modelado de la corrugación de la línea de tres fases en un substrato patronado a bandas

En este estudio vamos a modelar un puente líquido de longitud infinita confinado entre dos superficies patronadas a bandas, de forma que la línea de contacto es, en promedio, perpendicular a dichas bandas. De esta manera, se puede estudiar la corrugación de la línea de tres fases en ausencia de HAC [110]. Como hicimos en capítulos anteriores con la HAC, vamos a estudiar el efecto que tiene el tamaño relativo del sistema y los defectos químicos de la superficie sobre la MAC. Para modelar la forma de la interfaz, hemos empleado y comparado dos métodos numéricos: el primero, un modelo de interfaz difusa (*Lattice-Boltzmann*) [111-113] y el segundo, un modelo de interfaz abrupta (*Surface-Evolver*) [114-116]. Observaremos que el espesor de la interfaz juega un papel importante en este fenómeno, análogo al de la tensión de línea.

4.1.1 Métodos

A. Geometría del problema

Para este estudio, empleamos un puente líquido de longitud infinita confinado entre dos paredes idénticas patronadas a bandas, de manera que la envolvente de la línea de contacto es perpendicular a dichas bandas (Figura 4.1). Ambas paredes son planos lisos perpendiculares al eje z y situados en $z=1$ y $z=H+1^2$, de manera que la distancia entre ellos es H . Las paredes son infinitas a lo largo del eje y . Las bandas de diferente química superficial son de anchura $\lambda/2$, siendo las fronteras entre ellas paralelas el eje x .

La anchura del puente líquido D se escoge lo suficientemente grande de manera que no existiera interacción entre las dos interfaces líquido-fluido. Para el modelo de interfaz difusa designamos el espesor de la interfaz con la letra: ξ . Nuevamente, ignoramos para

² Las unidades son unidades de red (Lattice-Boltzmann). La conversión a unidades físicas requiere un calibrado numérico.

este estudio los efectos de gravedad. Las interfaces discurren en promedio paralelas al eje y , teniendo lugar una oscilación debido a que el sistema moja más la región con menor ángulo de contacto intrínseco (Figura 4.1.b). Nuestro objetivo en este trabajo es el de estudiar como varía la forma de la interfaz con el espesor ξ , el periodo del patrón λ y el espacio entre platos H .

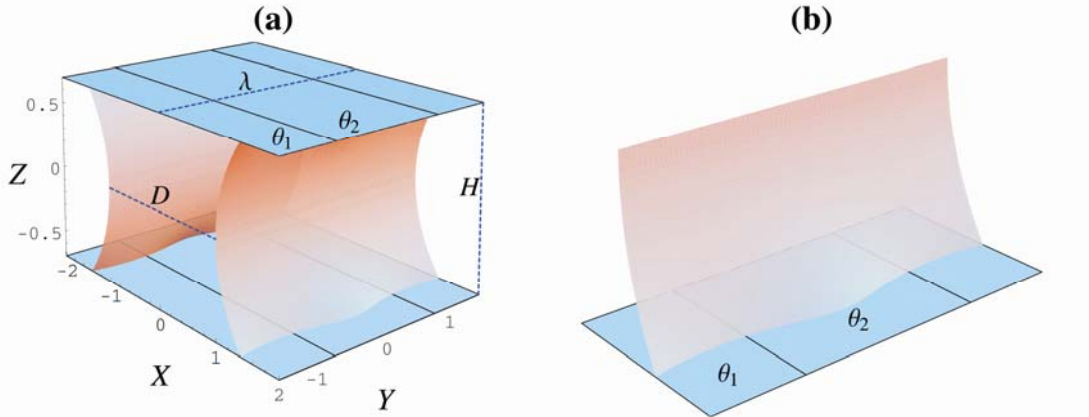


Figura 4.1 a) Puente líquido confinado entre dos paredes a bandas de ángulos intrínsecos $\theta_1=60^\circ$ y $\theta_2=30^\circ$ y b) detalle de la línea de tres fases. El periodo del patrón de heterogeneidad es λ y la separación entre platos H

A continuación resumiremos los métodos numéricos empleados para obtener las formas de las interfaces. Estos métodos son ampliamente empleados en estudios donde se pretende obtener formas de gotas [114, 115, 117, 118].

B. Modelo de interfaz fluida

El primer método numérico empleado es un enfoque mesoscópico donde las propiedades de equilibrio de una gota se modelan con una energía libre continua:

$$\Psi = \int_V \left(\psi_b(n) + \frac{\kappa}{2} (\partial_\alpha n)^2 \right) dV + \int_S \psi_s(n_s) dS \quad (4.1)$$

$\psi_b(n)$ es la energía libre del fluido o “bulk” [112] que se toma igual a:

$$\psi_b(n) = p_c (v_n + 1)^2 (v_n^2 - 2v_n + 3 - 2\beta\tau_w) \quad (4.2)$$

donde $v_n = (n - n_c)/n_c$, $\tau_w = (T_c - T)/T_c$ y n , n_c , T , T_c y p_c son la densidad local, densidad crítica, temperatura crítica y presión crítica del fluido respectivamente. Esta elección de energía libre nos lleva a la coexistencia de dos fases (líquido y vapor) de densidad $n_c(1 \pm n_c(1 \pm \sqrt{\beta\tau_w}))$. El segundo término en la Ec. (4.1) modela la energía libre asociada a cualquiera de las interfaces del sistema. El parámetro κ está relacionado con la tensión

4.1 Multiplicidad del ángulo de contacto de un sustrato patronado a bandas

superficial vía: $\xi = \sqrt{\kappa n_c^2 / 4\beta\tau_\omega p_c}$ [119]. El último sumando en (4.1), describe las interacciones entre el fluido y la superficie sólida. Siguiendo el trabajo de Cahn [120], la densidad de energía superficial se toma como: $\psi_s(n) = -\phi n_s$, donde n_s es el valor de la densidad del fluido en la superficie. La fuerza de interacción, y por tanto el ángulo de contacto intrínseco local, θ , se parametriza con la variable ϕ . En nuestros cálculos, las superficies químicamente heterogéneas se construyen a partir de la asignación de valores de ϕ en todos los puntos de la red sólida [121].

La dinámica de la gota se describe con las ecuaciones de continuidad (4.3) y de Navier-Stokes (4.4):

$$\partial_t n + \partial_\alpha (n u_\alpha) = 0 \quad (4.3)$$

$$\partial_t (n u_\alpha) + \partial_\beta (n u_\alpha u_\beta) = -\partial_\beta P_{\alpha\beta} + \nu \delta_{\alpha\beta} \left[n (\partial_\beta u_\alpha + \partial_\alpha u_\beta + \delta_{\alpha\beta} \partial_\gamma u_\gamma) \right] \quad (4.4)$$

donde u , P y ν son la velocidad, tensor de presión y viscosidad cinemática respectivamente. Las propiedades termodinámicas del sistema aparecen en las ecuaciones de movimiento a través del tensor de presión P ya que el equilibrio mecánico es equivalente a la minimización de la energía libre. Las ecuaciones (4.3) y (4.4) se resuelven mediante el algoritmo de Lattice-Boltzmann descrito con detalle en las referencias [122-124].

La gota de líquido se modela inicialmente como un cubo confinado en la dirección z por dos superficies químicamente patronada y se aplica una condición de frontera periódica en las direcciones x e y . Los parámetros empleados son $\kappa=0.002$, $p_c=1/8$, $n_c=3.5$, $T=0.4$, $T_c=4/7$ y $\nu=0.1$. Para algunos cálculos, se emplearon otros valores específicos que se indicarán a lo largo del texto.

C. Surface Evolver

Surface Evolver es un software de dominio publico, desarrollado por Kenneth Brakke [125], que minimiza la energía libre de un líquido con una geometría impuesta. Las energías interfaciales LF, SL, SF y por tanto los ángulos de contacto, son entradas del modelo. Si Surface Evolver es capaz de encontrar un correcto mínimo (por ejemplo tal y como se usa en [126, 127]) provee de una alternativa útil a los modelos de interfaz difusa, por un lado por la rapidez computacional y por otro, porque la interfaz abrupta como ya hemos indicado en el capítulo 1, representa un límite físicamente aceptable. Al comienzo del cálculo, la gota de líquido se modela como un cubo confinado en la

dirección z por dos paredes con bandas químicas (Figura 4.1). Dada la simetría del problema, las interfaces LF intersectan con los planos xz en aquellas posiciones en las que la línea de contacto descansa en el centro de cada banda. Teniendo en cuenta esto, imponemos la condición de que existen dos paredes neutras desde el punto de vista de mojado (ángulo de contacto 90°), situadas en el centro de cada banda química. Este artificio nos permite simular un puente líquido en la dirección y .

D. Medidas del ángulo de contacto y de la corrugación de la línea.

Una vez que se ha obtenido, por cualquiera de los dos métodos anteriores, la forma de la interfaz, se extraen los perfiles para diferentes valores de y . El ángulo de contacto observable macroscópico se obtiene a partir del ajuste de dicho perfil a un círculo y se miden los ángulos de contacto con el plano sólido en $z=1$. En principio, debería existir una corrección a ese ángulo porque la línea de contacto no es paralela al eje y en todos los puntos. Pero observamos que esa corrección era despreciable. Esta forma de obtener el ángulo de contacto es semejante a la empleada por ciertas técnicas experimentales, como pueda ser ADSA-P (Ver Apéndice 2).

También evaluamos la distorsión de la línea de contacto Δx , definida como la diferencia entre los valores de la coordenada x máxima y mínima de todos los puntos de la línea de contacto. Por simetría, estos puntos tienen lugar en el centro de la banda hidrófila e hidrófoba, respectivamente. Para el caso de la interfaz difusa, la posición de la línea de contacto se toma como aquella para la que la densidad adopta el valor promedio de las densidades de la fase líquida y gaseosa.

4.1.2 Resultados

En este estudio, pretendemos entender cómo la corrugación que experimenta la línea de contacto Δx , depende del espesor de la interfaz ξ , la anchura de las bandas λ y la altura del puente líquido H . Para la presentación de todos los resultados, normalizaremos todas las magnitudes espaciales con el parámetro λ .

Primeramente, estudiaremos la variación de la amplitud de corrugación de la línea de contacto Δx con la distancia entre superficies (H). Hay dos regímenes distintos. Para grandes alturas, la magnitud de la distorsión es independiente de H/λ . Esto ocurre porque la corrugación de la línea decae con la distancia a la superficie una longitud de cicatrización del orden de $\lambda/2\pi$ [14]. Cuando ésta es pequeña comparada con la distancia entre superficies, la interfaz lejos de la superficie no se deforma. Esto puede

4.1 Multiplicidad del ángulo de contacto de un sustrato patronado a bandas

verse en la Figura 4.2.a, en la que se muestran secciones del puente líquido según el eje x correspondientes al centro de la banda hidrófila, al centro de la banda hidrófoba y en la frontera entre bandas para $H/\lambda=200/80$. La Figura 4.2.b es una gráfica parecida a la anterior pero para una separación relativa entre planos de $H/\lambda=16/80$. En estos cálculos se fijó el espesor de la interfaz ($\xi=0.016$).

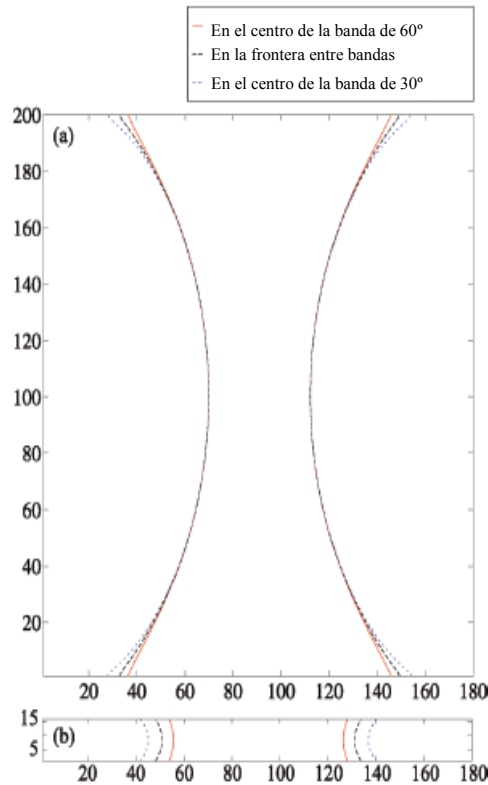


Figura 4.2 Perfil de la interfaz en el plano x - z en el centro de la banda de $\theta=60^\circ$, en el centro de la banda de $\theta=30^\circ$ y en la frontera entre bandas para a) $H/\lambda=200/80$ y para b) $H/\lambda=16/80$ donde $\xi/\lambda=0.016$. H , λ , y ξ son la altura del puente, el periodo del patrón y el espesor de la interfaz, respectivamente.

En esta última gráfica, el decaimiento de la longitud de corrugación a lo largo de z es mayor que H , lo que favorece que la persistencia de la corrugación a cualquier altura.

En la Figura 4.3 se muestran los cálculos del ángulo de contacto observable para diferentes valores de H/λ . Según (a) el modelo de interfaz difusa ($\xi/\lambda=0.016$) y (b) el modelo de interfaz abrupta. Para grandes valores de H/λ el ángulo de contacto observable es independiente de la posición a lo largo del patrón (se mitiga la MAC). De hecho, este valor es consistente con el dado por la ecuación de Cassie (2.6) para este patrón. El ángulo de contacto macroscópico obtenido mediante el modelo de interfaz difusa difiere del ángulo de Cassie (aproximadamente 2°). Esta desviación puede deberse a efectos de tensión de línea y/o incertidumbre en el método de cálculo. Drelich y colaboradores [32] apuntaron que cuando la línea de contacto esta contorneada, hay

una corrección al valor del ángulo de contacto efectivo debido a la tensión de línea (1.13). Estimaciones simples de nuestras simulaciones muestran que la corrección es del orden de 1° . La incertidumbre en el método de Lattice Boltzmann proviene de los errores de discretización en la implementación y medida del ángulo de contacto. Esta incertidumbre es del orden de $2-3^\circ$. Para los datos con Surface Evolver, la incertidumbre proviene de las medidas de ángulo de contacto y es del orden de $1-2^\circ$. Para pequeños valores de H/λ , el ángulo observable tiende al intrínseco de la banda cuando la línea descansa en ella y a un valor intermedio en la frontera, debido a la tensión superficial.

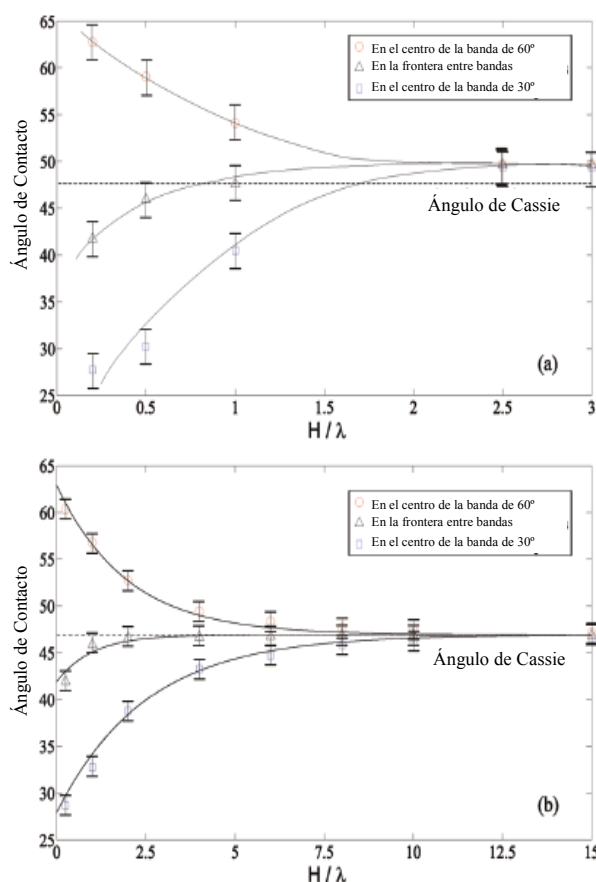


Figura 4.3 Ángulo de contacto observable en el centro de la banda de $\theta=60^\circ$, el centro de la banda de $\theta=30^\circ$ y en la frontera entre bandas en función de la altura reducida del puente líquido mediante el a) modelo de interfaz difusa ($\xi/\lambda=0.016$) y b) Surface Evolver ($\xi/\lambda=0.0$). Las barras de error en la gráfica a) corresponden a 3° y en b) 2° .

En la Figura 4.4 mostramos los resultados cuantitativos que muestran el cambio de régimen del que hablamos previamente. Se presentan los datos para varios valores del espesor reducido de la interfaz ξ/λ . Los resultados para $\xi/\lambda=0$ se obtienen mediante Surface Evolver y el resto mediante simulaciones con Lattice Boltzmann. En todos los casos, observamos una dependencia similar entre la corrugación y la distancia entre superficies. Para valores de la altura reducida mucho mayor que la longitud de

4.1 Multiplicidad del ángulo de contacto de un sustrato patronado a bandas

cicatrización, la deformación adimensional satura. Esto ya lo predice la teoría clásica de la capilaridad, porque la corrugación de la línea de contacto debe ser del orden de la longitud característica del patrón [14, 128]. Conforme H/λ decrece, se observa una disminución suave en $\Delta x/\lambda$ porque la mayor curvatura laplaciana del perfil inhibe la corrugación. Los valores típicos del cociente $\Delta x/\lambda$ obtenidos aquí, son consistentes con los del trabajo previo de Hoorfar y colaboradores [129].

Para valores de $H/\lambda < 1$, la distorsión primero decrece y posteriormente crece bruscamente. Este crecimiento tiene lugar porque la interfaz está en el régimen donde permanece corrugada para todos los valores de z y H porque valores más pequeños reducen el exceso de energía interfacial resultante de la corrugación, pero no de la energía de mojado. En la gráfica de detalle de la Figura 4.4, mostramos los datos obtenidos mediante Surface Evolver cerca de la región donde tiene lugar este cambio de régimen.

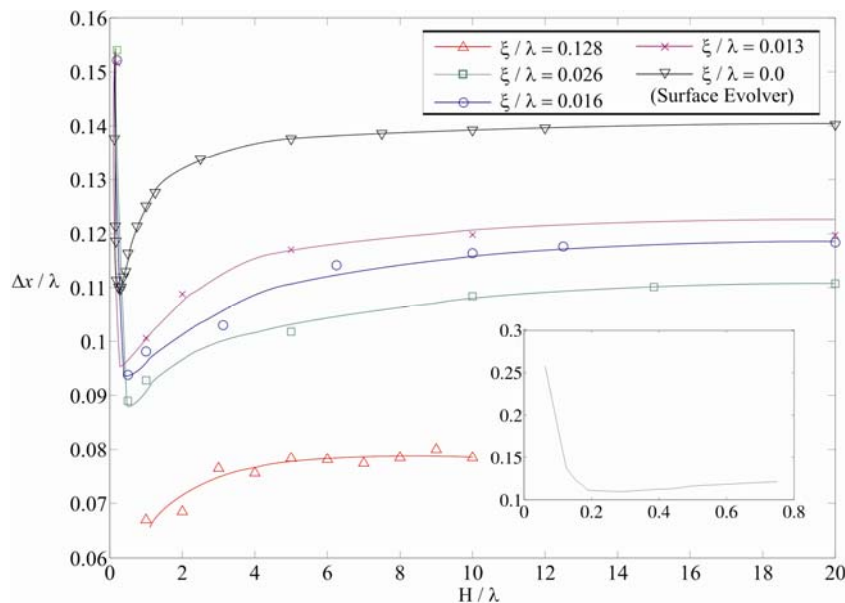


Figura 4.4 Resultados mediante Lattice Boltzmann de la variación de la deformación de la línea de contacto Δx con la altura reducida del puente líquido H/λ , para diferentes valores del espesor de la interfaz ξ/λ . Las líneas son guías orientativas. La gráfica insertada corresponde a los resultados obtenidos mediante Surface Evolver cerca del cambio de régimen ($\xi/\lambda=0$).

Con objeto de explorar la variación de la corrugación con el espesor de la interfaz de manera más exhaustiva, en la Figura 4.5 presentamos los valores de $\Delta x/\lambda$ frente a los valores de ξ/λ para tres valores diferentes de H/λ . Para $H/\lambda=1$ y para $H/\lambda=10$, la distorsión de la línea de contacto decrece suavemente con el espesor de la interfaz de forma similar al efecto de alisamiento de la línea que tiene lugar cuando se incorpora una tensión de línea en la energía libre [127]. Esto nos sugiere que el modelo de Lattice-

Boltmann incorpora una tensión de línea efectiva, que afecta conforme crece el espesor de la interfaz. En la gráfica inserta de la Figura 4.5 representamos $\Delta x/\lambda$ frente a $\zeta/(\lambda\gamma)$, según Surface Evolver, donde ζ y γ son los valores de tensión de línea y tensión superficial líquido-fluido, respectivamente. Los resultados con Surface Evolver muestran que la magnitud $\Delta x/\lambda$ tiene una dependencia con ζ/γ similar a la que tiene ξ mediante el modelo Lattice-Boltzmann. Esta dependencia de $\Delta x/\lambda$ con la tensión de línea, es también consistente con estudios previos de Neumann y colaboradores [31]. Sin embargo, para $H/\lambda = 0.2$ la distorsión crece ligeramente conforme el espesor de la interfaz se hace más grande, indicando que una interfaz difusa favorece las corrugaciones a lo largo de la superficie sólida. Este comportamiento no se reproduce mediante Surface Evolver cuando se toman valores positivos de tensión de línea.

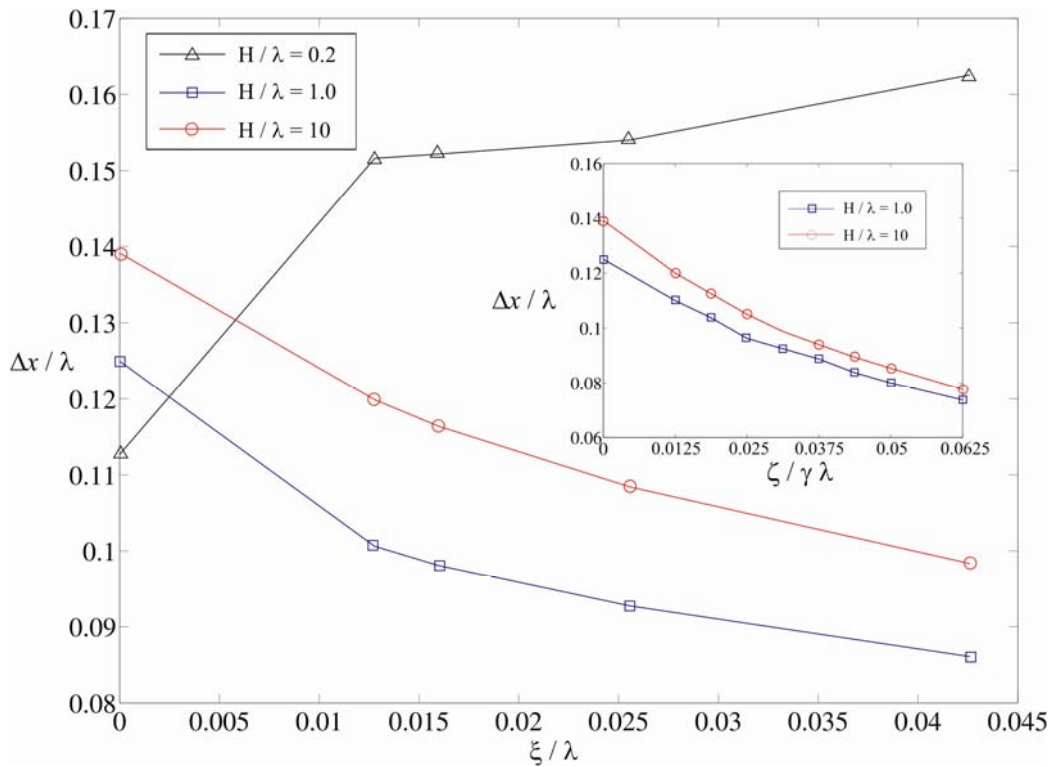


Figura 4.5 Variación de la magnitud de corrugación de la línea de contacto Δx con el espesor de la interfaz del líquido ξ para diferentes valores de la altura del puente líquido H . Todas las longitudes se escalan con el periodo del patrón. La gráfica insertada muestra como la corrugación depende de la magnitud de tensión de línea en Surface Evolver. La tensión de línea se escala con la tensión superficial del líquido y el periodo espacial λ . Se escoge un λ igual a 0.8 y las líneas son guías orientativas.

Summary and conclusions

Summary

Currently, wetting is a hot issue due to the emerging fields of micro-/nanostuctured surfaces, e.g. superhydrophobic surfaces, and microfluidics. Most wetting phenomena involved in practical situations can be studied from a macroscopic level, with Surface Thermodynamics. From a purely macroscopic picture, wettability reflects the *sympathy* between a liquid phase and a solid surface, both immersed in an immiscible fluid and at thermodynamic equilibrium state. Such three-phase systems are defined as wetting systems and they are ubiquitous in our daily lives. The liquid-solid affinity is ruled by the contact angle which is defined as the geometrical angle between the liquid-fluid interface and the solid surface at the point where the three phases meet. The angle is measured from the surface to the liquid side of the interface. A liquid meniscus wets a surface if the contact angle is lower than 90° and it does not wet the surface when the angle is higher than 90° . The value of the contact angle depends on the interfacial specific energies of the three-phase system. The first description of this dependence was made by Thomas Young at the beginning of the 19th Century. This description, which is known as the Young equation, was developed to describe the interaction between a liquid and an *ideal* solid surface. An ideal solid surface is chemically homogeneous, not porous, rigid, perfectly smooth and inert. On such surfaces, liquid drops exhibit the same contact angle around the contact line. The contact angle predicted by the Young equation does not depend on the measuring method, on the previous history of the system and on external fields (such gravity). This contact angle, closely related with the surface chemistry and the liquid surface tension, is known as the Young Contact Angle (*YCA*) or Intrinsic Contact Angle (*ICA*). But this angle is conceptual and so experimentally inaccessible. Further, the Young equation for relatively small systems needs to be modified, even for ideal surfaces, because for these particular situations the value of the surface energy of each constitutive phase is modified in the point where the three phases meet. This effect is known as *line tension* and the Young equation including line tension effect is known as *modified Young equation*. The value of the line tension and even the sign of this quantity is being a current reason of strong controversy. *YCA* for a particular wetting system when the line tension effect is taken into account is known as *Intrinsic Contact Angle (ICA)*.

Unfortunately, real surfaces are, at least, rough and chemically heterogeneous in different extent and scale. Further, many real surfaces are porous, reactive and even deformable. These properties are sources of uncertainty and variability of contact angle during liquid spreading. On such surfaces, the validity of the Young equation is called into question. We need to define the Observable Contact Angle (*OCA*) which is defined as the experimentally accessible contact angle. Generally, on real surfaces, the *OCA* is not equal to the one predicted by the Young equation for a smooth chemically homogeneous surface, i.e the *ICA*. For this, the Young equation does not apply on real surfaces, at macroscopic level. However, at meso- or nanoscopic scales, the local observable contact angle is indeed related with the chemistry at the surface point where the contact line rests. In practice, this contact angle can be measured provided that the observation scale is in the same order than the size of the local chemical defect. On rough surfaces, the observer has no access to a microscopic view of each point of the contact line. Hence, if this point is on a region of the surface tilted with respect to the average or nominal surface, the measured contact angle under- or overestimates the actual contact angle (*ICA*). Hence, the *OCA* in rough surfaces is also referred to as *apparent* contact angle. Mainly, there are two different approaches for contact angle measuring: goniometric techniques (Sessile Drop, *SD*, and Captive Bubble, *CB*) and tensometric techniques (e.g. Wilhelmy balance). Goniometric techniques are based on the drop/bubble shape from one or more profiles of the liquid-fluid interface. On the other hand, the tensometric techniques obtain the contact angle indirectly from the force measurement on the solid surface during its immersion or withdrawal from the liquid. Both techniques provide a macroscopic contact angle because there is no access to the local contact angle exhibited on each point of the contact line. The experimental resolution, the (non-random) variability of contact angle and the unknown solid interfacial energies, do not allow to check the validity of the local Young equation.

The most important phenomena responsible for the lack of contact angle reproducibility are Contact Angle Multiplicity (*CAM*) and Contact Angle Hysteresis (*CAH*). They are originated by the existence of chemical and topographic defects on real surfaces. Both phenomena are often found jointly. Nevertheless, for some idealized situations where the inhomogenities are distributed following a well-defined pattern, *CAM* and *CAH* might be analyzed separately in order to understand more complex situations. Many authors have published theoretical and experimental studies on patterned surfaces where one of both phenomena is deliberately mitigated with the aim of studying more simple

Summary and conclusions

problems. CAM takes place when the OCA of a drop varies as the observation point, i.e. the contact line is corrugated. This phenomenon appears when the contact line runs over surfaces regions with different chemical composition (i.e. different ICA) and/or different local surface tilting. However, gravity and liquid-fluid surface tension attempt to smooth the interface and the contact line. Competition among these forces conform the final shape of the system. Although the contact line rests on varying ICA and/or local slope regions, the observer might measure the same OCA and the apparent shape of the contact line would be ideal (e.g. line, circle...). For these situations, the OCA is indeed an average contact angle. CAM is observed when the size of defects and the size of the wetting system are similar. High-energy solid surfaces amplify CAM because the interface corrugation is exaggerated for low contact angles.

CAH produces a history-dependence on contact angle measurements, i.e. the OCA of a given wetting system might be the same around the contact line but its value depends on the way how the system has reached the current configuration. CAH phenomenon is a consequence of the different possible configurations that the system may attain on a real surface. Each configuration is defined as *metastable state (metastate)* and they are local free energy minima. The most reproducible metastates are the Advancing and Receding configurations. Contact angles observed in such metastates are known as *Advancing Contact Angle (ACA)* and (*Receding Contact Angle*). The difference between their values is defined as Hysteresis range (H) and it is a rough estimator of the imperfections degree of the surface. Moreover, it is also used to estimate the adhesion force between the liquid and the solid (e.g. drop on a tilted plane). These contact angles are found on those points of the contact line where the liquid phase advances or recedes at the expense or in favor of the fluid (vapor) phase. Both contact angles are measured forcing the motion or incipient motion of contact lines. Unfortunately, the thermodynamic meaning of their values is not clear. It is assumed that the ACA and RCA are related to the maximum and minimum ICAs on smooth heterogeneous surfaces or the maximum and minimum surface slopes on rough homogenous surfaces. Although these contact angles are the most reproducible OCAs, there are reasons to suspect that both ACA and RCA values depend on the relative size of the system and further, the experimental method. The most meaningful OCA is the Equilibrium Contact Angle (*ECA*) which is the angle observed when the free energy of the system is a global minimum. At the beginning of the 20th century, Wenzel and Cassie provided two equations to relate the ECA with the concerning ICA for rough homogeneous surfaces and with the different

ICAs of smooth heterogeneous surfaces, respectively. Surprisingly, the validity of these equations is currently being discussed. Besides, the measuring of ECA is a non trivial task. Precisely, some authors recently proposed to vibrate the solid-liquid system in order to relax it. Through the vibrational energy, the system overcomes the energy barriers separating adjacent metastates and it reaches a final configuration which is close to the equilibrium configuration (global minimum energy metastate). However, the optimal parameters that force the system resonance are not clear. Furthermore, it is difficult to identify when a vibrated system attains a global energy minimum. Otherwise, other authors proposed to estimate the ECA indirectly from ACA and RCA measurements, e.g. with the average of ACA and RCA values or the average of their cosines. However, these proposals are not generally applicable. Instead, there is an empirical strategy based on the extrapolation to zero hysteresis of the curves ACA and RCA vs. H .

Summarizing, two current open questions in wetting phenomena are the relation between ACA and RCA with ECA for real surfaces and the applicability of the Cassie and Wenzel equations. Besides, there are many doubts about the physico-chemical meaning of ACA and RCA and when they are intensive properties of the wetting system or they depend on the system size and the experimental method.

In this dissertation, a review of the most fundamental concept in the framework of wetting phenomena is presented. We aim to describe the effects of roughness and chemical heterogeneity.

From a theoretical point of view, we studied CAH on two different patterned surfaces. The first surface is rough and chemically homogeneous and the second one, smooth and chemically heterogeneous. Both patterns were chosen to be axisymmetric in order to avoid CAM with SD and CB methods. Firstly, a perfectly smooth surface composed by two different chemical patches (with different ICA) was analyzed. On this surface, we observed that the maximum and minimum observed contact angles (ACA and RCA) are related to the maximum and minimum ICA composing the surface. The ECA tends to the contact angle predicted by the Cassie equation when the ration between the drop/bubble size and chemical defects wavelength is high. In this regime we also observed that the Stick-Slip phenomenon is mitigated. Furthermore no general relation between the ACA and RCA with ECA was found. The concentration of each chemical patch on the surface plays an important role in how these observed contact angles are related. Next, CAH on a homogeneous surface with asymmetrical sawtooth pattern was

investigated. For the rough surface, CAH is justified by the conjunction of two different effects: the barrier effect and the capillary effect. We predicted the values of ACA and RCA measured with SD and CB methods for a given volume from a simple theoretical model. The dual symmetry of these interfacial models justifies a general disagreement on the ACA and RCA values provided by both methods. This disagreement appears when the absolute value of the maximum and minimum local slopes is not the same, i.e. the surface exhibits a different sticking behavior when the liquid front is moving in one direction or in the opposite one.

We present three experimental studies about CAH. The first one is a study of the stick-slip phenomenon on quasi-smooth and heterogeneous surfaces. The second study is the dependence on the maximum and minimum OCA (ACA and RCA) with H for different surfaces with the same surface energy but different roughness, using SD and CB methods. The third study is the comparison of the values of ACA and RCA provided by SD and CB using different liquids and different polymer surfaces.

Finally, we carried out a numerical study on CAM where we analyzed the corrugation of contact line and the variability on OCA in a liquid bridge confined between two chemically-striped plates. The orientation between the chemical patches and the contact line mitigated CAH effects. We employed two numerical methods which use two different interface models. Lattice Boltzmann uses a diffusive interface model and Surface Evolver, a sharp interface model. We studied the effect of the liquid bridge size and the interface thickness in the diffusive interface model on the contact line corrugation and the variability of OCA produced by the chemical patches.

Conclusions

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

- 1) Experimentally, wetting phenomena proved to be a rather difficult field of research. While contact angles seem quite easy to measure, deeper insight can only be gained by revising the fundamental mechanisms underlying in wetting phenomena. This needful re-examination will allow indentifying the origins of the variability of contact angle in terms of hysteresis (CAH), multiplicity (CAM), or both.
- 2) On smooth and heterogeneous surfaces the CAH is a consequence of the different ICA that characterizes a surface. The maximum and minimum OCA (ACA and RCA) are relates to the maximum and minimum ICA. If the CAM

phenomenon is mitigated and CAH is maximum these values coincide for high relative volumes. In this regime, the ECA agrees with the Cassie angle for the particular patterned surface. We observed that the approximation of the angles/cosines average (another estimator of ECA) is valid for surfaces which chemical patches are equally distributed on them. In the case where concentrations of both patches are different, these approximations disagree. On the free energy curve analysis, we observed that the number of possible configurations is higher for big relative volumes and the energies barriers height separating adjacent metastates increases for metastates close to the global minimum configuration. This justifies the difficulty of attaining the ECA experimentally. If the relative volume is low, ACA and RCA fluctuates (Stick-Slip phenomenon) and the validity of the Cassie equation as called into question. The stick-slip phenomenon is strongly related to the CAH This fluctuation is responsible of the uncertainly on the estimation of ACA and RCA. This uncertainly is generally different for SD and CB methods.

- 3) By an experimental study, we described the Stick-Slip phenomenon on real surfaces and we were able to analyze the actual nature of chemical boundaries and the relation between the maximum and minimum ICA with the practical ACA and RCA on real surfaces.
- 4) When the orientation of the contact line and chemical patches makes possible to mitigate the CAH phenomenon and maximize the CAM, we observed that the OCA was related to the ICA where the contact line rests, when the relative size of the system was small. Otherwise, the variability of the OCA (CAM) was reduced when the relative size becomes greater and the OCA value tended to the Cassie angle for the specific patterned surface. Beside, we were able to see clearly a sharp crossover between a regime where the interface corrugation decays sharply with size of the system to a regime where this corrugation increases with size and then, persists for big size systems. Finally, we observed a line tension effect for the diffusive interface model relates to the interface width with a similar behavior than the one observed in the sharp interface model when a line tension term is taken into account.
- 5) On rough and homogeneous surfaces, we observed that ACA and RCA results depend on the experimental method. We propose a strategy to obtain the ECA from ACA and RCA, using both methods complementary. Besides the ICA

Summary and conclusions

might be obtained from the study of the relation between ACA and RCA with CAH obtained for different surfaces with the same chemistry and different roughness. This model was theoretically described and experimentally corroborated.

Apéndices

Apéndice 1: Relaciones geométricas para un casquete esférico

En este apéndice recopilamos las expresiones de las áreas interfaciales considerando la interfaz líquido-fluido del sistema como un casquete esférico. La expresión del área de la interfaz LF en función del radio de contacto r_C y del ángulo de contacto de un casquete esférico puede expresarse como:

$$A_{LF} = \frac{2\pi r_C^2}{1 + \cos \alpha} \quad (A1.1)$$

donde α es el ángulo del casquete y coincide con el ángulo de contacto observable θ_{ob} para GS y con $\pi - \theta_{ob}$ para BC.

No es difícil deducir que el área interfacial SL para una GS y el área interfacial SF para una BC corresponden a:

$$A_{SL}^{GS} = \pi r_C^2 = A_{SF}^{BC}$$

Por otro lado, la relación existente entre el ángulo del casquete α con el volumen V y el radio de contacto r_C , viene dada por la expresión:

$$V = \pi r_C^3 \frac{\cos^3 \alpha - 3 \cos \alpha + 2}{3 \sin^3 \alpha} \quad (A1.2)$$

La aproximación de casquete esférico es válida en el límite en que $V \leq 0.002 l_0^3$ [47], por lo que en presencia de gravedad u otro campo externo, sólo es aplicable para gotas o burbujas pequeñas ($< 1 \mu l$).

Apéndice 2 Medidas de los ángulos de avance y retroceso de gota sésil y burbuja cautiva mediante ADSA

A) Gota sésil y burbuja cautiva

Los métodos de Gota Sésil (GS) y Burbuja Cautiva (BC) son dos métodos que emplean dos modelos duales de geometría interfacial finita. En ambos casos la interfaz fluida es un casquete esférico o Laplaciano, según el peso que pueda tener un campo externo

como pueda ser la gravedad. Si obviamos los efectos que puedan tener las distintas inhomogeneidades del sólido (i.e. no existe MAC), podemos considerar la interfaz axisimétrica. Esto nos permite extraer toda la información relativa a la forma del menisco a partir de una imagen lateral del sistema. La diferencia fundamental entre ambos sistemas de mojado es la ubicación de las fases líquida y fluida. En una GS (Figura A2.1.a) tenemos una determinada cantidad de líquido apoyada sobre una superficie de manera que el fluido o vapor envuelve todo el sistema y puede considerarse una fase de dimensiones infinitas. Por el contrario en una BC (Figura A2.1.b) lo que tenemos es un sólido sumergido en una cantidad suficientemente grande de líquido y se forma una burbuja de aire. Al ser menos densa que el líquido, la burbuja tiende a ascender por él, quedando atrapada entre el sólido y el líquido (de ahí el término “cautiva”). En una GS, la fase líquida está situada hacia la parte interna del casquete y la interfaz fluida hacia la parte externa; y viceversa para una BC. Según la definición de ángulo de contacto (véase la sección 1.3), debemos tomar como ángulo de contacto de una GS el formado por la tangente a la interfaz líquido-fluido con el sólido en el punto de contacto trifásico y hacia el lado interno del casquete. Por el contrario, el ángulo de contacto de una BC debe tomarse hacia la parte externa del casquete.

En la Figura A2.1, se esquematiza una de las formas convencionales de obtener los ángulos de Avance y Retroceso de una determinada superficie y líquido. En un experimento con GS (Figura A2.1.a), se trata de forzar el movimiento de la línea de contacto [130, 131] mediante la inyección y succión de líquido sobre una superficie previamente agujereada (agujero típicamente de 1 mm de diámetro). Al inyectar líquido (ritmo típico de inyección de $1 \mu\text{l/s}$), el volumen aumenta y la gota se desplaza exhibiendo un determinado ángulo que se considera constante para todo volumen siempre y cuando estemos ante una superficie óptima para estudios de mojado. Ese ángulo es el mayor ángulo accesible del sistema y se denomina ángulo de Avance por ser el obtenido al hacer avanzar la fase líquida sobre la superficie a expensas de la fase fluida. Si a continuación succionamos líquido desde la superficie, la gota comienza a exhibir un ángulo cada vez más pequeño quedando la línea de contacto anclada primeramente, para a continuación comenzar a retroceder sobre la superficie exhibiendo un ángulo constante. Este ángulo es el menor ángulo accesible del sistema o ángulo de Retroceso. Se denomina así, por ser el ángulo obtenido cuando la fase líquida retrocede sobre el sólido en favor de la fase fluida. En un experimento con BC (Figura A2.1.b) lo que hacemos es inyectar o succionar aire por un agujero que previamente hemos hecho

sobre la superficie [132, 133]. Al inyectar aire, la BC aumenta de volumen y la línea de contacto se desplaza, exhibiendo el menor ángulo accesible del sistema o ángulo de Retroceso. Ese ángulo será constante para todo volumen siempre y cuando estemos ante una superficie óptima para estudios de mojado. Al succionar el aire, el tamaño de la burbuja irá haciéndose cada vez más pequeño mientras la línea de contacto permanecerá anclada. Finalmente, la BC exhibe el máximo ángulo accesible o ángulo de Avance y será en ese momento cuando la línea comienza a retroceder, exhibiendo un ángulo constante. Es importante enfatizar que la geometría dual de ambos sistemas hace posible que la forma de obtener los ángulos extremos del intervalo de histéresis sea contraria. Es decir, durante el avance de una GS se extrae el ACA del sistema mientras que en el avance de una BC medimos el ACR. Por el contrario, mediante el retroceso de una GS se extrae el ACR del sistema y mediante el retroceso de una BC, el ACA.

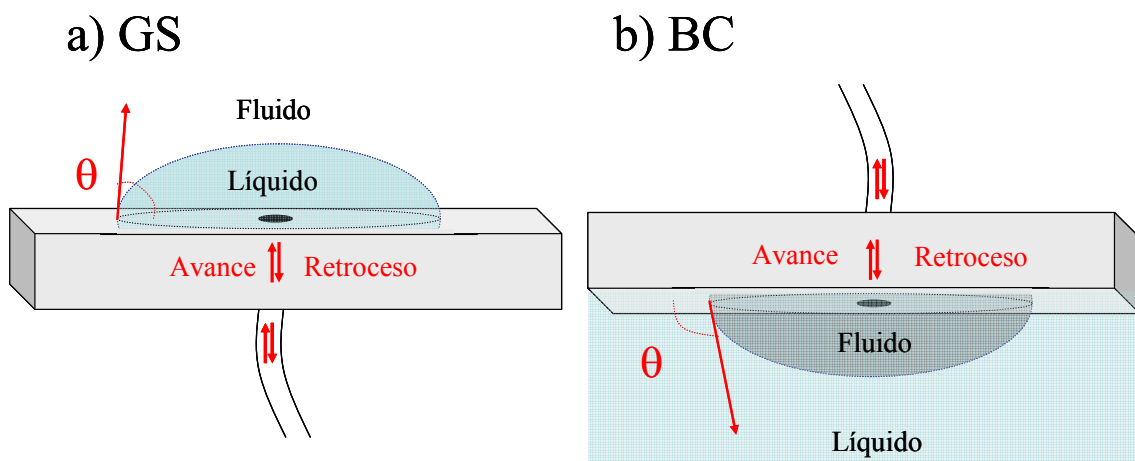


Figura A2.1 Esquema de los métodos para la obtención de los ángulos de contacto de Avance (ACA) y Retroceso (ACR) de a) Gota Sésil (GS) y b) Burbuja Cautiva (BC).

B) Análisis de forma de Gotas Axisimétricas (ADSA)

La técnica ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis) fue desarrollada por el grupo del profesor A.W Neumann, celebrándose en el 2007 el 25 Aniversario de su publicación [134]. La técnica está basada en el análisis de la forma de gotas o burbujas de revolución, es decir para meniscos que no exhiben MAC. Para ser más precisos, deberíamos emplear el término ABSA (Axisymmetric Bubble Shape Analysis) cuando esta técnica se emplea sobre BC. Son muchos los trabajos que abordan con detalle la técnica [53, 135], por lo que obviaremos los pormenores como el calibrado de los dispositivos. Simplemente, indicar que ADSA proporciona medidas de tensión

interfacial y ángulos de contacto de un líquido en el seno de un fluido, a partir de la forma que adopta una gota pendiente o sésil de dicho líquido conocida la diferencia de densidad líquido-fluido y la gravedad local. No obstante, existen algunas modalidades del método en las que son necesarios más parámetros iniciales.

El algoritmo ADSA trata de ajustar el contorno experimental obtenido con el contorno teórico que cumpla la ecuación de Young Laplace, imponiendo como parámetros de entrada las condiciones iniciales previamente citadas. Los parámetros libres del ajuste son la longitud de capilaridad y el radio de curvatura en el ápice.

En la Figura A2.2.a se presenta un esquema de los dispositivos experimentales empleados para la medida de ángulo de contacto de GS y BC mediante ADSA. En la Figura A2.2.b se muestra el dispositivo empleado en todas las medidas experimentales cuyos resultados reflejamos en esta Tesis Doctoral. Destacan las dos cámaras CCD situadas perpendicularmente de manera que capturen imágenes laterales y cenitales de las gotas. Por otro lado, es necesario emplear una mesa antivibratoria que amortigüe las vibraciones ambientales que puedan experimentar la GS o la BC y que relajen indeseadamente el sistema de mojado. Y finalmente, empleamos un microinyector *Hamilton 500* para los experimentos dinámicos de inyección-succión o una micropipeta para deposición de gotas manual. Para los experimentos con BC se emplea una celda de vidrio que se llena del líquido problema y en la parte superior se coloca una pieza de teflón perforada. En esta pieza con ayuda de un adhesivo colocamos el sustrato agujereado cuya mojabilidad se desea medir de forma que ambos agujeros coincidan.

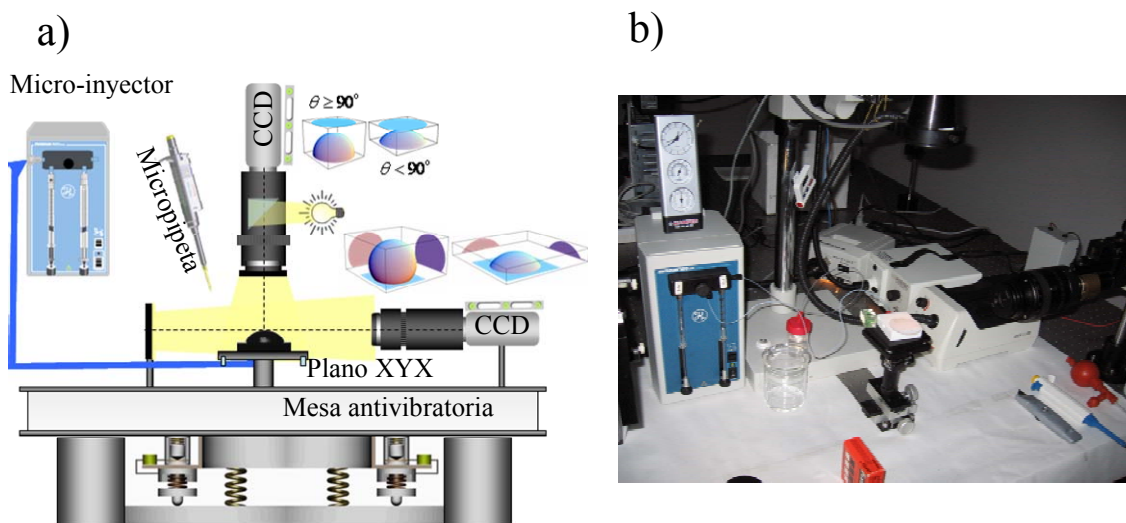


Figura A2.2 a) Esquema del sistema para la medida de ángulos de contacto mediante la metodología ADSA. b) Dispositivo de medida de ángulo de contacto de ADSA-dual del laboratorio de interfaces.

ADSA-P

La técnica ADSA-P (del *ing.* ADSA *Profile*) [136, 137] consiste en la obtención de un perfil lateral de la gota o burbuja a partir de una imagen digital de la misma. El algoritmo ajusta dicho perfil al perfil teórico más idóneo, variando los parámetros libres mencionados (Figura A2.3). La potencia de este método radica en que no es necesario introducir ningún parámetro interfacial inicial. Sólo es necesario obtener la relación píxel-centímetro de la imagen, la densidad del líquido (en rigor, la diferencia de densidades del líquido con su vapor) y la gravedad local. El método se emplea para la medida de la tensión interfacial y del ángulo del contacto, aunque también proporciona medidas geométricas como radios de contacto y volúmenes. Es importante enfatizar que para un correcto uso de esta técnica las gotas o burbujas empleadas deben ser de revolución.

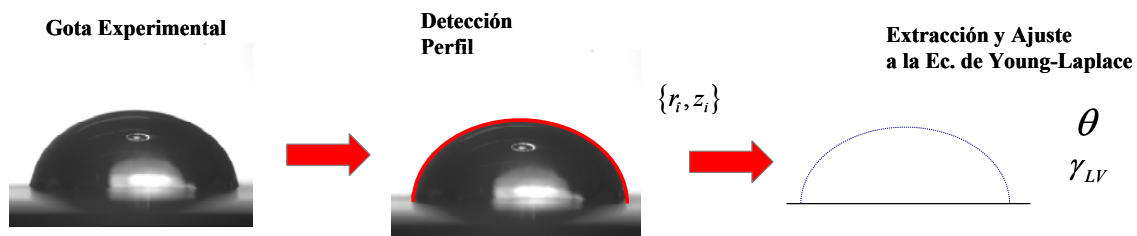


Figura A2.3 Esquema del procedimiento de ADSA-P

ADSA-D

Hay determinadas situaciones para las que el algoritmo ADSA-P, empleado en la medida del ángulo de contacto, falla bien porque la GS es de bajo ángulo ($<20^\circ$) o porque no es axisimétrica. En este caso, se emplea la variedad de ADSA, ADSA- D (del *ing.* ADSA-Diameter) pc donde se capturan imágenes cenitales de GS y se extrae el contorno ecuatorial (para el caso en que la gota esté apoyada sobre una superficies hidrófoba) o el contorno de contacto (si la gota está apoyada sobre una superficie hidrófila). Este método es menos preciso que ADSA-P y además tiene el inconveniente de que es necesario introducir más magnitudes iniciales para el ajuste, como el volumen de gota, la tensión superficial, la longitud de capilaridad, la diferencia de densidad líquido-vapor y la gravedad local. Este algoritmo obtiene la gota Laplaciana que mejor se ajusta a la experimental cuyo radio ecuatorial o de contacto, según sea la naturaleza de la superficie, coincide con el radio medio del contorno experimental extraído, siempre y cuando dicho contorno pueda ajustarse bien a una curva convexa suave

cerrada (p. ej. elipse). Si la superficie es hidrófila, la compacidad de las gotas se reduce y se obtienen contornos muy asimétricos. Para este caso se opta por obtener la gota Laplaciana teórica con las mismas propiedades físicas y misma área de mojado que la gota experimental.

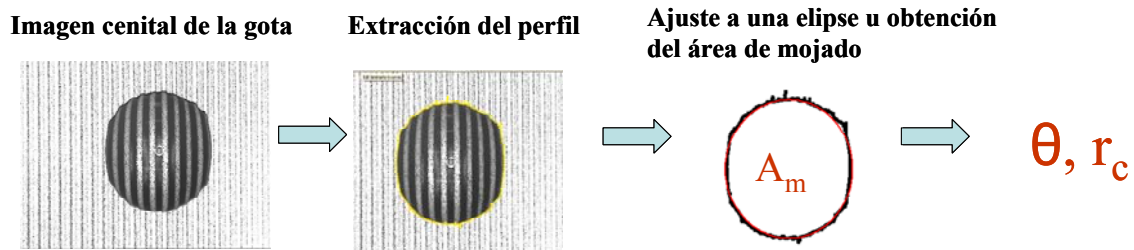


Figura A2.4 Esquema del procedimiento de ADSA-D

C) Experimento de inyección-succión

Una vez comentada la metodología para obtener el valor del ángulo de contacto de una determinada gota a partir de su perfil o contorno, procedemos a indicar cómo determinamos los ángulos de Avance y Retroceso tras un experimento de inyección-succión, explicado en la sección A de este Apéndice. En la Figura A2.5 presentamos los resultados obtenidos mediante un experimento ideal de los valores del ángulo de contacto, radio de contacto y volumen de gota, sobre una superficie óptima para estudios de mojado que exhibe un ángulo de contacto de Avance $\theta_A=100^\circ$ y un ángulo de retroceso $\theta_R=40^\circ$. En la Figura A2.5.b presentamos la correlación que, para este experimento, existe entre los valores del ángulo de contacto y el radio de contacto. Esta es la típica gráfica que analizaremos en nuestros estudios experimentales. Aquellos intervalos donde el radio de contacto aumenta o disminuye y se observa un plató en el valor del ángulo de contacto, serán los que tomaremos para la determinación de los valores extremos del intervalo de histéresis. Decimos que el experimento típico presentado en Figura A2.5 es ideal, por la clara apreciación de los intervalos donde se obtiene un valor constante de los ángulos de contacto de Avance y Retroceso. En los experimentos reales, no siempre se aprecia de manera tan clara esos intervalos, bien por ausencia de simetría de revolución de la gota (MAC) y/o por el fenómeno de Stick-Slip, responsables de la fluctuación de los valores del ángulo mientras la línea está desplazándose sobre el sólido.

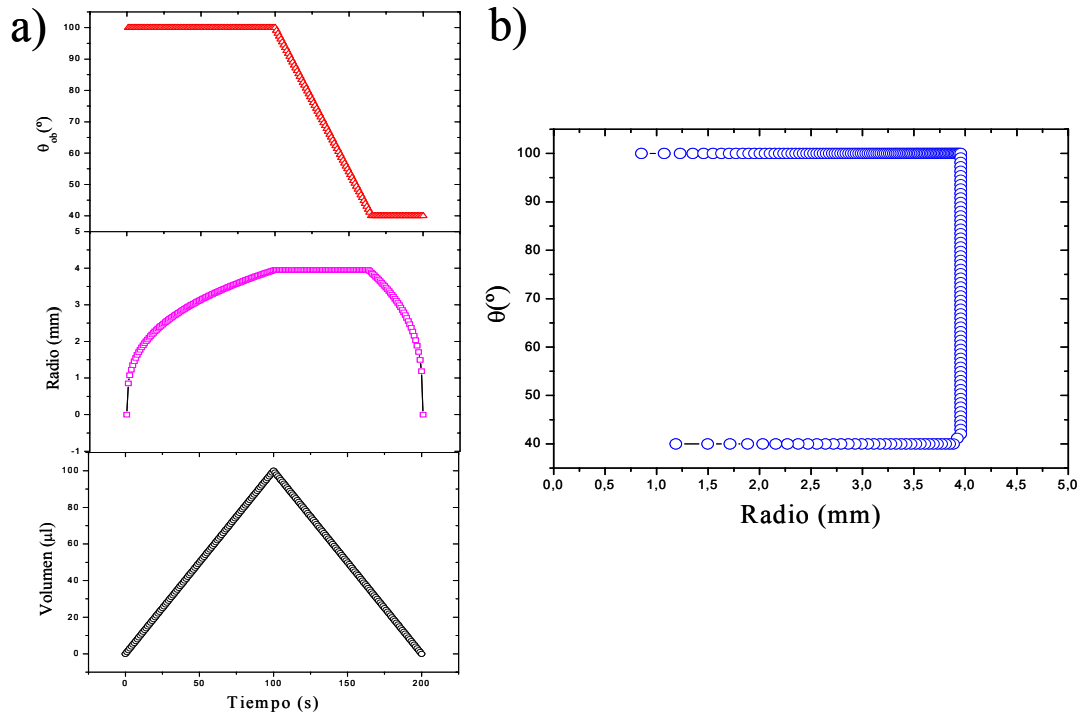


Figura A2.5 Experimento ideal de Avance-Retroceso mediante la inyección y succión de 100 μl de líquido a razón de $1\mu\text{l/s}$ sobre una superficie que, para ese líquido, exhibe una histéresis de 60° , siendo el ángulo de Avance $\theta_A=100^\circ$ y el de Retroceso $\theta_R=40^\circ$. En la gráfica a) presentamos cómo evolucionan con el tiempo los valores de ángulo de contacto (rojo), radio de contacto (rosa) y volumen de gota (negro). En b) presentamos la correlación entre el radio de contacto y el ángulo de contacto para cada instante de tiempo. Mediante esta representación, son más visibles los intervalos donde debemos seleccionar los ángulos de Avance y Retroceso.

Bibliografía

- [1] M. Montanero, A.L. Pérez, M.I. Suero, , Survey of student and teacher conceptions of action-reaction and dynamics: implicit alternative theories are manifesting the consistency of responses, *Physics Education* 30 (1995) 277-283.
- [2] N.E. Vourdas, M.E. Vlachopoulou, A. Tserepi, E. Gogolides, Nano-textured polymer surfaces with controlled wetting and optical properties using plasma processing, *International Journal of Nanotechnology* 6 (2009) 196-207.
- [3] E. Bittoun, A. Marmur, Optimizing Super-Hydrophobic Surfaces: Criteria for Comparison of Surface Topographies, *Journal of Adhesion Science and Technology* 23 (2009) 401-411.
- [4] L. Mhamdi, C. Picart, C. Lagneau, A. Othmane, B. Grosogeat, N. Jaffrezic-Renault, L. Ponsonnet, Study of the polyelectrolyte multilayer thin films' properties and correlation with the behavior of the human gingival fibroblasts, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 26 (2006) 273-281.
- [5] A. Marmur, E. Bittoun, When Wenzel and Cassie Are Right: Reconciling Local and Global Considerations, *Langmuir* 25 (2009) 1277-1281.
- [6] E. Bormashenko, Why does the Cassie-Baxter equation apply?, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 324 (2008) 47-50.
- [7] L. Gao, T.J. McCarthy, How Wenzel and Cassie Were Wrong, *Langmuir* 23 (7) (2007) 3762-3765.
- [8] L. Gao, T.J. McCarthy, An Attempt to Correct the Faulty Intuition Perpetuated by the Wenzel and Cassie "laws", *Langmuir* 25 (2009) 7249-7255.
- [9] M. Iwamatsu, The validity of Cassie's law: A simple exercise using a simplified model, *Journal of Colloid and Interface Science* 294 (2006) 176-181.
- [10] G. McHale, Cassie and Wenzel: Were They Really So Wrong?, *Langmuir* 23 (2007) 8200-8205.
- [11] H. Emmerich, *The Diffusive Interface Approach in Materials Science*, Lecture Notes in Physics Monographs, New York VIII (2003).
- [12] M.A. Rodríguez-Valverde, *Caracterización interfacial de emulsiones de interés tecnológico*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (2002).
- [13] C.A. Croxton, *Interfacial Phenomena*, Chichester [West Sussex], New York (1986).
- [14] P.G. deGennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena. Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer: New York (2004).
- [15] G.K. Batchelor, *An Introduction To Fluid Dynamics*, Cambridge University Press (1967).
- [16] V.R. Gray, Surface aspects of wetting and adhesion, *Chemistry and industry* 23 (1965) 969.
- [17] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley Interscience: New York (1997).
- [18] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Elsevier, New York IV (2005).
- [19] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 95 (1805) 65-87.
- [20] P.S. Laplace, Supplément a la théorie de l'action capillaire, *Traité de la Mécanique Céleste* (1806) 419-498.
- [21] M.A. Rodríguez-Valverde, M. Tirado-Miranda, Doscientos años de meniscos líquidos (1805-2005), *Revista española de física* 20 (2006) 51-56.

- [22] A.W. Neumann, A.V. Rapacchietta, Surface-Chemistry and Adhesion - Review of Some Fundamentals, *Journal of Adhesion* 9 (1977) 87-91.
- [23] R.J. Good, Contact-Angle, Wetting, and Adhesion - a Critical-Review, *Journal of Adhesion Science and Technology* 6 (1992) 1269-1302.
- [24] M. PasandidehFard, P. Chen, J. Mostaghimi, A.W. Neumann, The generalized Laplace equation of capillarity .1. Thermodynamic and hydrostatic considerations of the fundamental equation for interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science* 63 (1996) 151-177.
- [25] A. Marmur, Soft contact: measurement and interpretation of contact angles, *Soft Matter* 2 (2006) 12-17.
- [26] P. Roura, J. Fort, Local thermodynamic derivation of Young's equation, *Journal of Colloid and Interface Science* 272 (2004) 420-429.
- [27] G. Kumar, K.N. Prabhu, Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces, 2007, pp. 61-89.
- [28] R.N. Wenzel, Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988-994.
- [29] A. Marmur, From hydrophilic to superhydrophobic: Theoretical conditions for making high-contact-angle surfaces from low-contact-angle materials, *Langmuir* 24 (2008) 7573-7579.
- [30] H.A. Bumstead, R.G. Van Name, *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, New York 1 (1961) 228.
- [31] A. Amirfazli, A.W. Neumann, Status of the three-phase line tension: a review, *Advances in Colloid and Interface Science* 110(3) (2004).
- [32] J. Drelich, J.D. Miller, The Effect of Surface Heterogeneity on Pseudoline Tension and the Flotation Limit of Fine Particles, *Colloids and Surfaces* 69 (1992) 35-43.
- [33] J. Drelich, J.D. Miller, 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, *Journal of Colloid and Interface Science* 179 (1996) 37-50.
- [34] D. Duncan, D. Li, J. Gaydos, A.W. Neumann, Correlation of Line Tension and Solid-Liquid Interfacial-Tension from the Measurement of Drop Size Dependence of Contact Angles, *Journal of Colloid and Interface Science* 169 (1995) 256-261.
- [35] A. Amirfazli, A.W. Neumann, Status of the three-phase line tension, 2004, pp. 121-141.
- [36] A. Marmur, Line tension and the intrinsic contact angle in solid-liquid-fluid systems, *Journal of Colloid and Interface Science* 186 (1997) 462-466.
- [37] F. Mabboux, L. Ponsonnet, J.J. Morrier, N. Jaffrezic, O. Barsotti, Surface free energy and bacterial retention to saliva-coated dental implant materials - an in vitro study, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 39 (2004) 199-205.
- [38] M.A. Rodriguez-Valverde, M.A. Cabrerizo-Vilchez, P. Rosales-Lopez, A. Paez-Duenas, R. Hidalgo-Alvarez, Contact angle measurements on two (wood and stone) non-ideal surfaces, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 206 (2002) 485-495.
- [39] R. Shuttleworth, G.L.J. Bailey, The spreading of a liquid over a rough solid, *Discussions of the Faraday Society* 3 (1948) 16-22.
- [40] L. Boruvka, A.W. Neumann, Generalization of the classical theory of capillarity, *Journal of Chemical Physics* 66 (1977) 5464-5476.
- [41] G. Wolansky, A. Marmur, The Actual Contact Angle on a Heterogeneous Rough Surface in Three Dimensions, *Langmuir* 14 (1998) 5292-5297.

- [42] P.S. Swain, R. Lipowsky, Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: A new Look at Cassie's and Wenzel's Laws, *Langmuir* 14 (1998) 6772-6780.
- [43] F.J. Montes, H. Kusumaatmaja, M.A. Rodríguez-Valverde, J.M. Yeomans, M. Cabrerizo-Vilchez, Modeling the Corrugation of the Three-Phase Contact Line Perpendicular to a Chemically Striped Substrate, *Langmuir* In Press (2009).
- [44] C.W. Extrand, Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces, *Langmuir* 18 (2002) 7991-7999.
- [45] A. Marmur, Wetting on real surfaces, *Journal of Imaging Science and Technology* 44 (2000) 406-409.
- [46] S. Brandon, A. Wachs, A. Marmur, Simulated contact angle hysteresis of a three-dimensional drop on a chemically heterogeneous surface: A numerical example, *Journal of Colloid and Interface Science* 191 (1997) 110-116.
- [47] M.A. Rodríguez-Valverde, F.J.M. Ruiz-Cabello, M.A. Cabrerizo-Vilchez, Wetting on axially-patterned heterogeneous surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science* 138 (2008) 84-100.
- [48] D. Li, F. Lin, A.W. Neumann, Effect of Corrugations of the 3-Phase Line on the Drop Size Dependence of Contact Angles, *Journal of Colloid and Interface Science* 142 (1991) 224-231.
- [49] J. Leopoldes, D.G. Bucknall, Droplet spreading on microstriped surfaces, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 8973-8977.
- [50] M. Iwamatsu, Contact angle hysteresis of cylindrical drops on chemically heterogeneous striped surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 297 (2006) 772-777.
- [51] S. Iliiev, N. Persheva, Nonaxisymmetric drop shape analysis and its application for determination of the local contact angles, *Journal of Colloid and Interface Science* 301 (2006) 677-684.
- [52] C.W. Extrand, Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands *Langmuir* 21 (2003) 11546.
- [53] E. Moy, P. Cheng, Z. Policova, S. Treppo, D. Kwok, D.R. Mack, P.M. Sherman, A.W. Neumann, Measurement of Contact Angles from the Maximum Diameter of Nonwetting Drops by Means of a Modified Axisymmetrical Drop Shape-Analysis, *Colloids and Surfaces* 58 (1991) 215-227.
- [54] O.I. del Rio, 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, *Journal of Colloid and Interface Science* 196 (1997) 136-147.
- [55] E. Pierce, F.J. Carmona, A. Amirfazli, Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments, 2008, pp. 73-82.
- [56] R.E. Johnson, R.H. Dettre, Contact Angle Hysteresis .3. Study of an Idealized Heterogeneous Surface, *Journal of Physical Chemistry* 68 (1964) 1744-&.
- [57] C. Huh, S.G. Mason, Effects of Surface-Roughness on Wetting (Theoretical), *Journal of Colloid and Interface Science* 60 (1977) 11-38.
- [58] J.F. Joanny, P.G. DeGennes, A Model for Contact-Angle Hysteresis, *Journal of Chemical Physics* 81 (1984) 552-562.
- [59] C.W. Extrand, Y. Kumagai, An experimental study of contact angle hysteresis, *Journal of Colloid and Interface Science* 191 (1997) 378-383.
- [60] A. Krishnan, Y.H. Liu, P. Cha, R. Woodward, D. Allara, E.A. Vogler, An evaluation of methods for contact angle measurement, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 43 (2005) 95-98.
- [61] R.E. Johnson, R.H. Dettre, D.A. Brandreth, Dynamic Contact Angles and Contact-Angle Hysteresis, *Journal of Colloid and Interface Science* 62 (1977) 205-212.

- [62] A. Marmur, Contact-Angle Hysteresis on Heterogeneous Smooth Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 168 (1994) 40-46.
- [63] A. Marmur, Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 136 (1998) 209-215.
- [64] M.A. Rodríguez-Valverde, F.J. Montes, M. Cabrerizo-Vílchez, Wetting on axially-patterned heterogeneous surfaces, *Advances in colloid and interface science* 138 (2008) 84-100.
- [65] E. Bayramli, T.G.M. Van der Ven, S.G. Mason, Tensometric studies on wetting. I. Some effects of surfaces roughness (theoretical), *Can. J. Chem.* 59 (1981) 1954-1961.
- [66] T. Cubaud, A. Fermigier, Advancing contact lines on chemically patterned surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 269 (2004) 171-177.
- [67] C. Della Volpe, D. Maniglio, S. Siboni, M. Morra, An experimental procedure to obtain the equilibrium contact angle from the Wilhelmy method, *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole* 56 (2001) 9-22.
- [68] S. Daniel, M.K. Chaudhury, Rectified motion of liquid drops on gradient surfaces induced by vibration, *Langmuir* 18 (2002) 3404-3407.
- [69] Y. Grohens, S. Ulve, K. Vallee-Rehel, J.J. Peron, D. Haras, Wettability of acrylate copolymer surfaces after ageing in water, *Macromolecular Symposia* 203 (2003) 271-276.
- [70] J.D. Andrade, W.Y. Chen, Probing Polymer Surface Dynamics by Contact-Angle Hysteresis and Esca, *Surface and Interface Analysis* 9 (1986) 418-418.
- [71] C.W. Extrand, Y. Kumagai, Liquid-Drops on an Inclined Plane - the Relation between Contact Angles, Drop Shape, and Retentive Force, *Journal of Colloid and Interface Science* 170 (1995) 515-521.
- [72] A. Marmur, Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be?, *Langmuir* 19 (2003) 8343-8348.
- [73] D. Quere, M. Reyssat, Non-adhesive lotus and other hydrophobic materials, 2008, pp. 1539-1556.
- [74] A.M. Kietzig, S.G. Hatzikiriakos, P. Englezos, Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces, 2009, pp. 4821-4827.
- [75] A.B.D. Cassie, Contact angles, *Discussion Faraday Society* 3 (1948) 11-16.
- [76] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces *Trans. Faraday Society* 40 (1944) 546-551.
- [77] G. McHale, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton, Contact-angle hysteresis on superhydrophobic surfaces, *Langmuir* 20 (2004) 10146-10149.
- [78] S. Pilotek, H.K. Schmidt, Wettability of microstructured hydrophobic sol-gel coatings, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003) 789-792.
- [79] A. Marmur, The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability, *Langmuir* 20 (2004) 3517-3519.
- [80] L.C. Gao, T.J. McCarthy, The "lotus effect" explained: Two reasons why two length scales of topography are important, *Langmuir* 22 (2006) 2966-2967.
- [81] C. Della Volpe, M. Brugnara, D. Maniglio, S. Siboni, T. Wangdu, About the possibility of experimentally measuring an equilibrium contact angle and its theoretical and practical consequences, *Contact Angle, Wettability and Adhesion* (2006) 79-99.
- [82] X. Noblin, A. Buguin, F. Brochard-Wyart, Vibrations of sessile drops, *The European Physical Journal* 166 (2009) 7-10.
- [83] T.S. Meiron, A. Marmur, I.S. Saguy, Contact angle measurement on rough surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 274 (2004) 637-644.

- [84] J. Long, P. Chen, On the role of energy barriers in determining contact angle hysteresis, *Advances in Colloid and Interface Science* 127 (2006) 55-66.
- [85] X. Noblin, A. Buguin, F. Brochard-Wyart, Vibrated sessile drops: Transition between pinned and mobile contact line oscillations, *European Physical Journal E* 14 (2004) 395-404.
- [86] S. Mettu, M.K. Chaudhury, Motion of drops on a surface induced by thermal gradient and vibration, *Langmuir* 24 (2008) 10833-10837.
- [87] G. Wolansky, A. Marmur, Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 156 (1999) 381-388.
- [88] E.L. Decker, B. Frank, Y. Suo, S. Garoff, Physics of contact angle measurement, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 156 (1999) 177-189.
- [89] C. Andrieu, C. Sykes, F. Brochard, Average Spreading Parameter on Heterogeneous Surfaces, *Langmuir* 10 (1994) 2077-2080.
- [90] X.Y. Zhang, Y.L. Mi, Dynamics of a Stick-Jump Contact Line of Water Drops on a Strip Surface, *Langmuir* 25 (2009) 3212-3218.
- [91] H. Tavana, G.C. Yang, C.M. Yip, D. Appelhans, S. Zschoche, K. Grundke, M.L. Hair, A.W. Neumann, Stick-slip of the three-phase line in measurements of dynamic contact angles, *Langmuir* 22 (2006) 628-636.
- [92] K. Kurogi, H. Yan, K. Tsujii, Importance of pinning effect of wetting in super water-repellent surfaces, *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects* 317 (2008) 592-597.
- [93] P.M. Gea-Jódar, Mojado en condiciones de no-equilibrio sobre superficies reales, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (2006).
- [94] Q.Z. Dou, C.C. Wang, C. Cheng, W. Han, P.C. Thune, W.H. Ming, PDMS-modified polyurethane films with low water contact angle hysteresis, *Macromolecular Chemistry and Physics* 207 (2006) 2170-2179.
- [95] B. Liu, Y.N. He, Y. Fan, X.G. Wang, Fabricating super-hydrophobic lotus-leaf-like surfaces through soft-lithographic imprinting, *Macromolecular Rapid Communications* 27 (2006) 1859-1864.
- [96] N. Mireault, G.G. Ross, Modification of wetting properties of PMMA by Immersion Plasma Ion Implantation, *Surface Review and Letters* 15 (2008) 345-354.
- [97] B. Liberelle, X. Banquy, S. Giasson, Stability of silanols and grafted alkylsilane monolayers on plasma-activated mica surfaces, *Langmuir* 24 (2008) 3280-3288.
- [98] E. Tomasetti, B. Nysten, P.G. Rouxhet, C. Poleunis, P. Bertrand, R. Legras, Surface characterization of polypropylene/(ethylene-propylene) copolymer blends (PP/EP): Application to injection-moulded systems, *Surface and Interface Analysis* 27 (1999) 735-742.
- [99] M. Taylor, A.J. Urquhart, M. Zelder, M.C. Davies, M.R. Alexander, Picoliter Water Contact Angle Measurement on Polymers, *Langmuir* 23 (2007) 6875-6878.
- [100] L. Kailas, J.-N. Audinot, H.-N. Migeon, P. Bertrand, ToF-SIMS molecular characterization and nano-SIMS imaging of submicron domain formation at the surface of PS/PMMA blend and copolymer thin films, *Applied Surface Science* 231-232 (2004) 289-295.
- [101] B.R. Ray, F.E. Bartell, Hysteresis of Contact Angle of Water on Paraffin - Effect of Surface Roughness and of Purity of Paraffin, *Journal of Colloid Science* 8 (1953) 214-223.
- [102] D. Qurere, Wetting and roughness, *Annual Review of Materials Research* 38 (2008) 71-99.

- [103] D.Q. Li, A.W. Neumann, Equilibrium of Capillary Systems with an Elastic Liquid Vapor Interface, *Langmuir* 9 (1993) 50-54.
- [104] J.Z. Chen, S.M. Troian, A.A. Darhuber, S. Wagner, Effect of contact angle hysteresis on thermocapillary droplet actuation, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) -.
- [105] H. Kamusewitz, W. Possart, D. Paul, The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 156 (1999) 271-279.
- [106] J.D. Eick, R.J. Good, A.W. Neumann, Thermodynamics of Contact Angles .2. Rough Solid-Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 53 (1975) 235-248.
- [107] H. Kamusewitz, W. Possart, Wetting and scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel's roughness factor and the thermodynamic contact angle, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 76 (2003) 899-902.
- [108] H.A. Wege, J.A. Holgado-Terriza, J.I. Rosales-Leal, R. Osorio, M. Toledano, M.K. Cabrerizo-Vilchez, Contact angle hysteresis on dentin surfaces measured with ADSA on drops and bubbles, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 206 (2002) 469-483.
- [109] R.M. Prokop, A. Jyoti, M. Eslamian, A. Garg, M. Mihaila, O.I. del Rio, S.S. Susnar, Z. Policova, A.W. Neumann, A study of captive bubbles with axisymmetric drop shape analysis, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 131 (1998) 231-247.
- [110] A. Amirfazli, D. Chatain, A.W. Neumann, Drop size dependence of contact angles for liquid tin on silica surface: line tension and its correlation with solid-liquid interfacial tension, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 142 (1998) 183-188.
- [111] H.P. Fang, L.W. Fan, Z.W. Wang, Z.F. Lin, Y.H. Qian, Studying the contact point and interface moving in a sinusoidal tube with lattice Boltzmann method, *International Journal of Modern Physics B* 15 (2001) 1287-1303.
- [112] A. Dupuis, J.M. Yeomans, Dynamics of sliding drops on superhydrophobic surfaces, *Europhysics Letters* 75 (2006) 105-111.
- [113] A. Kawasaki, J. Onishi, Y. Chen, H. Ohashi, A lattice Boltzmann model for contact-line motions, *Computers & Mathematics with Applications* 55 (2008) 1492-1502.
- [114] Y.K. Chen, M.A. Bacich, C.L. Nardin, A.T. Sitorus, M.M. Weislogel, The shape and stability of wall-bound and wall-edge-bound drops and bubbles, *Microgravity Science and Technology* 17 (2005) 14-24.
- [115] P. Gea-Jodar, M.A. Rodriguez-Valverde, M.A. Cabrerizo-Vilchez, Wetting on chemically heterogeneous surfaces: Pseudo-spherical approximation for sessile drops, *cONTact Angle, Wettability and Adhesion* 3 (2006) 183-202.
- [116] M. Kitron-Belinkov, A. Marmur, T. Trabold, G.V. Dadheech, Groovy drops: Effect of groove curvature on spontaneous capillary flow, *Langmuir* 23 (2007) 8406-8410.
- [117] D. Iwahara, H. Shinto, M. Miyahara, K. Higashitani, Liquid drops on homogeneous and chemically heterogeneous surfaces: A two-dimensional lattice Boltzmann study, *Langmuir* 19 (2003) 9086-9093.
- [118] J.J. Huang, C. Shu, Y.T. Chew, Lattice Boltzmann study of droplet motion inside a grooved channel, *Physics of Fluids* 21 (2009) 22103.
- [119] A. Dupuis, J.M. Yeomans, Lattice Boltzmann modelling of droplets on chemically heterogeneous surfaces, *Future Generation Computer System* 20 (2004) 993-1001.

- [120] J.W. Cahn, Critical point wetting, *Journal of Chemical Physics* 66 (1977) 3667-3672.
- [121] H. Kusumaatmaja, J. Leopoldes, A. Dupuis, J.M. Yeomans, Drop dynamics on chemically patterned surfaces, *Europhysics Letters* 73 (2006) 740-746.
- [122] A.J. Briant, A.J. Wagner, J.M. Yeomans, Lattice Boltzmann simulations of contact line motion. II. Binary fluids, *Physical Review*, E 69 (2004).
- [123] M.R. Swift, E. Orlandini, J.M. Yeomans, Lattice-Boltzmann simulations of liquid-gas and binary fluid systems, *Physical Review*, E 54 (1996) 5041-5052.
- [124] S. Succi, *The Lattice Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond*, Numerical Mathematics and Scientific Computation (2001).
- [125] K.A. Brakke, The surface evolver, *Experimental Mathematics* 1 (1992) 141-165.
- [126] S. Brandon, N. Haimovich, E. Yeger, A. Marmur, Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size, *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 237-243.
- [127] J. Buehrle, S. Herminghaus, F. Mugele, Impact of line tension on the equilibrium shape of liquid droplets on patterned substrates, *Langmuir* 18 (2002) 9771-9777.
- [128] J.K. Spelt, A.W. Neumann, Surface-Tension Components - Comments to Vanoss, C.J. Etal, *Journal of Colloid and Interface Science* 122 (1988) 294-297.
- [129] M. Hoorfar, A. Amirfazli, J.A. Gaydos, A.W. Neumann, The effect of line tension on the shape of liquid menisci near stripwise heterogeneous walls, *Advances in Colloid and Interface Science* 114 (2005) 103-118.
- [130] D. Li, A.W. Neumann, Surface Heterogeneity and Contact-Angle Hysteresis, *Colloid and Polymer Science* 270 (1992) 498-504.
- [131] D.Y. Kwok, R. Lin, M. Mui, A.W. Neumann, Low-rate dynamic and static contact angles and the determination of solid surface tensions, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 116 (1996) 63-77.
- [132] R.M. Prokop, O.I. delRio, N. Niyakan, A.W. Neumann, Interfacial tension from the height and diameter of sessile drops and captive bubbles with an arbitrary contact angle, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 74 (1996) 534-541.
- [133] M. Hoorfar, M.A. Kurz, A.W. Neumann, Evaluation of the surface tension measurement of axisymmetric drop shape analysis (ADSA) using a shape parameter, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 260 (2005) 277-285.
- [134] Y. Rotenberg, L. Boruvka, A.W. Neumann, Determination of Surface Tensions and Contact Angles from the Shape of Axisymmetric Interfaces, *Journal of the American Oil Chemists Society* 59 (1982) A297-a297.
- [135] M. Hoorfar, A.W. Neumann, *Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) for the determination of surface tension and contact angle*, 2004, pp. 727-743.
- [136] P. Cheng, A.W. Neumann, Computational Evaluation of Axisymmetrical Drop Shape Analysis-Profile (Adsa-P), *Colloids and Surfaces* 62 (1992) 297-305.
- [137] C.N.C. Lam, R. Wu, D. Li, M.L. Hair, A.W. Neumann, Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis, *Advances in Colloid and Interface Science* 96 (2002) 169-191.

Agradecimientos

En este mundillo del mojado no es difícil poder caer, en algún momento, en el pesimismo y la frustración, al ser una disciplina especialmente poco agradecida, dentro de lo generalmente poco agradecido que es la profesión de investigador. Durante el desarrollo de todo el trabajo plasmado en esta Tesis Doctoral, uno encuentra momentos en los que se plantea qué está haciendo y para qué sirve lo que hace. Sobre todo, cuando ésta es una de las preguntas más escuchadas desde que empecé en la investigación y que aun hoy día, me cuesta responder.

He de confesar, que pese a que reconozco la posibilidad de caer en esta decepción, mi ánimo y entusiasmo permanece intacto. Y a todos los que voy a citar se lo debo. Por esa razón quería introducir de esta forma tan poco habitual este apartado de Agradecimientos:

Este Tesis Doctoral no hubiera sido posible sin la importante ayuda y colaboración de mis directores de Tesis Miguel Cabrerizo Vilchez y Miguel Ángel Rodríguez Valverde.

A Miguel, por haber puesto a mi servicio su gran talento, ingenio, creatividad y experiencia. Por haber confiado en mi trabajo y haberlo valorado siempre.

A Migue, por haber sido mi principal instructor y maestro. Por tantas y tantas horas que ha ocupado en mí y por haber sido crítico o complaciente, cuando tenía que serlo. Te estaré eternamente agradecido.

Continuando en el grupo, quiero hacer mención especial a Roque Hidalgo. Por dar todo el sentido a los seminarios. En concreto en mi caso, ha tenido una gran influencia motivadora.

A Alberto Martín y Julia, por haber sido grandes consejeros, estimuladores y amigos.

A Pedro Gea por sus buenos consejos y al otro Pedro (moro), por su incesante apoyo y compañía, antes de dejarme tirado.

A Carmen, Felipe y Ramón, actuales “contact-angeleres”. Por haberme aguantado ahí abajo.

Al resto de precarios del grupo I8 que están y que se fueron. No quiero nombrarlos a todos porque seguro me dejaría alguno en el tintero. ¡Sois muchos!

En general al grupo de Física de Fluidos y Biocoloides. Todos buenos compañeros y grandes científicos.

Saliendo del grupo, me gustaría agradecer a los dos responsables de mis estancias, Julia Yeomans del (Oxford School of Theoretical Physics) y Morgan Alexander (School of Pharmacy, Nottingham). Por su ayuda y apoyo durante mi estancia y después. Mención especial a Halim Kusumaatmaja, colaborador y más que un apoyo durante mi estancia en Oxford.

A Abraham Marmur, por haberse mostrado tan entusiasmado al conocer mi trabajo.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología (proyectos: MAT2004-06872-C03-01, MAT2007-66117), y Junta de Andalucía (proyectos FQM-02517, FQM-04325) por haberme financiado durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. También, al European Social Fund (ESF)

Y saliendo un poco del trabajo, quisiera agradecer con especial énfasis a mi madre. Persona por y para la que ha nacido esta Tesis Doctoral.

A mi padre, y hermanos por su ayuda, cariño y por ser para mí grandes referentes.

A todos mis amigos extremeños. Por estar ahí, pese a la distancia.

Y finalmente y no por ello menos importante, a Estela. La que mas ha padecido esta Tesis y la que más debo en general. Por su cariño, comprensión y apoyo.

A todos,

¡Muchas gracias!