



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Doctorado Institucional en Ingeniería y
Ciencia de Materiales

MOJADO DE LÍQUIDOS EN SUPERFICIES
RUGOSAS: UNA APROXIMACIÓN POR
TENSIONES SUPERFICIALES EFECTIVAS

TESIS

PARA OPTAR AL GRADO DE:

**Doctor en Ingeniería y Ciencia de
Materiales**

P R E S E N T A :

Gregorio Sánchez Balderas

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. José Elías Pérez López



San Luis Potosí, S. L. P., a 20 de Enero de 2023



Mojado de líquidos en superficies rugosas: una aproximación por tensiones superficiales efectivas por Gregorio Sánchez Balderas se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NonComercial 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

Mojado de líquidos en superficies rugosas: una aproximación por tensiones superficiales efectivas

DOCTORADO INSTITUCIONAL EN INGENIERÍA
Y CIENCIA DE MATERIALES

Tesis presentada para optar al grado de Doctor

Por

Gregorio Sánchez Balderas

Bajo supervisión de:

Dr. José Elías Pérez López



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI, INSTITUTO DE
FISICA

16 de enero de 2023

Constancia

El presente sirva para constatar que la tesis titulada, “*Mojado de líquidos en superficies rugosas: una aproximación por tensiones superficiales efectivas*” y sometida por el M. C. Gregorio Sánchez Balderas en cumplimiento parcial de los requisitos de egreso del Doctorado Institucional en Ingeniería y Ciencia de Materiales de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, ha sido revisada y aprobada bajo nuestra supervisión.

Asesor

Dr. José Elías Pérez López
Profesor–Investigador
Instituto de Física

Sinodal

Dr. Bernardo Yáñez Soto
Profesor–Investigador
Cátedra–CONACYT

Sinodal

Dr. Juan Faustino Aguilera Granja
Profesor–Investigador
Instituto de Física

Sinodal

Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro
Profesor–Investigador
IICO UASLP

Sinodal Externo

Dra. Carmen Lucía Moraila Martínez
Profesor–Investigador
Facultad de Ciencias Físico–Matemáticas
Universidad Autónoma de Sinaloa
Pervasive Electronics Advanced Research
Laboratory (PEARL)
Dept. Electronics and Computer Technology
Faculty of Sciences
Universidad de Granada, España

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI, INSTITUTO DE FISICA

Resumen

Doctorado Institucional en Ingeniería y Ciencia de Materiales

Mojado de líquidos en superficies rugosas: una aproximación por tensiones superficiales efectivas

Por Gregorio Sánchez Balderas

El mojado de superficies rugosas es complejo y requiere de nuevas herramientas que permitan describir este fenómeno. Este estudio muestra la utilidad de las tensiones/energías superficiales efectivas para la descripción de la mojabilidad en superficies rugosas y estructuradas. Estudiamos superficies rugosas de poliestireno fabricadas mediante separación de fases, cuya topografía fue caracterizada por microscopía de fuerza atómica (AFM). Evaluamos el mojado con líquidos de diferente naturaleza polar mediante ángulo de contacto de gota sésil (un método estático) y el método de aguja (un método dinámico). Los resultados fueron analizados mediante la ecuación de estado (EQS), la teoría de las componentes de la tensión superficial (STC) y la ecuación de Chibowski; todos modelos semi-empíricos para determinar la tensión/energía de las superficies.

Encontramos que existen dos grupos de líquidos en el mojado de una superficie de poliestireno: baja o nula polaridad y alta polaridad. Los primeros no son susceptibles a la rugosidad superficial de las películas, mientras que los segundos perciben la rugosidad de las películas. Esto marca una restricción al uso de las ecuaciones para evaluar superficies rugosas, cuya descripción es mejor usando en ambos casos (EQS y STC) líquidos de alta polaridad.

Mediante el método dinámico probamos la equivalencia en tendencias de los resultados para la energía/tensión superficial aparente/efectiva en superficies rugosas con alta adhesión a través de la EQS y la ecuación de Chibowski, un método que establece la energía superficial aparente mediante ángulos de avance y retroceso.

Agradecimientos

A mis padres y hermanos, que aunque no paso mucho tiempo con ellos, siempre estarán en las buenas y sobre todo en las malas.

Al Dr. Elías Pérez por haberme invitado a trabajar a su laboratorio en abril de 2014, donde a la fecha sigo participando.

A los miembros de mi comité evaluador, por tomarse el tiempo de evaluar este documento.

Al Dr. Bernardo Yáñez, por abrirme las puertas del LANIMFE para las pruebas de ángulo de contacto y por todas las discusiones sobre este trabajo.

Al Dr. Faustino Aguilera, por sus aportaciones a este estudio, ya que desde la maestría se coló a este comité evaluador.

Al Dr. Armando Domínguez Ortíz (†) por haber formado parte del comité evaluador pero que desgraciadamente ya no está con nosotros.

Al Dr. Raúl Balderas, por siempre elogiar y alentar mi trabajo.

A la Dra. Carmen Moraila, por haber aceptado ser mi evaluadora externa.

Al Dr. Juan de Dios Hernández, por las colaboraciones resultado de este trabajo de tesis.

A mis amigos, por todos esos momentos de desestrés que hicieron más agradable este periodo. A todos los que forman parte del PolyLab: Edgar, Sofía, Andrés, Eliseo, Mariana, Verónica, Daniel, Ingrid, Susy, Erick, Alonso, Nazareth, Victor, Antonio, Norma, Guadalupe, Juan Pablo, Abel, ... y por los que formaron parte de el, Marissa, Victoria, Rafael, Giovani, Juan Pablo, Diana, María, etc. A la Dra. Daniela Salado, por unirse al grupo de Polímeros y hacerlo más grande.

A Cristy Cázares y Mari Miranda, por su amistad y todos los ratos de seriedad en su oficina.

A Edgar Armendáriz, por ser un buen compañero y amigo. Y a Betty, por acompañarnos en muchas de mis mudanzas.

A Silvia Jongitud, por su amistad y todas las tardes de ejercicio paseando a los perros.

A Karim, a quien quiero mucho por tanto y por todo.

A Alondra Cedillo, por estar siempre ahí, por atender mis llamadas a media noche y por darnos consejos mutuamente.

A Diana Zapata y María Ibarra, por compartir conmigo sus conocimientos y su amistad, las quiero.

A mis alumnas, Sofía Chávez, Judith Acuña, Fabiola Cardoso, porque alimentan mis ganas de formar nuevos y mejores profesionistas.

A Rubi y Erick, por ser mi familia estos años lejos de casa.

No puedo dedicarle a cada persona que ha estado en mi vida estos últimos años, pero agradezco profundamente a todos y cada uno de ellos que se permitieron estar ahí, ya sea a quién me cortaba el cabello cada dos semanas por mi ansiedad, a quienes preparaban la comida que me alimentaba y a aquellos médicos que me atendieron en momentos de vulnerabilidad.

Finalmente, agradezco a CONACYT por el financiamiento para estudios de posgrado con la beca otorgada al CVU 659625.

Índice general

Constancia	i
Resumen	ii
Agradecimientos	iii
Índice General	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	xi
Abreviaturas	xii
Justificación	xiv
Objetivo General	xv
Objetivos Específicos	xv
1. Introducción a los Fenómenos Interfaciales	1
1.1. Mojabilidad	2
1.2. Superhidrofobicidad	6
1.2.1. Efecto Loto	6
1.2.2. Efecto Pétalo	8
2. Histéresis del Ángulo de Contacto	10
2.1. Efecto de la Rugosidad	10
2.2. Ángulos de Avance y Retroceso	11
2.2.1. Fenómeno stick-slip y Anclaje Superficial	15
3. Determinación de la Energía Superficial	17
3.1. Teoría de las Componentes de la Tensión Superficial (STC)	18
3.1.1. Método de van Oss-Chaudhury-Good	19
3.1.2. Raíces Negativas	20

3.1.3. Regresión Lineal	22
3.2. Ecuación de Estado	23
3.2.1. Tensiones Superficiales Efectivas	25
3.3. Ecuación de Chibowski	27
3.4. Adhesión	27
3.4.1. Trabajo de Adhesión	28
3.4.2. Adhesión Polar	29
3.5. Trabajo de Esparcimiento	30
4. Materiales y Métodos	32
4.1. Materiales	32
4.1.1. Fabricación de Películas	32
4.2. Método de Separación de Fases	33
4.2.1. Líquidos de Prueba	34
4.3. Métodos	35
4.3.1. Microscopia de Fuerza Atómica	35
4.3.2. Goniómetro	36
4.3.3. Gota Sésil	37
4.3.4. Método de Aguja	37
5. Resultados y Discusión	39
5.1. Tensiones Superficiales Efectivas	41
5.1.1. Conclusiones Parciales	47
5.2. Dependencia de la Polaridad del Líquido en el Mojado Superficial	54
5.2.1. Ecuación de Estado	58
5.2.2. Componentes de la Tensión Superficial	62
5.2.3. Tensión Interfacial Efectiva Sólido-Líquido	68
5.2.4. EQS vs. STC	68
5.2.5. Conclusiones Parciales	73
5.3. Efecto de la Estructura	84
5.3.1. Histéresis del Ángulo de Contacto	86
5.3.2. Fenómeno de Anclaje	89
5.3.3. Energía Aparente o Efectiva	91
5.3.4. Trabajos de Adhesión y Esparcimiento	92
5.4. Conclusiones Parciales	96
Conclusiones Generales	97
Artículos Publicados	99
Bibliografía	101

Índice de figuras

1.1.	Diagrama esquemático de la interfaz entre un medio sólido y uno líquido.	1
1.2.	Representación de las tensiones superficiales en la línea triple de contacto de una gota sobre una superficie.	3
1.3.	Estados de mojado que caracterizan a una superficie sólida. Puede depender de la naturaleza del sólido, del líquido o incluso de la rugosidad superficial.	5
1.4.	Hojas del loto, cuya repelencia al agua es debida a su estructura jerárquica. En b–e) se muestran micrografías SEM del lado superior de la hoja donde muestra las papilas con cúmulos de clústers y microtúbulos cerosos. Reimpreso de 2011 Ensikat et al [21]; licensee Beilstein-Institut.	7
1.5.	Micrografías SEM del pétalo de una rosa roja. En a) el arreglo de micropapilar y en b) un acercamiento que detalla los nanopliegues sobre las papilas. El ángulo de contacto es de 152.4° e incluso cuando se voltea la superficie, la gota permanece adherida a ella. Reimpreso con permiso de Feng et al. [23]. Copyright 2008 American Chemical Society.	8
1.6.	Ilustración sobre los estados de mojado de una gota de agua en un pétalo de rosa y una hoja de loto. Reimpreso con permiso de Feng et al. [23]. Copyright 2008 American Chemical Society.	9
2.1.	Representación esquemática de los ángulos de contacto en una superficie rugosa. El ángulo de Young (θ_Y) es medido localmente, mientras que el ángulo aparente (θ_{ap}) es un promedio global.	11
2.2.	Diferentes configuraciones de métodos para obtener ángulos de avance y retroceso, a) plana inclinado, b) metodo de aguja, c) placa de Wilhelmy. En d) se muestra un goniómetro típico para medir ángulo de contacto. Adaptado de [25], Copyright (2022), con permiso de Elsevier.	12
2.3.	Ángulos de avance (izq.) y retroceso (der.) medidos mediante el método de aguja.	12
2.4.	Ilustración de la energía libre de Gibbs de un líquido sobre una superficie rugosa y su relación con los ángulos de avance y retroceso. Adaptado con permiso de ICE Virtual Library, Open Access 2019 [6].	13
2.5.	Ilustración de los perfiles de gotas sobre superficies a) planas y homogéneas donde el ángulo de avance es constante y en b) rugosas y heterogéneas donde la línea triple se ancla y c) una foto de los ángulos de avance del agua sobre película plana de PDMS.	16
3.1.	Gráfica típica de la EQS para determinar la tensión superficial de un sólido.	26

3.2. Representación más común de las interacciones entre un líquido (L) y sólido (S) de acuerdo a sus polaridades.	30
3.3. Ilustración de los tres escenarios de la mojabilidad de superficies de acuerdo al parámetro de esparcimiento.	31
4.1. Representación esquemática de la formación de superficies rugosas de PS.	34
4.2. Microscopio de fuerza atómica, Dimension Edge (Bruker).	35
4.3. Goniómetro ramé-hart 295-U1 (LANIMFE-UASLP).	36
4.4. Gota sésil sobre superficie de poliestireno. El ángulo de contacto es medido mediante el algoritmo de LB-ADSA en imageJ.	37
4.5. Método de aguja mediante el cual se obtienen los ángulos de avance y retroceso.	38
5.1. Imágenes 2D de las superficies de PS rugosas. La concentración usada de PS en la mezcla de PS/PBMA es: a) 100, b) 80, c) 20 y d) 35 % los cuales están ordenados en orden creciente de factor de área r_a	41
5.2. Imágenes 2D de las superficies de PS rugosas. La concentración usada de PS en la mezcla de PS/PBMA es: e) 47.5, f) 45, g) 50 y h) 40 % los cuales están ordenados en orden creciente de factor de área r_a	42
5.3. Perfiles representativos de los picos y valles presentes en las imágenes de AFM de las Figuras 5.1 y 5.2.	43
5.4. Ángulos de contacto de glicerol (rojo), etilenglicol (azul) y agua (cuadros vacíos), sobre superficies de poliestireno rugosas.	44
5.5. Tensión superficial efectiva del poliestireno rugoso.	45
5.6. Tensión interfacial sólido-líquido efectiva del glicerol (rojo), etilenglicol (azul) y agua (cuadro vacío) con las superficies de poliestireno rugoso.	46
5.7. Perfiles representativos de los picos y valles presentes en las películas rugosas de poliestireno.	54
5.8. Ángulos de contacto estáticos con seis líquidos que abarcan un amplio rango en polaridad.	55
5.9. Universalidad del ángulo de contacto con el factor de rugosidad de Wenzel. Los datos con EG, G y W son sobre nuestras superficies rugosas de PS. En negro se muestra en ángulo de contacto con hexadecano sobre superficies de Silicio, tomados de la Ref. [90], reimpresso con permiso de la ACS (https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp5071117). Los datos en superficies de cobre y aluminio son tomados de la referencia [91], reimpresso con el permiso de Elsevier (https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979722018720).	56
5.10. Gráfica de los ajustes con la EQS para determinar la tensión superficial. En azul se muestran los líquidos del grupo de baja polaridad, y en negro los de alta polaridad.	58
5.11. $\gamma_{lv} \cos \theta$ vs. γ_{lv} . en la superficie plana de PS. Las líneas sólidas son ajustes usando los dos grupos de líquidos de la Tabla 5.1.	59
5.12. Gráfica de los ajustes con la EQS para determinar la tensión superficial en las superficies rugosas de PS. Cada ajuste corresponde a una γ_{sv}	60

5.13. Valores del parámetro β calculados para las películas de poliestireno rugosas. El valor reportado por Kwok et al. [57] corresponde al cuadro negro lleno. Estos valores incrementan a r_a grandes y parecen no tener una tendencia específica.	61
5.14. Raíz cuadrada de la componente dispersiva o Lifshitz-van der Waals en las superficies de poliestireno rugosas. Los datos son de los seis tripletes de menor número de condición en la Tabla 5.3.	63
5.15. Raíz cuadrada de la componente polar ácida en las superficies de poliestireno rugosas. Los datos son de los seis tripletes de menor número de condición en la Tabla 5.3	64
5.16. Raíz cuadrada de la componente polar básica en las superficies de poliestireno rugosas. Los datos son de los seis tripletes de menor número de condición en la Tabla 5.3.	65
5.17. Energía superficial total de las películas de poliestireno rugosas calculada mediante la Ec. 3.4 usando los valores encontrados para cada triplete.	66
5.18. Componentes de la tensión superficial calculados con la STC mediante regresión lineal. Los ajustes lineales son los valores promedio de ambas componentes en la superficie plana.	67
5.19. Tensión interfacial efectiva sólido-líquido calculada mediante la EQS. El cálculo se hizo para todos los líquidos a pesar de que solo se obtuvieron resultados para EG, G y W.	69
5.20. Tensión interfacial efectiva sólido-líquido calculada mediante la STC. Para cada líquido incrementa debido a mayor área de contacto del líquido con las superficies rugosas.	70
5.21. Ángulos de contacto calculados con la EQS (en negro) y con la STC (en azul), comparados con los ángulos de contacto medidos experimentalmente. La línea punteada muestra el caso cuando ambos ángulos son equivalentes.	71
5.22. Ángulos de contacto calculados con la EQS (en negro) y con la STC (en azul), comparados con los ángulos de contacto medidos experimentalmente. La línea punteada muestra el caso cuando ambos ángulos son equivalentes.	72
5.23. Imágenes 2D de AFM de las películas rugosas de poliestireno, el r_a es en a) 1.007 (100 %), b) 1.13 (80 %), c) 1.38 (20 %), d) 1.41 (50 %), e) 1.65 (40 %) y f) 2.01 (40 %). De a)–e) fueron preparadas 24 hrs. después de hacer la mezcla de polímeros, f) fue preparada después de 96 hrs.	84
5.24. Histogramas de altura en imágenes de AFM de las superficies rugosas de PS en la Figura 5.23.	85
5.25. Ángulos de contacto de avance y retroceso del agua sobre superficies de PS.	86
5.26. Ángulos de contacto de avance y retroceso del glicerol sobre superficies de PS.	87
5.27. Representación esquemática de la evaluación del ángulo de avance en superficies planas (izq.) y rugosas (der.).	87
5.28. Histéresis del ángulo de contacto con agua y glicerol.	88
5.29. Análisis por inundado mediante WSxM. Las zonas grises son las consideradas como cavidades, mientras que las azules son una altura base promedio para la medición. En la práctica, estas zonas azules representan la parte del sólido rugoso donde se posa el líquido si fuera el caso de mojado de Cassie & Baxter.	89

5.30. Histogramas de volumen en las películas de poliestireno mostradas en la Figura 5.23. Estos corresponden al volumen promedio a una altura máxima representativa.	90
5.31. Energía total aparente del las películas rugosas de poliestireno calculada con la Ec. 3.3, comparadas con los resultados de la EQS (Eq. 3.21) publicados en la Ref. [62].	91
5.32. Trabajo de adhesión sólido-líquido (en negro) y trabajo de esparcimiento sólido-líquido (en azul) para el a) agua y b) glicerol.	93
5.33. Representación esquemática de una gota de líquido sobre las superficies rugosas de poliestireno. El tamaño de las cavidades (principalmente el ancho) previene o facilita la penetración del líquido, causando el incremento de la histéresis de adherencia.	95

Índice de tablas

3.1. Tensiones superficiales γ_{sv} (en mJ/m^2) aparentes en Teflon PTFE calculadas usando la ecuación de estado para tensiones interfaciales (Eq.3.22). . . .	25
4.1. Componentes de la energía superficial (en mJ/m^2) de los polímeros PS y PBMA a 20°C	32
4.2. Componentes de la tensión superficial de los líquidos de prueba a 20°C . .	35
5.1. Grupo de líquidos dependiendo de su polaridad.	55
5.2. Ajustes con la EQS en la superficie plana ($r_a = 1.003$) de PS, y su coeficiente de determinación R^2	60
5.3. Los 20 tripletes formados con la combinación de los 6 líquidos en la Tabla 4.2 y sus correspondientes números de condición.	62
5.4. Parámetros calculados mediante el análisis por inundado (flooding analysis) en WSxM.	91

Abreviaturas

CA	Contact Angle
EQS	Equation Of State
STC	Surface Tension Components
ACA	Advancing Contact Angle
RCA	Receding Contact Angle
CAH	Contact Angle Hysteresis

*A mis abuelos, que aunque ya no están
con nosotros, siempre estarán en mis pensamientos.*

*A mis padres, que a base de esfuerzo
y trabajo me sacaron adelante.*

*A mi yo de hace 10 años,
por no rendirse a pesar de todo.*

La ciencia inclusiva y diversa es mejor ciencia.

Justificación

El mojado de superficies es un fenómeno presente en los campos industriales, médicos, científicos, y más aún en la vida cotidiana. Su estudio ha llevado a múltiples métodos, teorías y ecuaciones en superficies planas y homogéneas, sin embargo, hasta ahora no se ha dado una descripción de lo que sucede en superficies rugosas. Los modelos más simples y comúnmente usados, derivan de la ecuación de Young, pero no suelen ser usados directamente debido a que son válidos únicamente en superficies planas y químicamente homogéneas. Los modelos clásicos, propuestos en las décadas 30-50 del siglo pasado, dan una descripción errónea y no concuerdan con los datos experimentales en la mayoría de los casos. Las tensiones superficiales efectivas son una alternativa para describir este fenómeno en superficies rugosas. Estas no tienen la necesidad de utilizar algún parámetro de la geometría superficial de los sólidos.

Objetivo General

Modelar el fenómeno de mojado de líquidos en superficies rugosas usando las tensiones superficiales efectivas.

Objetivos Específicos

- Fabricar superficies rugosas de poliestireno de una forma sencilla y que permita la modulación de la rugosidad.
- Evaluar ángulos de contacto en superficies rugosas de poliestireno.
- Utilizar líquidos con un amplio rango de polaridad.
- Evaluar la mojabilidad mediante la ecuación de estado y componentes de la tensión superficial, dos modelos usados para describir el mojado en superficies planas.

Capítulo 1

Introducción a los Fenómenos Interfaciales

Casi todos los fenómenos que ocurren cuando ponemos dos medios (α y β) en contacto se dan únicamente en la *interfaz*, comúnmente conocida como *región interfacial*. Esta zona tiene un grosor δ y sus propiedades son diferentes a las fases α y β . El grosor δ dependerá de la naturaleza de los medios y algunos otros factores. Si pudiéramos observar muy de cerca, veríamos como al acercarnos a la interfaz comienzan a haber cambios en la densidad, composición, estructura, etc. [1, 2]. Estos cambios normalmente terminan hasta que comienza a ser homogénea la fase α o β [3]. Para medios distintos en naturaleza, esta región delimita a ambos y evita que se mezclen entre ellos.

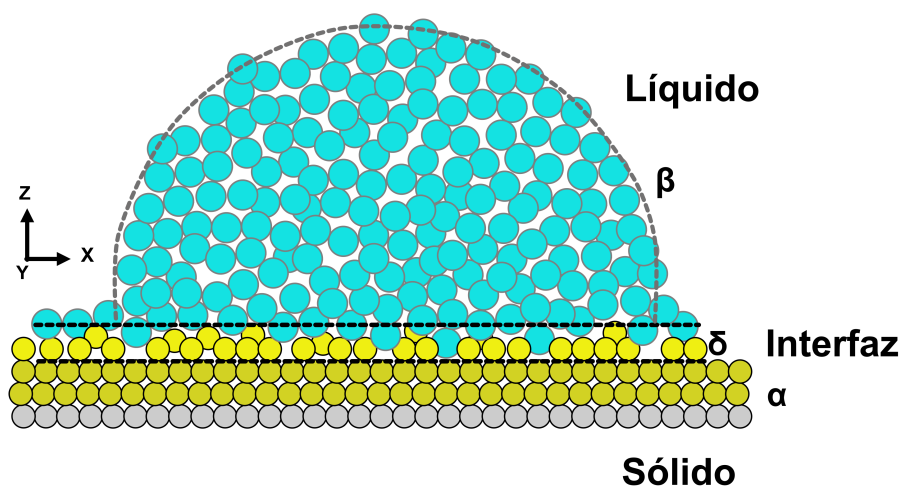


FIGURA 1.1: Diagrama esquemático de la interfaz entre un medio sólido y uno líquido.

El estudio de las propiedades de las superficies e interfaces es esencial, ya que las propiedades de los materiales en esta región difiere profundamente de las propiedades de bulto [4]. Generalmente los fenómenos que ocurren en la interfaz determinan muchas de las propiedades mayormente utilizadas en la vida cotidiana, como son la lubricación de piezas mecánicas, en pinturas sobre diversos materiales o el mojado de superficies. Es por ellos que tiene muchas aplicaciones tanto en el sector industrial como en el científico. Particularmente la mojabilidad superficial ha llamado el interés en las últimas décadas [5] debido al descubrimiento de algunos efectos de mojado como son el *efecto loto*, el *efecto pétalo de rosa* y la *autolimpieza*. En esta sección abordamos los conceptos básicos sobre la mojabilidad de superficies, así como algunos de los efectos más llamativos de este tema.

1.1. Mojabilidad

La **mojabilidad** es la habilidad que posee un líquido de mantener el contacto con una superficie debido a fuerzas intermoleculares entre ambos. Aunque casi siempre que hablamos de mojabilidad suponemos que es entre un sólido y un líquido, también ocurre en sistemas líquido-líquido y sólido-sólido. Entonces, la mojabilidad se refiere a la habilidad de interacción entre dos medios. Para el caso del sistema sólido-líquido, la mojabilidad esta relacionada con la adhesión relativa entre ellos. Es cuantificable mediante un parámetro macroscópico conocido como **ángulo de contacto** que depende de la tensión o energía superficial de los medios.

Los primeros conceptos de hidrostática relacionados con la tensión superficial surgieron en la antigua Grecia. Incluso algunos estudios de Galileo alrededor del 1600 tuvieron cierta relevancia en el principio de flotación, el fenómeno de capilaridad, etc. Leonardo da Vinci documentó acerca del fenómeno de capilaridad e introdujo el concepto de tenacidad, una idea sobre la tensión superficial de los líquidos que les permitía permanecer en forma esférica a volúmenes pequeños. Muchos otros autores hicieron contribuciones al entendimiento de la tensión superficial en el pasado, vale la pena mencionar el caso de Agnes Pockels, una mujer italiana autodidacta, quien colaboró con Lord Rayleigh, e introdujo la idea de la existencia de los ángulos dinámicos de avance y retroceso. Más tarde sus ideas se convertirían en un instrumento conocido como palangana de Langmuir que fue desarrollado por Irving Langmuir y Katherine Blodgett [6].

En 1805, Thomas Young propone las bases de la ahora conocida **ecuación de Young** [7]. No fue sino hasta 1863 [8], que Dupré postuló la ecuación propuesta por Young décadas

antes. Esta ecuación establecía el equilibrio mecánico en la línea triple de una gota líquida sobre una superficie plana y químicamente homogénea (ver Figura 1.2), a través de las tensiones interfaciales sólido-líquido (γ_{sl}), sólido-vapor (γ_{sv}) y líquido-vapor (γ_{lv}) dada por

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

donde $\gamma_{lv} \cos \theta_Y$ es la proyección sobre el eje X de la tensión líquido-vapor. Las tensiones involucradas en este sistema son representadas por las γ_{ij} , de las cuales solo γ_{lv} y γ_{sv} pueden ser determinadas directamente por diversos métodos. Sin embargo, γ_{sl} solo es accesible de forma indirecta y no puede ser evaluada de forma independiente [9].

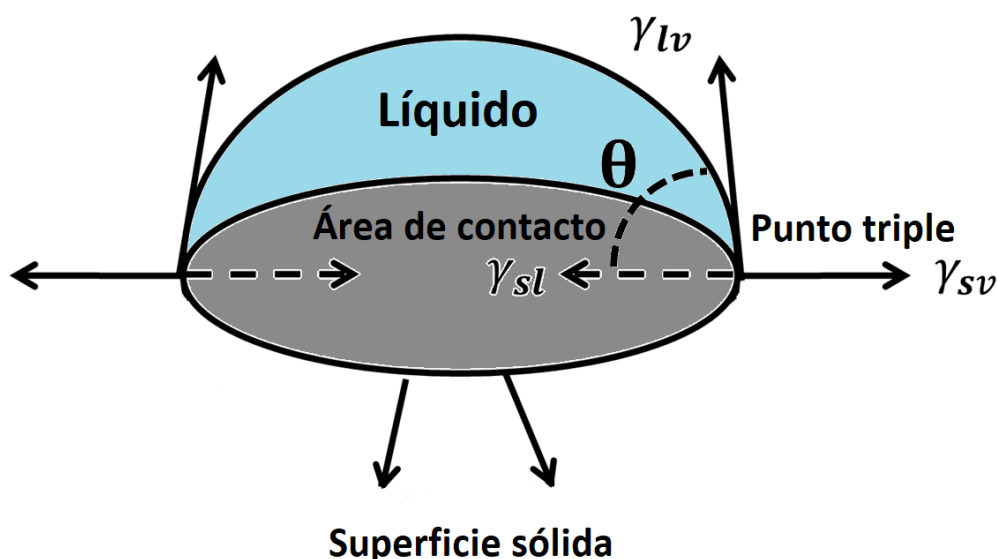


FIGURA 1.2: Representación de las tensiones superficiales en la línea triple de contacto de una gota sobre una superficie.

Este ángulo de contacto θ dependerá de la interacción sólido-líquido, así como de las energías cohesivas del mismo líquido, y debería ser único cuando es evaluado sobre una superficie que cumpla los criterios de la ec. de Young. Sin embargo, las superficies reales frecuentemente son rugosas, por lo que los ángulos de contacto medibles no son iguales al ángulo de Young. Algunas definiciones de ángulos de contacto se dan a continuación:

- *Ángulo de contacto de Young (o intrínseco)*– es el ángulo de contacto formado en una superficie plana, químicamente homogénea y que sigue la descripción de la Ec. 1.1. En principio, este ángulo de contacto corresponde al mínimo de energía para el sistema sólido-líquido y es termodinámicamente estable.

- *Ángulo de contacto local*– es el ángulo de contacto que existe localmente en el punto triple, este ángulo es inaccesible de medir ya que difiere a lo largo de la línea triple y el sólido fluctúa en cada punto. Para acceder a él debe evaluarse a escala microscópica.
- **Ángulo de contacto aparente**– este ángulo es el que frecuentemente se mide a escala macroscópica en un laboratorio. Es aproximadamente el promedio de los ángulos de contacto locales a lo largo de la línea triple. Este ángulo es afectado por la rugosidad presente en la superficie, por lo que los cálculos con éste traen efecto de la superficie. Sin embargo, existen varios tipos de ángulos de contacto aparentes [10, 11]:

Ángulo de contacto más estable– se supone que es el ángulo de contacto con la mínima energía libre de Gibbs del sistema. Muchos estudios aplican vibración a la superficie para lograr medirlo.

Ángulo de Wenzel– es el ángulo que adopta un líquido en una superficie rugosa cuando el líquido logra penetrar completamente las cavidades superficiales.

Ángulo de Cassie & Baxter– ángulo formado en una superficie rugosa o químicamente heterogénea.

Ángulo de contacto de avance– es el ángulo metaestable más grande alcanzado de forma dinámica por incremento de volumen o inclinación de la superficie.

Ángulo de contacto de retroceso– es el ángulo metaestable más bajo logrado mediante el decremento de volumen o inclinación de la superficie sólida.

Histéresis de ángulo de contacto– es la diferencia de los ángulos de avance y retroceso.

Ángulo de contacto dinámico– estos ángulos de contacto son medidos en condiciones de flujo, y se ven afectados por la velocidad de flujo y algunas propiedades del líquido como la densidad, viscosidad, etc.

Ángulo de contacto estático– es el ángulo de contacto medido con una gota sécil sobre una superficie. Para ser representativo tiene que evaluarse en varios puntos de la superficie. Este ángulo puede tomar cualquier valor dentro de los ángulos de avance y retroceso.

Dependiendo del valor que tome el ángulo de contacto, se pueden definir diferentes **tipos de superficies** (ver Figura 1.3). A continuación una clasificación general del mojado con agua:

Si el ángulo de contacto $\theta = 0^\circ$, la superficie se considera **autofóbica**, frecuentemente pasa cuando la tensión superficial del líquido es menor a la del sólido $\gamma_{sv} > \gamma_{lv}$, y corresponde al estado de mojado total.

El mojado parcial puede ocurrir de dos formas, la primera cuando $\theta < 90^\circ$ indica que la superficie tiene afinidad alta con el líquido por tanto este tiende a esparcirse sobre la superficie. Este caso también podría ocurrir si la superficie es lo suficientemente rugosa para causar la difusión del líquido y es considerada como **hidrófila**. El segundo caso es cuando $\theta > 90^\circ$, aquí la superficie repele en cierta medida al líquido, o debido a efectos de rugosidad no le permite difundirse. A estas superficies se les conoce como **hidrófobas**.

El caso más extremo de repelencia al agua es conocido como **superhidrofobicidad**. En este caso la superficie posee una estructura capaz de repeler por completo al agua, incluso sucede algo conocido como autolimpieza. La hoja del loto es un ejemplo claro de este efecto. Se ha reportado que para este tipo de superficies $\theta > 150^\circ$. A estas superficies se les conoce como **superhidrófobas** e incluso **autolimpiables** ($\theta = 180^\circ$).

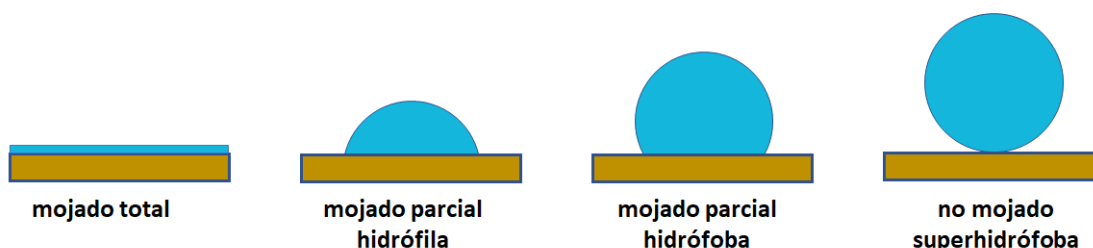


FIGURA 1.3: Estados de mojado que caracterizan a una superficie sólida. Puede depender de la naturaleza del sólido, del líquido o incluso de la rugosidad superficial.

Lo anterior clasifica de forma general los tipos de superficie y de mojado, sin embargo, cuando hablamos de superficies rugosas el fenómeno se vuelve más complejo debido a que incluye efectos de adsorción, adhesión, etc.

De los casos anteriores, llama la atención el caso particular de las superficies superhidrófobas. Dos efectos en la naturaleza presentan este fenómeno y es gracias a su estructura superficial que presentan esta repelencia al agua.

1.2. Superhidrofobicidad

La superhidrofobicidad se ha conocido desde épocas antiguas, sin embargo, fueron descubiertas en 1977 cuando Barthlott y Ehler observaron la super-repelencia al agua y las propiedades de auto-limpieza de las hojas del loto y de algunas otras plantas [12-15]. No es casualidad que científicos esten interesados en fenómenos que ocurren en la naturaleza, muchos avances tecnológicos recientes estan basados en lo que observamos en plantas, aves, animales acuáticos, e incluso bacterias. Esta rama de la ciencia es un campo reciente y se le conoce como **Biomimética**. Deriva de la palabra griega *biomimesis*, que es literalmente imitar a la naturaleza, a los organismos vivos. Generalmente se estudia la formación, estructura, funciones y procesos biológicos con la finalidad de imitarlos artificialmente.

En las superficies superhidrófobas es difícil el mojado, frecuentemente poseen ángulos de contacto mayores a 150° , y si son auto-limpiables las gotas rodarán a ángulos de inclinación menores a 5° [16]. Esto se puede lograr por dos formas: con una superficie de muy baja energía como el teflón e incluso funcionalizadas con silanos, o una superficie con una estructura capaz de repeler a los líquidos debido a su estado de mojado. Esto último es debido a la existencia de estructura jerárquica en la superficie del sólido.

Dos criterios muy generales deben de cumplir las superficies superhidrófobas [17]:

- Un ángulo de contacto muy grande, frecuentemente $\theta \geq 150^\circ$.
- Un bajo ángulo de inclinación para que rueden las gotas fuera de la superficie.

Los dos efectos de superhidrofobia mejor conocidos en la naturaleza son el **efecto loto** y el **efecto pétalo**. Ambos se caracterizan por tener ángulos de contacto mayores a 150° , sin embargo, la adherencia es lo que los diferencia [18].

1.2.1. Efecto Loto

El más famoso de los biomateriales auto-limpiables es el lirio acuático *Nelumbo Nucifera* y ha sido conocido desde hace más de 2000 años. Su alto grado de hidrofobicidad lo caracteriza, ya que puede tener ángulos de contacto de $164 \pm 3^\circ$ [19] y las gotas tienden a rodar a muy bajos ángulos debido a su baja adhesión. Esta propiedad se logra gracias a que sus estomas estan formados por estructuras tipo papilas, sobre las cuales crecen pequeños túbulos, haciendo con esto una estructura jerárquica (ver Figura 1.4). Debido a

esto, las hojas de loto se han vuelto el arquetipo para la innovación de tecnologías con propiedades similares. Este efecto se ha visto en muchas plantas del mundo vegetal, como lo son algunos guisantes de jardín (*Pisum sativum*), el taro (*Colocasia esculenta*) etc., que también llegan a tener ángulos superiores a 150° [20].

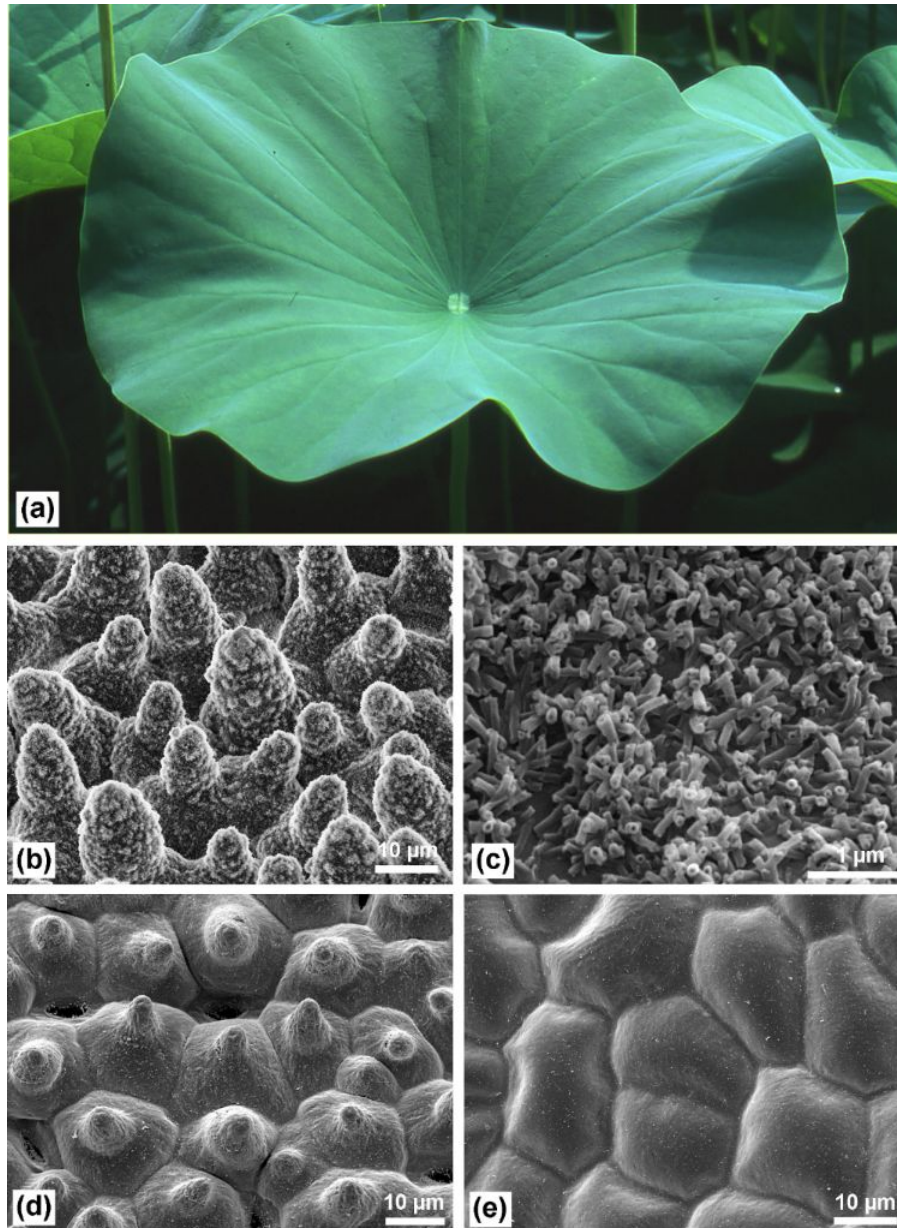


FIGURA 1.4: Hojas del loto, cuya repelencia al agua es debida a su estructura jerárquica. En b–e) se muestran micrográficas SEM del lado superior de la hoja donde muestra las papilas con cúmulos de clústers y microtúbulos cerosos. Reimpreso de 2011 Ensikat et al [21]; licensee Beilstein-Institut.

Frecuentemente esta superhidrofobia es interpretada mediante el estado de mojado de Cassie & Baxter, ya que debido a sus microtúbulos cerosos, el agua no puede penetrar

las estructuras y por eso la adhesión es prácticamente nula. Esto último se refiere a que la histéresis del ángulo de contacto es nula, ya que las gotas ruedan apenas se incline ligeramente la hoja. Algunos autores han tratado estas hojas de tal forma que los microtúbulos se pierden, con esto logran que gotas de agua permanezcan adheridas a la superficie incluso cuando la hoja se ha inclinado 90° [22].

1.2.2. Efecto Pétalo

El caso de las rosas es otro ejemplo de superhidrofobia, pero solo cumple el criterio del ángulo de contacto.

Este efecto fue descubierto en 2008 por Feng et al. [23] y acuñó el término *efecto pétalo* y describía la coexistencia de ángulos de contacto muy altos con una fuerte adhesión entre el líquido y la superficie evaluada. Este estudio fue hecho utilizando superficies de pétalos de rosas rojas (*rosea Rehd*) cuya estructura consta de arreglos periódicos de micropapilas y sobre estas, nanopliegues (ver Figura 1.5).

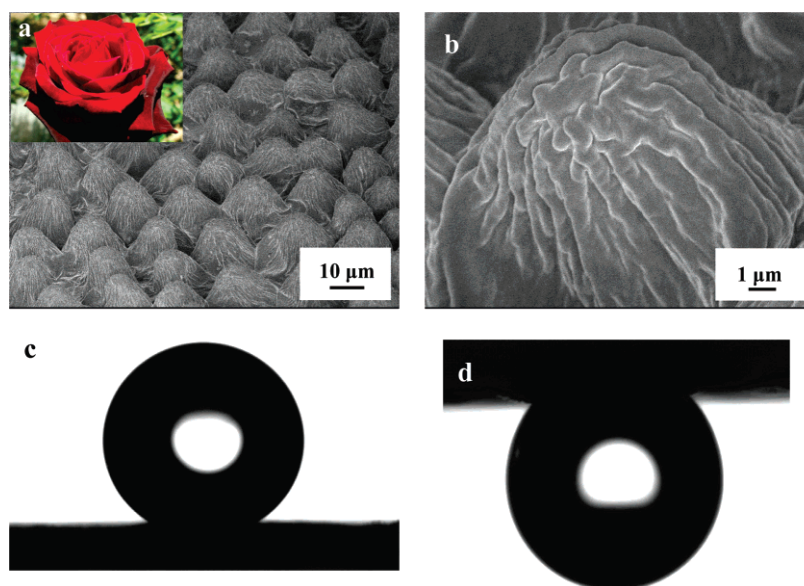


FIGURA 1.5: Micrografías SEM del pétalo de una rosa roja. En a) el arreglo de micropapilar y en b) un acercamiento que detalla los nanopliegues sobre las papilas. El ángulo de contacto es de 152.4° e incluso cuando se voltea la superficie, la gota permanece adherida a ella. Reimpreso con permiso de Feng et al. [23]. Copyright 2008 American Chemical Society.

Al igual que la hoja de loto, también es una estructura jerárquica. Esta estructura provee de ángulos de contacto muy grandes, arriba de 150° , sin embargo, el estado de mojado es

una mezcla entre Cassie & Baxter (sobre los nanoplegues) y Wenzel (en las papilas) (ver Figura 1.6). Esto se da debido al tamaño de las papilas, que debido al espacio entre cada una de ellas, permite la impregnación del líquido.

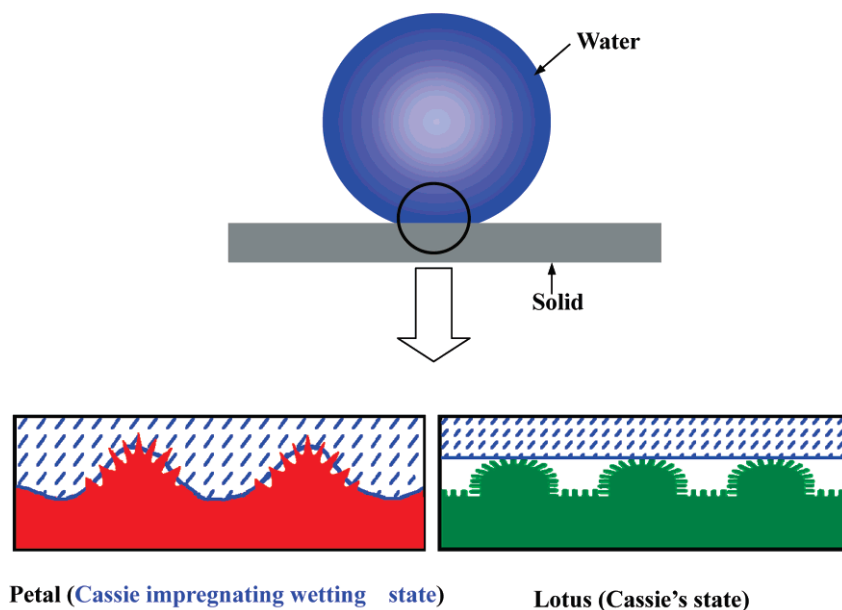


FIGURA 1.6: Ilustración sobre los estados de mojado de una gota de agua en un pétalo de rosa y una hoja de loto. Reimpreso con permiso de Feng et al. [23]. Copyright 2008 American Chemical Society.

Esta impregnación hace que el líquido se adhiera a la estructura baja de las micropapilas y, aunque los ángulos sean muy grandes, no le permitirá rodar a las gotas cuando la superficie sea inclinada.

Debido a su gran adherencia y ángulos de contacto grandes, este efecto se ha replicado en distintos materiales cuyas aplicaciones van desde transporte de fármacos hasta microfluídica.

Capítulo 2

Histéresis del Ángulo de Contacto

En la ecuación de Young para un sistema sólido-líquido, las tres tensiones superficiales involucradas, γ_{lv} , γ_{sv} y γ_{sl} , determinan un único ángulo de contacto θ_Y [24]. Esto quiere decir que mecánicamente el líquido está en equilibrio. Sin embargo, en la práctica la rugosidad de las superficies hace que existan múltiples estados metaestables en una gota depositada sobre una superficie. Frecuentemente estos ángulos de contacto metaestables no son iguales a θ_Y . Si la línea de contacto se mueve, los ángulos de contacto son dinámicos. La histéresis es una medida de que tan adhesiva es una superficie, y es la única diferencia entre el efecto loto y el efecto pétalo visto en el capítulo anterior. En este Capítulo abordamos la histéresis del ángulo de contacto mediante la definición de algunos conceptos básicos, así como el fenómeno de anclaje superficial.

2.1. Efecto de la Rugosidad

El ángulo de contacto aparente (ver en Sección 1.1) es afectado por la rugosidad, a diferencia del ángulo de contacto intrínseco. La existencia de rugosidad en las superficies ocasiona que el ángulo medido sea diferente al ángulo intrínseco, por lo cual las ecuaciones derivadas de la Ec. 1.1 no serían válidas.

En este tipo de superficies podemos tener estáticamente dos ángulos, el ángulo de Young, el cual es medido localmente de forma microscópica; y el ángulo aparente que es medido de forma global (ver Figura 2.1) mediante imágenes macroscópicas que se obtienen normalmente mediante goniómetros. Este último es medido entre la tangente al líquido y a la interfaz macroscópica del sólido rugoso.

La diferencia entre estos dos ángulos puede ser muy grande, frecuentemente se suele calcular el ángulo intrínseco mediante los modelos de Wenzel y Cassie & Baxter.

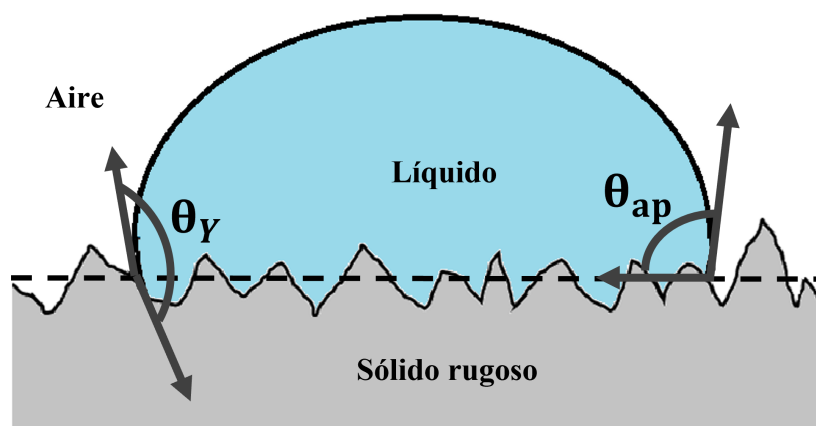


FIGURA 2.1: Representación esquemática de los ángulos de contacto en una superficie rugosa. El ángulo de Young (θ_Y) es medido localmente, mientras que el ángulo aparente (θ_{ap}) es un promedio global.

Además de estos dos ángulos, es posible mediante métodos dinámicos obtener los ángulos de avance y retroceso.

2.2. Ángulos de Avance y Retroceso

Los ángulos estáticos fundamentalmente tienen un problema, no son iguales al ángulo de Young y además, podrían no ser los ángulos termodinámicamente estables en las superficies rugosas. Para obtener un ángulo estable, comparable con el ángulo de Young, es necesario medir el ángulo de avance en esta superficie.

Existen varios métodos para medir los ángulos de avance y retroceso, el método de la *placa de Wilhelmy* es un método directo para medir la adhesión de un material mediante la inmersión de la muestra en el líquido de prueba, el *método de gota sésil* incluye varios tipos de medición y en principio son equivalentes, el *método de aguja* y el *método del plano inclinado*; en ambos casos se miden los ángulos de contacto en una gota sobre una superficie, en el primero se logra acceder a los ángulos mediante el incremento y la disminución del volumen del líquido, mientras que en el segundo se logra inclinando la superficie (ver Figura 2.2).

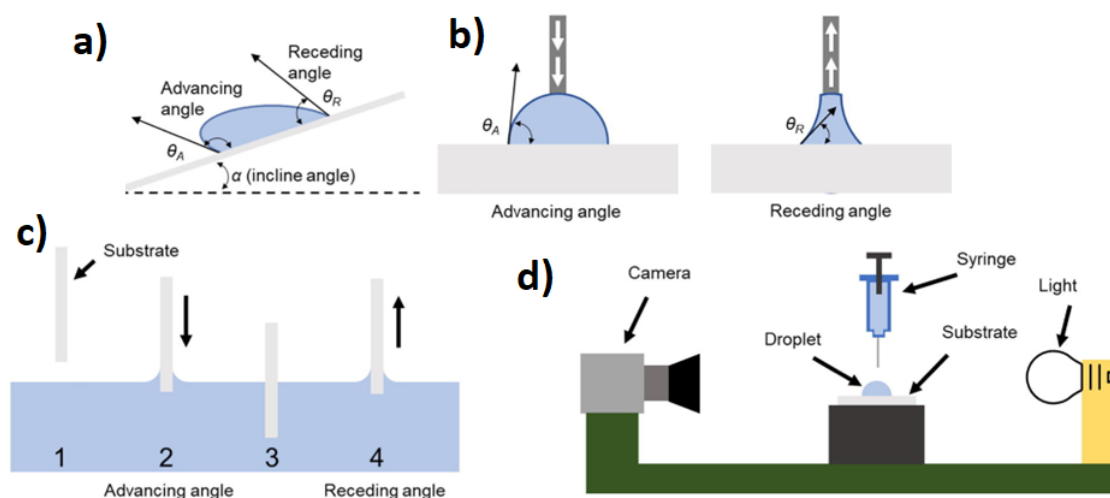


FIGURA 2.2: Diferentes configuraciones de métodos para obtener ángulos de avance y retroceso, a) plana inclinado, b) metodo de aguja, c) placa de Wilhelmy. En d) se muestra un goniómetro típico para medir ángulo de contacto. Adaptado de [25], Copyright (2022), con permiso de Elsevier.

El **método de aguja** es un método simple que nos permite acceder a los ángulos de avance y retroceso de una superficie. Este método consiste en colocar una gota del líquido de prueba en la superficie a evaluar; esta gota es colocada por un dispensador que permanecerá dentro de la gota (ver Figura 2.3).



FIGURA 2.3: Ángulos de avance (izq.) y retroceso (der.) medidos mediante el método de aguja.

El volumen de la gota se incrementa mediante el dispensador de forma cuasi-estática, esto permite la relajación del líquido en la superficie, sobre todo en líquidos de alta viscosidad. Durante el proceso de incremento de volumen podemos determinar el **ángulo de contacto de avance** (ACA, por sus siglas en inglés). El ACA es el ángulo de contacto metaestable más alto obtenido para un líquido sobre una superficie y se mide en el punto triple en el momento en el que la gota deja de avanzar. Esto último se debe a que es en este momento en el que se puede considerar como un balance de fuerzas entre la energía de cohesión del líquido y la energía de adhesión sólido-líquido [26]. En el momento en el

que la adhesión vence a la cohesión, la línea triple avanzará nuevamente. Este ángulo va a favor del flujo de la gota.

Cada uno de estos pasos donde la cohesión vence a la adhesión y viceversa, son estados metaestables de equilibrio y representan un mínimo local de energía, tal como se muestra en la Figura 2.4. Sólo el ACA cumple el balance de fuerza, por lo que los cálculos para encontrar la energía superficial deben ser usando este ángulo.

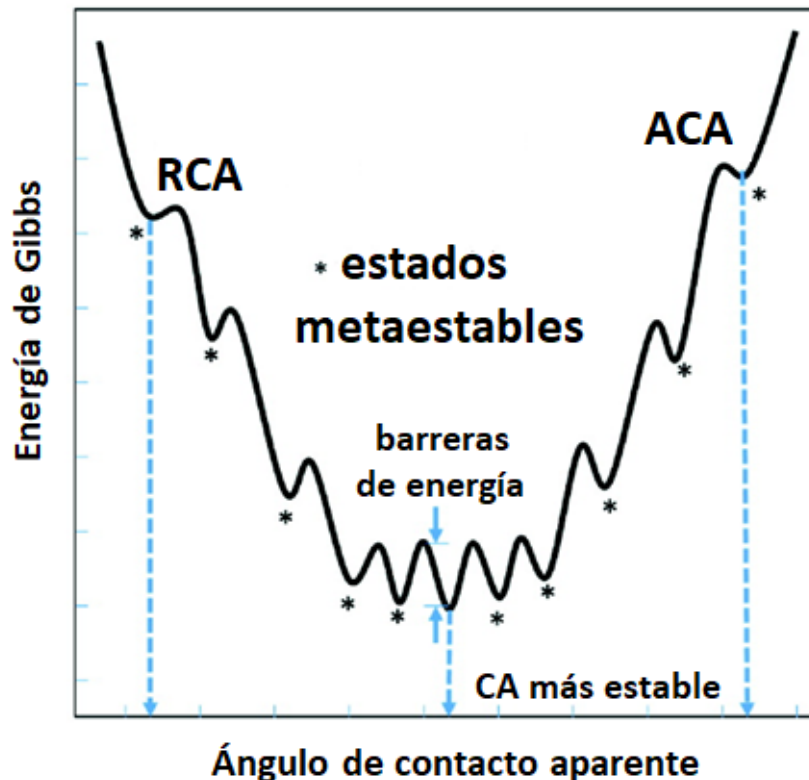


FIGURA 2.4: Ilustración de la energía libre de Gibbs de un líquido sobre una superficie rugosa y su relación con los ángulos de avance y retroceso. Adaptado con permiso de ICE Virtual Library, Open Access 2019 [6].

Por otro lado, el *ángulo de contacto de retroceso* (RCA, por sus siglas en inglés) se obtiene cuando retiramos el volumen del líquido de la gota que previamente habíamos *inflado* y es el ángulo de contacto más pequeño y estable durante este proceso. Al igual que el ACA, el RCA es un estado intermedio metaestable y corresponde a un mínimo local de energía como muestra la Figura 2.4. Si la superficie es de muy baja energía o si la adhesión es nula, el ángulo de retroceso seguirá el mismo camino del ángulo de avance y serán estados metaestables de equilibrio también, esto solo pasaría en superficies autolimpiables. Sin embargo, en superficies rugosas o en aquellas donde la adhesión sea importante, no se establece un equilibrio de fuerzas porque la superficie ya fue humectada durante el

incremento de volumen. Normalmente el RCA es menor al ACA, pero en superficies autolimpiables no hay diferencia entre ellos. Este ángulo se considera como resistente al fujo de la gota.

Hablando específicamente del mojado con agua, el ACA es más sensible a superficies hidrófobas, mientras el RCA es más sensible a superficies hidrófilas.

Sin embargo, estos dos ángulos no son el ángulo de contacto de Young, pero este puede estimarse usando ambos ACA y RCA. Se han propuesto algunas fórmulas sin fundamento, como son

$$\cos \theta_Y = \frac{\cos \theta_a + \cos \theta_r}{2} \quad (2.1)$$

o

$$\theta_Y = \frac{\theta_a + \theta_r}{2}, \quad (2.2)$$

sin embargo, es difícil determinar el ángulo de contacto de Young en métodos dinámicos.

Hasta aquí, los ángulos de contacto han explicado el comportamiento de repulsión de algunos tipos de superficie, pero no siempre son útiles para describir algunos efectos debido a rugosidad o adhesión superficial. Para ellos usamos frecuentemente la histéresis del ángulo de contacto.

La **histéresis** del ángulo de contacto (*CAH*, por sus siglas en inglés) es la diferencia entre el ángulo de avance y el ángulo de retroceso

$$CAH = \theta_a - \theta_r \quad (2.3)$$

o de forma equivalente mediante la diferencia de cosenos [27]

$$\Delta \cos \theta = \cos \theta_r - \cos \theta_a \quad (2.4)$$

donde θ_a es el ángulo de avance y θ_r es el ángulo de retroceso [28]. El origen de la *CAH* se atribuye a varios factores, como a la rugosidad superficial, heterogeneidad de la superficie, contaminantes químicos, tensión de línea, adsorción del líquido, entre otros [29-31]. Este parámetro esta directamente relacionado con la adhesión existente entre el líquido y la superficie. Dependiendo del grado de rugosidad o interacción del sólido con el líquido sera el valor que adopte la *CAH*.

Los casos más conocidos son cuando $CAH = 0$, donde hablamos de superficies superhidrófobas y autolimpiables. La super-repelencia al agua se dan en muchas hojas de plantas como el loto (ver Sección 1.2.1).

El caso cuando $CAH \gg 0$ es referido a superficies muy adheribles, donde incluso al medir el ángulo de retroceso este se vuelve cero debido a la formación de una capa líquido que queda impregnada en la superficie. Este es el caso de muchos materiales y plantas, como los pétalos de rosa (ver Sección 1.2.2).

Claramente las superficies planas tendrán un CAH más bajo que las superficies rugosas. Muchos teorías han intentado explicar la histéresis de superficies, el modelo más simple lo atribuye al anclaje de la línea triple a las asperezas de la superficie evaluada [32].

La histéresis nos puede dar información sobre la adhesión, particularmente la **histéresis de adherencia** puede ser obtenida mediante la siguiente relación

$$\Delta W_0 = \gamma_{lv}(\cos \theta_a - \cos \theta_r) \quad (2.5)$$

Incluso esta misma ecuación ha sido relacionada con la fuerza de fricción, $F = \Delta W_0$, que existe en la línea triple cuando esta se mueve. Es fácil notar que la histéresis representa la energía disipada durante el movimiento de la gota. Tiene dos contribuciones, la disipación energética en el bulto del líquido debido a la cohesión interna de las moléculas y viscosidad; y la disipación interfacial a lo largo de la línea triple.

La medición de los ángulos de avance y retroceso nos provee de información útil como la adhesión del líquido al sólido, pero también nos permite calcular la energía superficial y propiedades de mojado de la superficie [33, 34], lo cual abordaremos en el Capítulo 3.

2.2.1. Fenómeno stick-slip y Anclaje Superficial

Los ángulos dinámicos medidos con el método de aguja en superficies planas frecuentemente son de forma constante y no existen barreras energéticas altas donde se adhiera la línea triple (Figura 2.5 a), pasa tanto en el avance como en el retroceso. Sin embargo, varían durante su medición si se evalúan superficies rugosas o si las superficies tienen adherencia con el líquido de prueba. Frecuentemente, las asperezas presentes en la superficie funcionan como barreras energéticas para el desplazamiento de la línea triple de contacto y por tanto pueden presentarse múltiples ángulos de contacto de avance y retroceso. Uno de

los fenómenos más comunes durante la medición de estos ángulos es algo conocido como *anclaje-salto* o bien, *stick-slip* en inglés (Figura 2.5 b). La explicación de este fenómeno reside en la descripción energética del proceso de medición de los ángulos dinámicos (ver Figura 2.4).

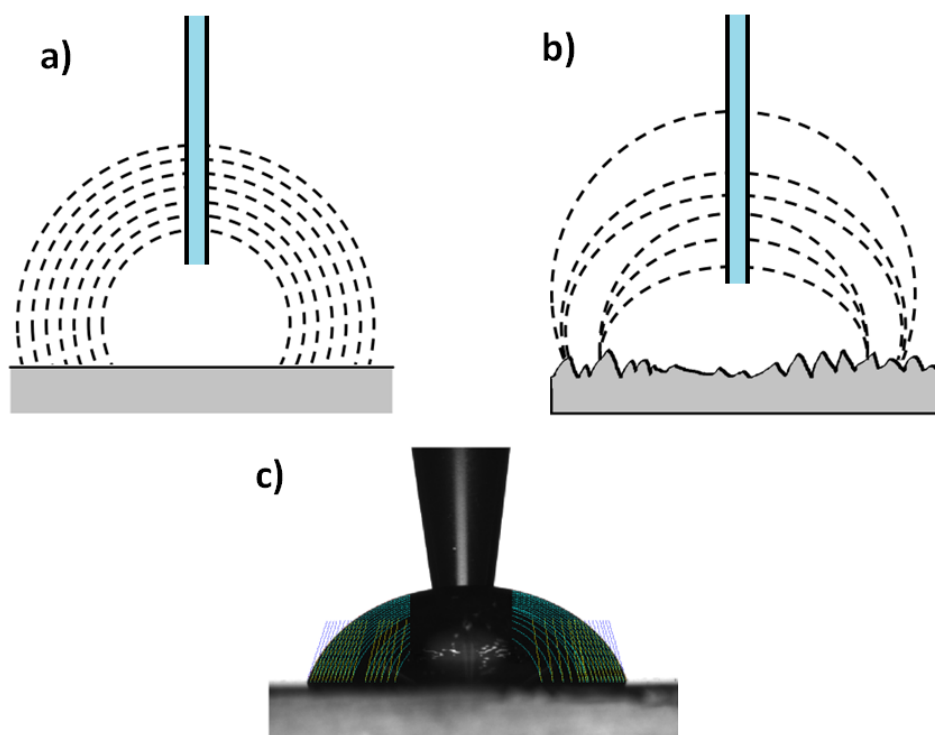


FIGURA 2.5: Ilustración de los perfiles de gotas sobre superficies a) planas y homogéneas donde el ángulo de avance es constante y en b) rugosas y heterogéneas donde la línea triple se ancla y c) una foto de los ángulos de avance del agua sobre película plana de PDMS.

Las asperezas son barreras de energía que impiden el desplazamiento de la línea triple, en cierto sentido, frustran la difusión del líquido sobre la superficie, sin embargo, debido al incremento de volumen de la gota, la fuerza de adhesión sólido-líquido vence a la cohesión haciendo que la línea triple salte esta barrera hacia la siguiente adyacente. También le conocen a estas fuerzas de anclaje como fuerzas de *fijación* (pinning forces en inglés) [35], y comienzan a ser dominantes cuando el tamaño de la gota es comparable con el tamaño de las asperezas de la superficie. Algunos autores relacionan este fenómeno como análogo a la fuerza de fricción.

Este fenómeno es responsable de la difícil obtención de ángulos de avance y retroceso estables, así como de sus altas desviaciones.

Capítulo 3

Determinación de la Energía Superficial

El entendimiento de las interacciones que ocurren en los procesos interfaciales es de vital importancia para explicar fenómenos donde interfiere la mojabilidad, como en pinturas, liberación de fármacos, flotación de minerales, detergentes, etc. [36].

Existen varios métodos para determinar la energía libre de una superficie. Los métodos más frecuentes caen en el uso del ángulo de contacto que forma un líquido sobre la superficie, frecuentemente superficies de sólidos rígidos que no se vean afectados por el líquido. La interpretación de los cálculos hechos sobre ángulos de contacto en polvo de sólidos aún esta a discusión en la literatura.

En este capítulo abordamos los métodos más comunes para calcular la energía libre superficial o tensión superficial de sólidos. Particularmente dos aproximaciones semi-empíricas que surgieron a raíz de la aproximación de Zisman en la década de 1950 con el uso de la llamada “tensión superficial crítica” [24, 37-39].

También abordamos el uso de tensiones superficiales efectivas para la descripción del mojado en superficies rugosas.

3.1. Teoría de las Componentes de la Tensión Superficial (STC)

La idea fundamental del enfoque de las Componentes de la Tensión Superficial (STC, por sus siglas en inglés), es la descomposición de la energía superficial en componentes individuales. El pionero de esta teoría fue F. M. Fowkes, quien propuso que la tensión superficial de los materiales debía ser considerada en diferentes componentes, donde cada una de ellas era debida a cierto tipo de interacción molecular [40-44]. Estas interacciones son atribuidas a fuerzas de dispersión de London, fuerzas dipolo-dipolo (Keesom), fuerzas de inducción (Debye) y fuerzas de enlaces de Hidrógeno [42]. La primera descomposición de la tensión superficial propuesta fue

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^h + \gamma^{di} + \dots \quad (3.1)$$

donde γ , γ^d , γ^h , γ^{di} son la tensión superficial total, la componente dispersiva, la componente debida a enlaces de hidrógeno y la componente debida a enlaces dipolo-dipolo, respectivamente [45, 46]. Así, cada tipo de interacción tenía su componente en la tensión superficial y la magnitud de su contribución a γ debía determinarse. Sin embargo, muchas de estas interacciones pertenecían a un mismo tipo de fuerza molecular. La distinción entre las tres principales fuerzas no polares impedía la investigación de las verdaderas fuerzas polares, pero Chaudhury mostró que las fuerzas de dispersión de London, fuerzas de inducción de Debye y fuerzas dipolares (Keesom) debían ser tratadas como una sola entidad, es decir, las interacciones de Lifshitz-van der Waals [47]. La tensión superficial fue dividida en dos diferentes componentes por van Oss, la llamada Lifshitz-van der Waals (LW) y las componentes ácido (+) y base (-), que en su conjunto son la componente AB. Entonces la tensión superficial total estaría dada por

$$\gamma_i^{tot} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB}, \quad (3.2)$$

donde la γ_s^{AB} , también llamada *ácido-base de Lewis* es descompuesta en dos partes, de tal forma que puede escribirse como

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^{\oplus}}\sqrt{\gamma_i^{\ominus}} \quad (3.3)$$

donde γ_i^\oplus es el parámetro ácido de la tensión superficial, químicamente representa a las moléculas que son aceptores de electrones. Mientras que γ_i^\ominus es el parámetro básico y representa a aquellas moléculas que son donores de electrones. Generalmente esto define una serie de combinaciones de propiedades de los materiales. Algunos materiales pueden clasificarse de acuerdo con su polaridad de la siguiente forma:

- **Bipolar** una molécula que puede ser tanto ácido como base, por ejemplo el agua.
- **Monopolar** es aquel material donde la parte ácida o básica es despreciable y la otra parte es apreciable. Si domina la parte ácida es llamada *monopolar ácida* y si por el contrario domina la parte básica es conocida como *monopolar básica*.
- **Apolar** es aquella que no muestra propiedades apreciables de ambas partes.

Para un sólido, la forma de la ecuación para su energía superficial es:

$$\gamma_s^{tot} = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2\sqrt{\gamma_s^\oplus}\sqrt{\gamma_s^\ominus}, \quad (3.4)$$

El trabajo de adhesión sólido-líquido puede ser calculado mediante la siguiente expresión:

$$W_a^A = \gamma_l(1 + \cos\alpha) = 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^\oplus}\sqrt{\gamma_l^\ominus} + 2\sqrt{\gamma_s^\ominus}\sqrt{\gamma_l^\oplus} \quad (3.5)$$

La ecuación anterior frecuentemente es usada para determinar los valores de las componentes de la energía superficial (ver Sección 3.4), para ello se tienen conocer previamente las componentes de los líquidos de prueba.

3.1.1. Método de van Oss-Chaudhury-Good

Para obtener las componentes de la tensión superficial de un sólido tenemos que resolver un sistema de ecuaciones de la forma:

$$\gamma_{l,i}^{tot}(1 + \cos\theta_i) = 2\left[\sqrt{\gamma_{l,i}^{LW}\gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_{l,i}^\oplus}\sqrt{\gamma_s^\ominus} + \sqrt{\gamma_{l,i}^\ominus}\sqrt{\gamma_s^\oplus}\right], \quad (3.6)$$

donde los subíndices i indican el líquido de prueba. La Ec.3.6 tiene tres incógnitas, γ_s^{LW} , $\sqrt{\gamma_s^\oplus}$, $\sqrt{\gamma_s^\ominus}$ por lo que solo puede resolverse usando al menos tres líquidos.

El método de van Oss-Chaudhury-Good (vOCG) consiste en resolver la Ec. 3.6 usando tres líquidos de prueba ($L = 3$). Para ello implica la siguiente relación lineal:

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b}, \quad (3.7)$$

donde \mathbf{A} es una matriz que contiene las raíces de las componentes de los tres líquidos de prueba en el siguiente arreglo:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_{l,1}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{l,1}^+} & \sqrt{\gamma_{l,1}^-} \\ \sqrt{\gamma_{l,2}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{l,2}^+} & \sqrt{\gamma_{l,2}^-} \\ \sqrt{\gamma_{l,3}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{l,3}^+} & \sqrt{\gamma_{l,3}^-} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

y \mathbf{b} viene del trabajo de adhesión de Young-Dupré, el cual contiene los ángulos de contacto medidos experimentalmente.

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} \gamma_{l,1}(1 + \cos \theta_1)/2 \\ \gamma_{l,2}(1 + \cos \theta_2)/2 \\ \gamma_{l,3}(1 + \cos \theta_3)/2 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

El resultado finalmente es una matriz columna que contiene las tres raíces de las componentes de la tensión superficial.

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_s^{LW}} \\ \sqrt{\gamma_s^-} \\ \sqrt{\gamma_s^+} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Una vez obtenidas las componentes, podemos calcular la tensión interfacial sólido-líquido de la siguiente forma:

$$\gamma_{sl} = \gamma_l^{tot} + \gamma_s^{tot} - 2\sqrt{\gamma_l^{LW}\gamma_s^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_l^+\gamma_s^-} - 2\sqrt{\gamma_l^-\gamma_s^+}. \quad (3.11)$$

3.1.2. Raíces Negativas

Si examinamos la Ec.3.3, la componente ácido-base no está restringida a únicamente valores positivos. En cambio, puede tomar valores negativos, positivos e incluso cero. La forma de la Ec.3.6 y el método vOCG obtienen las raíces de las componentes de la tensión superficial, por tanto directamente las raíces obtenidas pueden ser negativas.

Los valores posibles de las raíces de las componentes son:

- $\sqrt{\gamma_s^{LW}} \geq 0$
- $\sqrt{\gamma_s^\ominus} \geq 0$ o $\sqrt{\gamma_s^\ominus} \leq 0$
- $\sqrt{\gamma_s^\oplus} \geq 0$ o $\sqrt{\gamma_s^\oplus} \leq 0$

de tal forma que en vez de tener

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^\oplus \gamma_i^\ominus}$$

la forma general que evita valores imaginarios en la componente polar es la Ec.3.3.

Della Volpe et al. [48, 49] atribuyen los valores negativos a dos factores:

- Sistema de ecuaciones mal condicionado
- Errores experimentales

La razón principal de las raíces negativas es el uso de sistemas de ecuaciones mal condicionadas. En la Ec.3.7, el número de condición principal recae directamente en la matriz \mathbf{A} , que contiene las componentes de la tensión superficial de los líquidos de prueba. El número de condición de la Ec.3.7 esta relacionado de la siguiente forma:

$$\frac{\|\Delta \mathbf{x}\|}{\|\mathbf{x}\|} \leq \text{cond}(\mathbf{A}) \left(\frac{\|\Delta \mathbf{A}\|}{\|\mathbf{A}\|} + \frac{\|\Delta \mathbf{b}\|}{\|\mathbf{b}\|} \right) \quad (3.12)$$

donde $\text{cond} \mathbf{A} = \|\mathbf{A}\| \|\mathbf{A}^{-1}\|$ es el número de condición de la matriz \mathbf{A} . Los números de condición usados frecuentemente son 1-norm ℓ^1 , 2-norm ℓ^2 e infinity-norm ℓ^∞ , que estan basados en las normas:

$$\|x\|_1 = \sum_{i=1}^n |x_i|, \quad \|x\|_2 = \left[\sum_{i=1}^n |x_i|^2 \right]^{1/2}, \quad \|x\|_\infty = \max_{i=1, \dots, n} |x_i|.$$

El más usado es el de norma 2 (ℓ^2), y entre más pequeño sea, se dice que esta bien condicionado. Esto se reflejará directamente en las componentes de la tensión superficial calculados, que cuando la matriz \mathbf{A} esta mal condicionada resultará en valores sin sentido y fuera del rango físicamente aceptable, algunos de ellos incluso negativos.

Por otro lado, Good [46] menciona que matemáticamente la solución a la Ec.3.6 puede dar valores negativos, ya que finalmente el cuadrado de estas raíces son números positivos y reales. En algunos casos raros γ_s^\ominus resulta negativa, hacen sospechar que se trata de errores experimentales, por tanto pueden descartarse estos valores. Es más común encontrar que $\sqrt{\gamma_i^\oplus}$, que si son menores a 0.05 se asumen como cero. Sin embargo, hasta ahora no hay una explicación física de las raíces negativas.

3.1.3. Regresión Lineal

Cuando hay más de tres líquidos de prueba, es correcto usar algún método de mínimos cuadrados para encontrar la mejor solución a la Ec.3.7. Si $L > 3$, existe una regresión lineal para obtener los valores de \mathbf{x} que mejor se ajusten a la Ec.3.7, y esta dada por:

$$\mathbf{A}^\top \mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{A}^\top \mathbf{b} \quad (3.13)$$

donde \mathbf{A}^\top es la transpuesta de la matriz \mathbf{A} . De hecho la solución a la Ec.3.7 puede o no existir, incluso puede tener múltiples soluciones [48]. Para el caso cuando la matriz \mathbf{A} es invertible, la solución es de la forma:

$$\mathbf{x} = (\mathbf{A}^\top \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^\top \mathbf{b}. \quad (3.14)$$

ahora el problema del condicionamiento recae sobre la matriz resultante de $\mathbf{A}^\top \mathbf{A}$, que asumiendo que es invertible, su número de condición nos dará información sobre la sensibilidad del sistema de ecuaciones. En nuestro caso, los valores obtenidos tienen más sentido físico que los resultados directos de las matrices individuales 3x3. El error de \mathbf{x} puede obtenerse a partir de

$$\begin{aligned} \|\Delta \mathbf{x}\| \leq & \left\| \left[(\mathbf{A} + \Delta \mathbf{A})^\top (\mathbf{A} + \Delta \mathbf{A}) \right]^{-1} (\mathbf{A} + \Delta \mathbf{A})^\top \right. \\ & \left. - (\mathbf{A}^\top \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^\top \right\| \|\mathbf{b}\| + \left\| (\mathbf{A}^\top \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^\top \right\| \|\Delta \mathbf{b}\|. \end{aligned}$$

3.2. Ecuación de Estado

La aproximación de la Ecuación de Estado (EQS) fundamentalmente se basa en la existencia de una función que describe el comportamiento de la tensión interfacial únicamente a través del uso de las tensiones superficiales individuales de los medios en contacto. Esta ecuación deriva de la ecuación de Young, por lo cual tiene las mismas restricciones y su aplicabilidad es únicamente para superficies ideales, es decir, planas y químicamente homogéneas. La EQS predice que los ángulos de contacto serán determinados siempre y cuando las tensiones del sólido y del líquido sean conocidas [41].

La habilidad de determinar las tensiones de interacción entre un sólido y un líquido puro cae principalmente en la relación de la ecuación 3.15

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_{sv}, \gamma_{lv}). \quad (3.15)$$

La formula original de la EQS relaciona las tensiones interfaciales de los medios en contacto con el parámetro de interacción de Good-Girifalco Φ [50-52]

$$\Phi = \frac{\gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}}{2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}}. \quad (3.16)$$

por tanto la tensión interfacial sólido-líquido estaría dada por:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\Phi\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} \quad (3.17)$$

su forma explícita como ecuación de estado es formulada como

$$\gamma_{sl} = \frac{(\sqrt{\gamma_{lv}} - \sqrt{\gamma_{sv}})^2}{1 - 0.015\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}}}. \quad (3.18)$$

que al ser combinada con la ecuación de Young, resulta en

$$\cos \theta_Y = \frac{(0.015\gamma_{sv} - 2.00)\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} + \gamma_{lv}}{\gamma_{lv}(0.015\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} - 1)}. \quad (3.19)$$

Otras formulaciones de la EQS aparecieron en par de artículos por 1960 y 1970 por Driedger et al. [53-55]. Años después mediante la regla de combinación de Berthelot y el

trabajo de adhesión de Young-Dupré [55-59], se propone la energía libre de adhesión o energía interfacial (con $\Phi = 1$) como

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} = (\sqrt{\gamma_{lv}} - \sqrt{\gamma_{sv}})^2. \quad (3.20)$$

Sin embargo, $(\sqrt{\gamma_{lv}} - \sqrt{\gamma_{sv}})^2$ funciona solo para cuando γ_{lv} y γ_{sv} son muy cercanas, pero diverge a grandes diferencias de las tensiones superficiales. Li et al. [58, 60] en 1989, hace una reformulación a la ecuación de estado con un factor exponencial que corrige el problema de la divergencia en la media geométrica de Berthelot. Entonces la Ec. 3.20 puede reescribirse como

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2}, \quad (3.21)$$

donde β es una constante que debe ser determinada experimentalmente. Neumann et al. [41, 45, 61] determinaron $\beta = 0.0001247 \text{ (m/mN)}^2$ en diversas superficies planas y con una serie de líquidos puros. La Ec.3.21 al ser combinada con la ecuación de Young queda como

$$\cos \theta_Y = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2}, \quad (3.22)$$

donde γ_{sv} y β son determinados mediante análisis numérico como el método de Newton, mínimos cuadrados, etc., usando valores iniciales arbitrarios para identificar el par de valores que se ajusten mejor a los datos experimentales en una gráfica $\gamma_{lv} \cos \theta_Y$ vs. γ_{lv} .

La Ec.3.22 tiene dos casos límites; el primero sucede cuando $\gamma_{lv} \leq \gamma_{sv}$, en este caso ocurre mojado completo, incluso cuando llega a ocurrir cambios en γ_{sv} debido al contacto con el líquido puede ocurrir la autofobicidad [45].

Un caso intermedio ocurre cuando $\gamma_{lv} > \gamma_{sv}$ y el líquido es repelido parcialmente por la superficie, aquí ocurre el mojado parcial y puede abarcar ángulos de $\sim 10^\circ$ a cercanos a 150° .

El segundo caso límite ocurre cuando $\gamma_{lv} \gg \gamma_{sv}$, aquí la Ec.3.22 predice el estado de no-mojado, y abarca de 150° hasta el límite máximo de la superhidrofobicidad y autolimpieza.

Esta ecuación es conocida frecuentemente como ecuación de Neumann o EQS. Ha sido duramente atacada debido al uso del parámetro β que no tiene una explicación física. Sin embargo, ha sido validado su uso en una amplia variedad de superficies planas con series de líquidos puros. Estas superficies frecuentemente son de materiales de baja energía, como los polímeros, que incluyen: poliestireno (PS), polibutímetacrilato (PBMA), polimetilmetacrilato (PMMA), politetrafluoroetileno (PTFE), policloruro de vinilo (PVC), policarbonatos, polietilentereftalano (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE), etc.; y líquidos como glicerol, etilénglicol, agua, diiodometano, formamida, dietilénglicol, dimetilsulfóxido, benceno, etc. [45].

3.2.1. Tensiones Superficiales Efectivas

La Ecuación de Estado ha sido usada exitosamente en superficies planas de muchos polímeros. Sin embargo, debido a que deriva de la ecuación de Young no es posible usarla en superficies rugosas. A pesar de ello, recientemente hemos extendido su uso a superficies rugosas [62].

La modificación al uso de la EQS en superficies rugosas es empírica, ya que experimentalmente se ha visto que la tensión superficial calculada mediante la Ec.3.22 disminuye cuando es ajustada en superficies poliméricas rugosas. De hecho, este fenómeno ya había sido observado mucho antes por Grundke et al. [63] en 1996, quien al analizar datos de ángulos de contacto medidos en superficies de politetrafluoroetileno (PTFE) con rugosidad hecha mediante lijas de papel de diferentes tamaños de grano, observó que al ajustar la Ec.3.22 los valores de γ_{sv} disminuían respecto a la superficie plana del mismo material. Sus datos son los siguientes:

TABLA 3.1: Tensiones superficiales γ_{sv} (en mJ/m^2) aparentes en Teflon PTFE calculadas usando la ecuación de estado para tensiones interfaciales (Eq.3.22).

Acabado superficial	γ_{sv} (mJ/m^2)		
	Etilénglicol	Glicerol	Agua
Superficie plana	20	19.6	20
Lija de papel grano No. 600	11.3	–	9.7
Lija de papel grano No. 220	2.2	–	0.6

Sin embargo, el estudio no fue sistemático y no se caracterizó la topografía superficial para poder determinar alguna relación entre energía y rugosidad. Otros trabajos han abordado

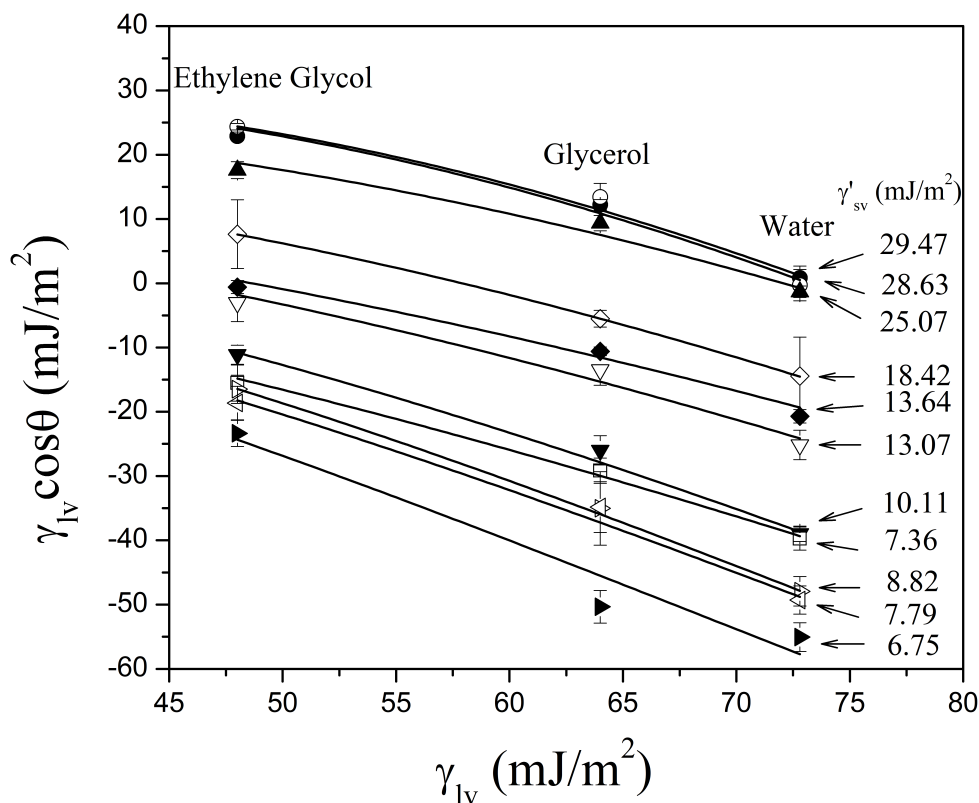


FIGURA 3.1: Gráfica típica de la EQS para determinar la tensión superficial de un sólido.

el uso de la tensión superficial aparente como resultado de diversos tratamientos como el plasma a las superficies [64, 65], uso de silanos en superficies estructuradas [66], así como de efectos de rugosidad superficial y composición química [67], etc.

Recientemente, estudiamos sistemáticamente la variación de la tensión superficial calculada mediante la Ecuación de Estado (EQS) en superficies rugosas de poliestireno. Evaluamos los ángulos de contacto y encontramos que estos se ajustaban a la Ec.3.22 si asumíamos que el parámetro β podía variar.

Esta tensión superficial efectiva γ'_{sv} fue calculada únicamente con líquidos de alta polaridad: etilenglicol, glicerol y agua (ver Figura 3.1).

Una explicación de las tensiones efectivas es que estas traen consigo el efecto la estructura y rugosidad superficial [62]. En los siguientes capítulos se explora el uso de este parámetro para describir el mojado, así como la dependencia de la polaridad de la serie de líquidos utilizados.

3.3. Ecuación de Chibowski

Comúnmente utilizamos el ángulo de contacto de avance para calcular la energía superficial de un sólido. En la práctica es frecuente asumir que el ángulo de avance es similar o igual al ángulo de Young. Con esto se asume que no existe una película precursora y que prácticamente no hay presión de esparcimiento en la película. Esto es válido cuando los ángulos de contacto son grandes ($> 90^\circ$) y cuando la tensión superficial de los líquidos es grande. Para el caso donde los ángulos no son muy grandes, frecuentemente se usa el ángulo de contacto de equilibrio, que está dado por la simple relación aritmética

$$\theta_{eq} = \frac{\theta_a + \theta_r}{2} \quad (3.23)$$

donde θ_a y θ_r son los ángulos de avance y retroceso discutidos en el capítulo anterior. Recientemente, Chibowski propuso un modelo para calcular la energía libre superficial usando los datos de ángulos de avance y retroceso en Teflon AF 1600 obtenidos de la literatura [6], mediante el cual la energía superficial puede calcularse como

$$\gamma_s^{tot} = \gamma_l(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \frac{(1 + \cos \theta_a)^2}{(1 + \cos \theta_r)^2 - (1 + \cos \theta_a)^2} \quad (3.24)$$

que mediante la relación $(a^2 - b^2) = (a - b)(a + b)$ queda como

$$\gamma_s^{tot} = \frac{\gamma_l(1 + \cos \theta_a)^2}{(2 + \cos \theta_r + \cos \theta_a)} \quad (3.25)$$

en esta ecuación no va explícita la estructura o rugosidad superficial [28, 68, 69], sin embargo, los ángulos de avance y retroceso pueden tomar cualquier valor dependiendo de la superficie y líquidos usados. Esta γ_s es aparente y ha sido usada para describir el mojado en superficies rugosas.

3.4. Adhesión

El concepto de *adhesión* es obligatorio cuando de mojabilidad se habla. La adhesión en las interfaces es muy relevante debido a múltiples aplicaciones y se da simultáneamente con la mojabilidad. La adhesión va de la mano con la cohesión. La definición a *grosso modo* es

que la adhesión *es la atracción molecular ejercida entre dos medios en contacto*, mientras que la cohesión *es la atracción entre partículas o moléculas de un mismo medio*. Es decir, la adhesión se da entre medios diferentes y la cohesión entre medios iguales [70]. En esta sección abordaremos a detalle la adhesión entre sólidos y líquidos en contacto, por lo que es importante diferenciar estos dos términos.

3.4.1. Trabajo de Adhesión

El trabajo de adhesión entre un sólido y líquido esta dado por la ecuación de Young-Dupré (Ec 3.26). Esta ecuación relaciona la energía de un sistema sólido-líquido cuando esta seco y cuando esta mojado, y es el trabajo requerido para separar la fase líquida de la fase sólida de forma perpendicular.

$$W_{adh} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (3.26)$$

El trabajo de adhesión W_{adh} es equivalente a

$$W_{sl} = \sqrt{W_{ll}W_{ss}} = 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} \quad (3.27)$$

donde usamos los conceptos de las energías de cohesión individuales, $W_{ll} = 2\gamma_{lv}$ y $W_{ss} = 2\gamma_{sv}$ [45]. Si la Ec. 3.26 la combinamos con la ecuación 1.1 tenemos una ecuación que la relaciona con el ángulo de contacto:

$$W_{adh} = \gamma_{lv}(\cos \theta_Y + 1) \quad (3.28)$$

donde el lado derecho corresponde a la energía libre residual de cohesión de un líquido en equilibrio con la energía libre de adhesión sólido-líquido (lado izquierdo) [26]. Esta ecuación permite calcular directamente el trabajo de adhesión únicamente conociendo la tensión superficial del líquido y el ángulo de contacto que forme en la superficie.

Ambas ecuaciones anteriores son válidas para superficies planas y químicamente homogéneas ya que derivan de la Ec. 1.1, y sufren modificaciones dependiendo de la teoría que sea abordada. Es importante su discusión debido a que la mayoría de los modelos semi-empíricos (incluyendo la EQS y STC) han sido desarrollados a partir del concepto del trabajo de adhesión [71].

3.4.2. Adhesión Polar

En la teoría de las componentes de la tensión superficial el trabajo de adhesión esta relacionado con las componentes de la energía superficial. Para un sistema sólido-líquido, de acuerdo a la aproximación de van Oss, Chaudhury & Good [26], la Ec. 3.28 puede escribirse como:

$$W_{adh} = \gamma_{l,i}^{tot}(1 + \cos \theta_i) = 2 \left[\sqrt{\gamma_{l,i}^{LW} \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_{l,i}^{\oplus} \gamma_s^{\ominus}} + \sqrt{\gamma_{l,i}^{\ominus} \gamma_s^{\oplus}} \right], \quad (3.29)$$

donde LW representa la componente Lifshitz-van der Waals, \oplus es la parte ácida (aceptores de electrones) de la componente polar y \ominus la parte básica (donadores de electrones), es abordado más a detalle en la Sección 3.1. La Ec. 3.29 considera la existencia de componentes polares negativas, aunque frecuentemente solo asumen la parte positiva.

Para sólidos apolares, la ecuación anterior tendrá solo la parte dispersiva, por lo que se reduce a la ecuación de Fowkes:

$$\gamma_{l,i}^{tot}(1 + \cos \theta_i) = 2 \left[\sqrt{\gamma_{l,i}^{LW} \gamma_s^{LW}} \right]. \quad (3.30)$$

En todas las superficies la adhesión juega un papel importante para definir el ángulo de contacto que adquiere un líquido al contacto con el sólido. La rugosidad es una de las causas físicas de la adhesión del líquido a la superficie, y la polaridad representa una causa relacionada con las propiedades químicas de los medios involucrados.

Con esta última existen algunas configuraciones entre sólido y líquido de acuerdo a su polaridad (ver Figura 3.2):

- I. Líquido apolar sobre sólido apolar, aquí las interacciones polares son totalmente ausentes, por lo que se considera un sistema puramente dispersivo.
- II. Líquido apolar sobre sólido bipolar, en este caso los líquidos no se ven influenciados por sólidos polares.
- III. Líquido bipolar sobre sólido apolar, aquí la cohesión de líquido es suficientemente alta como para no ser influenciada por el sólido.
- IV. Líquido bipolar sobre sólido bipolar, en este caso las interacciones entre ambos medios es relevante, por lo que el líquido tiene influencia importante del sólido.

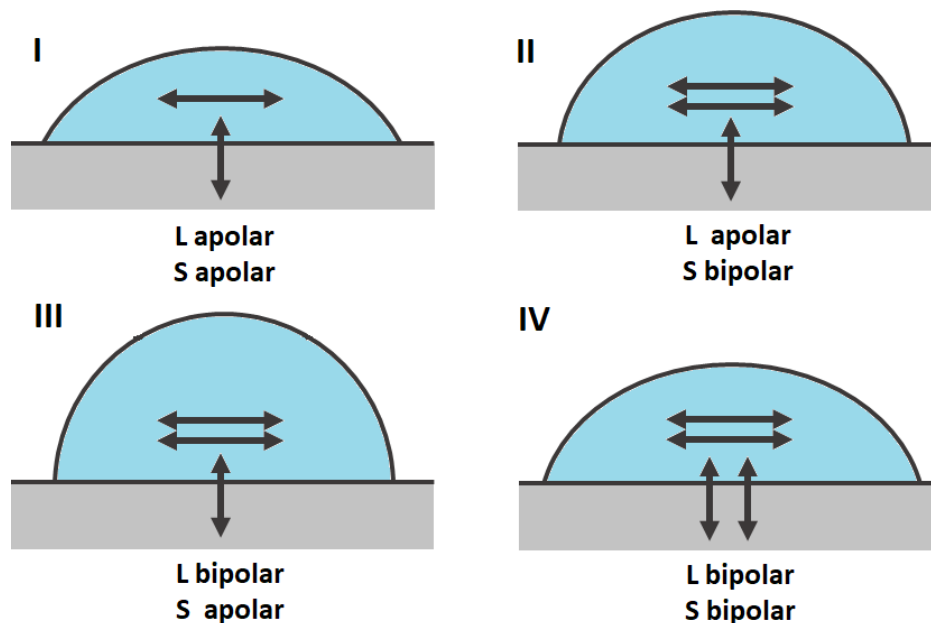


FIGURA 3.2: Representación más común de las interacciones entre un líquido (L) y sólido (S) de acuerdo a sus polaridades.

Estas configuraciones son frecuentes en la vida cotidiana en diversas aplicaciones industriales, médicas, científicas e incluso domésticas.

3.5. Trabajo de Esparcimiento

La mojabilidad tiene distintos escenarios, tal como se muestra en la Figura 1.3 de la Sección 1.1. Sin embargo, esta depende de las propiedades físicas y químicas de ambos medios, sólido y líquido. La forma que adopte el ángulo de contacto y la dinámica del mismo, dependerá de dos parámetros: el trabajo de adhesión (explicado en la sección anterior) y el trabajo de esparcimiento, también llamado coeficiente de esparcimiento. Los líquidos se van a comportar de acuerdo a su tensión superficial y a la energía de la superficie donde son depositados. El esparcimiento del líquido está relacionado con la formación y difusión de un frente de líquido conocido como *película precursora*, la cual es una capa de escala microscópica absorbida en la superficie; cuya difusión dependerá del coeficiente de esparcimiento [72].

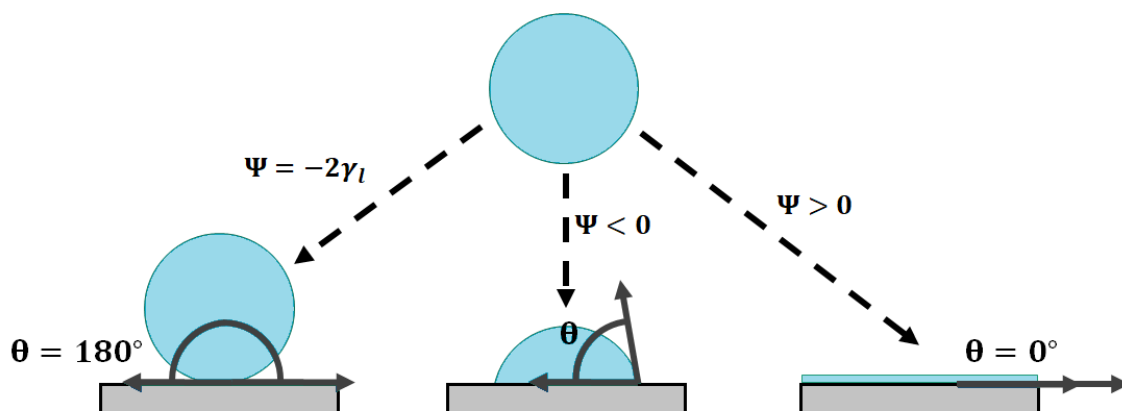


FIGURA 3.3: Ilustración de los tres escenarios de la mojadabilidad de superficies de acuerdo al parámetro de esparcimiento.

Este parámetro es descrito como la diferencia entre la energía del sistema cuando esta seco y cuando esta mojado, es calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\Psi = G_{sv}^* - (G_{sl}^* + G_{lv}), \quad (3.31)$$

donde G_{sv}^* y G_{sl}^* son las energías interfaciales específicas sólido–vapor y sólido–líquido, respectivamente [73]. G_{lv} sí corresponde a γ_{lv} , siempre y cuando no haya interacción química con el sólido. Estas energías específicas dependen del sólido, ya sea rugoso, homogéneo o heterogéneo; cuando es plano y químicamente homogéneo estas energías serán iguales a sus tensiones correspondientes, es decir, $G_{sv}^* = \gamma_{sv}$, y $G_{sl}^* = \gamma_{sl}$.

El coeficiente de esparcimiento puede adoptar los tres casos particulares (ver Figura 3.3) que se describen a continuación:

- I. $\Psi < 0$ Mojado parcial: los líquidos forman un ángulo medible, finito y menor a 180° . En este caso, frecuentemente los líquidos forman un casquete esférico sobre la superficie.
- II. $\Psi > 0$ Mojado total: los líquidos se esparcen completamente sobre la superficie. Si el líquido es no volátil, una capa de líquido permanecerá sobre la superficie hasta formar una forma de pancake con espesor micrométrico.
- III. $\Psi = -2\gamma_{lv}$: Desmojado total, los líquidos forman ángulos $\sim 180^\circ$. Este caso es conocido como superhidrofobia (mojado con agua).

Capítulo 4

Materiales y Métodos

4.1. Materiales

4.1.1. Fabricación de Películas

Los polímeros usados fueron poliestireno (PS, presentación en pellets) y polibutylmetacrilato (PBMA, presentación en polvo), ambos adquiridos en Sigma Aldrich. La Tabla 4.1 muestra sus componentes de la energía superficial.

Estos polímeros fueron elegidos por su moderada inmiscibilidad y fácil manejabilidad a nivel laboratorio. El poliestireno es hidrófobo y su ángulo de contacto es de $90^\circ \pm 3^\circ$, mientras que el PBMA es ligeramente hidrófilo. Estos polímeros fueron disueltos en tetrahydrofurano grado HPLC (THF, pureza $\geq 96\%$, Caledon) y el solvente selectivo para el PBMA fue ácido acético (AA, pureza $\geq 99\%$, Sigma Aldrich). Portaobjetos de vidrio con carga positiva, Superfrost Plus de Electron Microscopy Science fueron usados como sustrato para las películas de polímero.

TABLA 4.1: Componentes de la energía superficial (en mJ/m^2) de los polímeros PS y PBMA a 20°C .

Polímero	CAS	γ_s^{tot}	γ_s^{LW}	γ_s^\oplus	γ_s^\ominus	γ_l^{AB}
PS	9003-53-6	33.96	32.51	0.21	2.46	1.44
PBMA	9003-63-8	17.11	11.31	2.82	2.98	5.80

Las componentes del PS y PBMA fueron obtenidas en nuestros experimentos mediante la STC.

4.2. Método de Separación de Fases

Todas las superficies fueron fabricadas a través del método de separación de fases. El principio fundamental de esta técnica es utilizar dos o más polímeros de diferentes solubilidades, frecuentemente estos polímeros son inmiscibles entre ellos, tal que pueden separarse de los demás usando sus respectivos solventes. La ventaja de la técnica de separación de fases es que la morfología y estructura de las películas resultantes pueden controlarse cambiando la concentración de los polímeros usados, el uso de diversos solventes afines, etc. Sin embargo, a pesar de ser una técnica relativamente sencilla, aún sigue siendo limitada a un número pequeño de polímeros debido a que son pocos los que pueden ser disueltos en solventes de manera fácil [74]. Esta técnica es favorable para la fabricación de superficies superhidrófobas o superhidrófilas. Algunos autores reportan la formación de estructuras jerárquicas que logran ángulos de contacto arriba de 150° debido al gran incremento en rugosidad superficial [75].

Particularmente en las mezclas (blends) binarias de polímeros, la segregación superficial refleja un equilibrio entre fuerzas superficiales y la termodinámica del bulto de la mezcla. Las morfologías resultantes frecuentemente están lejos del equilibrio termodinámico, y en el proceso de relajación existen barreras cinéticas debido a la presencia de dominios de las fases fuera de equilibrio [76]. Mezclas de polímeros inmiscibles tienen propiedades de ambos polímeros, y las estructuras que se forman son dominios formados por los polímeros individuales.

La mezcla (blend) de poliestireno (PS) con polibutímetacrilato (PBMA) ha sido bien estudiada en la literatura [77-79], y muestran la formación de diversas morfologías debido a la segregación de ambos polímeros. Debido a la concentración se forman islas discretas de PS (microesferas) [80] y en algunos casos estas islas se conectan y forman estructuras de cintas que emulan una esponja.

Preparamos la mezcla de PS+PBMA al 5% en peso en THF. Después de 24 horas la mezcla se agita en vórtex para homogeneizar los polímeros disueltos en la solución. El proceso de fabricación de películas rugosas de PS mediante recubrimiento por giro es descrito a continuación:

- (a) Primero, una gota de $30 \mu\text{L}$ de la mezcla PS/PBMA en THF es depositada en un sustrato sobre un dispositivo spin-coater [77].

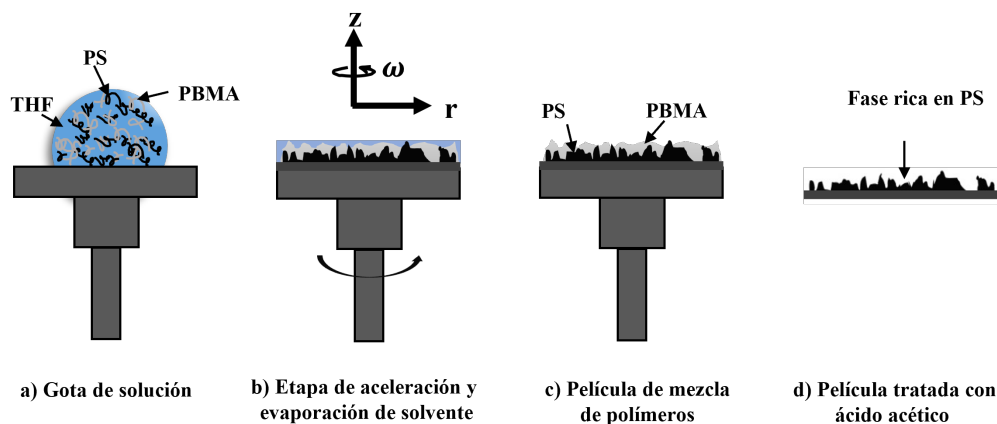


FIGURA 4.1: Representación esquemática de la formación de superficies rugosas de PS.

- (b) Luego el dispositivo es acelerado hasta 2500 rpm y permanece constante por 5 minutos. En este proceso sobre la gota se ejerce la fuerza centrípeta y la fuerza de cohesión de la solución de polímeros. La mayor parte de la solución es arrojada fuera del sustrato debido a la aceleración del dispositivo; debido también a esto, ocurre la evaporación súbita del THF.
- (c) Al final del paso anterior se obtiene una película de la mezcla de PS y PBMA. Esta película es preservada a temperatura ambiente por 24 horas.
- (d) Finalmente, la fase de PBMA se retira mediante el uso de ácido acético como solvente selectivo. Este proceso es llevado a cabo dentro de cajas petri de vidrio, donde son inmersas las películas en ácido acético a temperatura ambiente por 25 minutos. Este tiempo es suficiente para remover la fase de PBMA sin dañar estructuralmente la película. El resultado final es una película rica en PS.

4.2.1. Líquidos de Prueba

Los líquidos de prueba fueron dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), etilenglicol (EG), diyodometano (DM) glicerol (G) y agua desionizada (W). Adicionalmente se usó polidimetilsiloxano (PDMS) para probar la autofobicidad predicha por la EQS cuando $\gamma_{sv} > \gamma_{lv}$ [45]. Todos los líquidos fueron adquiridos en Sigma Aldrich, y la pureza es de $> 99.5\%$. Las componentes de la tensión superficial (γ_l^{LW} , γ_l^{\oplus} , γ_l^{\ominus}) fueron tomadas de la literatura y la γ_l^{tot} fue comprobada mediante experimentos de gota pendiente.

TABLA 4.2: Componentes de la tensión superficial de los líquidos de prueba a 20°C.

Líquidos	γ_l^{tot} (mJ/m ²)	γ_l^{LW} (mJ/m ²)	γ_l^{\oplus} (mJ/m ²)	γ_l^{\ominus} (mJ/m ²)	γ_l^{AB} (mJ/m ²)
DMF	37.3	32.4	2.4	2.5	4.9
DMSO	44	36	0.5	32	8
EG	48	29	1.92	47	19
DM	50.8	50.8	0	0	0
G	64	34	3.92	57.4	30
W	72.8	21.8	25.5	25.5	51
PDMS	20.15	–	–	–	0

Fueron obtenidas de las referencias [81-88].

4.3. Métodos

4.3.1. Microscopia de Fuerza Atómica



FIGURA 4.2: Microscopio de fuerza atómica, Dimension Edge (Bruker).

Un microscopio de fuerza atómica, modelo Dimension Edge–Bruker (ver Figura 4.2), fue usado para evaluar la topografía superficial de las películas rugosas de poliestireno. Todas las superficies fueron colocadas en portamuestras metálicos para fijarlos magnéticamente. Las imágenes fueron obtenidas usando el modo de operación vibracional o *tapping*, de esta forma se preserva la integridad de la punta y muestra. Cada caracterización se llevó a cabo usando puntas modelo OTESPA y OTESPA -R3 (Bruker), fabricadas a base de Silicio y con una geometría tetrahedral. Esta punta va montada sobre un cantilever rectangular con una constante de resorte promedio $k = 45$ N/m, y frecuencia de resonancia

promedio $f_0 = 320\text{kHz}$. Las anteriores especificaciones pueden encontrarse en este link \Rightarrow <https://www.brukerafmprobes.com/p-3864-otespa-r3.aspx>.

Las películas fueron escaneadas a una velocidad de $12\mu\text{m/s}$ en un área de escaneo de $20 \times 20\mu\text{m}^2$. El control de retroalimentación fue establecido con un setpoint de $\sim 2.5\text{V}$, y las PID fueron establecidas de acuerdo a la rugosidad de la superficie. Las imágenes obtenidas fueron procesadas en NanoScope Analysis versión 1.5 de Bruker. Fueron procesadas usando un polinomio de tercer orden para aplanar los perfiles de altura. Aquí obtenemos el factor de rugosidad de Wenzel, o simplemente llamado factor de área, que es obtenido como $r_a = A_{real}/A_{proyectada}$, donde A_{real} es el área que toma en cuenta la rugosidad de la película, mientras que $A_{proyectada}$ es el área geométrica euclídeana y plana de escaneo. Se cumple que $A_{real} \geq A_{proyectada}$, por lo que $r_a \geq 1$.

4.3.2. Goniómetro



FIGURA 4.3: Goniómetro ramé-hart 295-U1 (LANIMFE-UASLP).

Las mediciones de ángulo de contacto estático y dinámico se realizaron en un goniómetro ramé-hart, modelo 295-U1 (ver Figura 4.3). Este goniómetro/tensiómetro cuenta con una base de inclinación y un dispensador automáticos. Está equipado con una cámara digital U1 de alta velocidad. Los experimentos fueron llevados a cabo a una temperatura promedio

de $\sim 25^{\circ}\text{C}$, humedad relativa $\sim 40\%$. Los métodos para ambos tipos de medición se describen a continuación.

4.3.3. Gota Sésil

Los ángulos de contacto estáticos fueron medidos mediante gota sésil. Una gota de $5\mu\text{L}$ del líquido es depositada sobre las superficies, aproximadamente unos 30 segundos después es tomado el ángulo de contacto mediante DROPimage Advanced, que también fue evaluado mediante LB-ADSA con imageJ (<https://imagej.nih.gov/ij/>) como se muestra en la Figura 4.4. Esto fue repetido 4 veces para obtener su valor promedio y desviación.

Para evitar pérdidas de líquido, fueron utilizadas puntas de baja retención (ep.T.I.P.S.) de eppendorf.

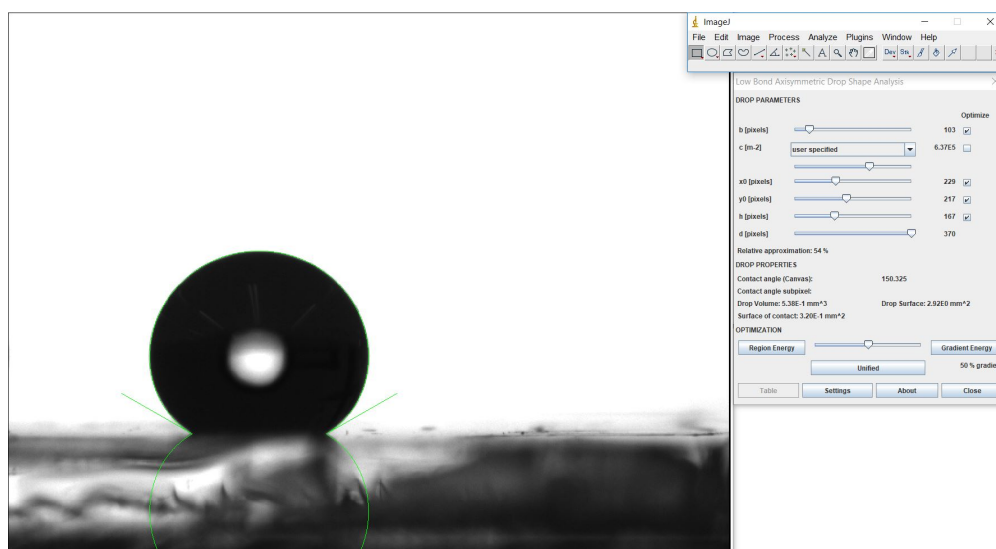


FIGURA 4.4: Gota sésil sobre superficie de poliestireno. El ángulo de contacto es medido mediante el algoritmo de LB-ADSA en imageJ.

4.3.4. Método de Aguja

Los ángulos de avance y retroceso fueron medidos mediante el método de aguja (needle method). En este método, una gota pequeña es colocada en la superficie mediante el dispensador del goniómetro. En este caso usamos puntas de micropipeta ep.T.I.P.S. para evitar la retención del líquido en las paredes. La punta se mantiene dentro de la gota mientras se va incrementando gradualmente el volumen de la gota. La gota inicial es de $2\mu\text{L}$ y la gota final de $30\mu\text{L}$ y se incrementa el volumen a una tasa lenta y constante.

Dependiendo de la viscosidad del líquido es el tiempo de la medición, ya que líquidos de alta viscosidad (como el glicerol) requieren un tiempo de relajación para que sea dispensado a la gota, así como cuando es retirado de la misma. Los ángulos de contacto son evaluados simultáneamente al incremento de volumen mediante DROPimage Advanced. El ángulo de avance es obtenido durante el incremento de volumen, mientras que el de retroceso al retirar el líquido (ver Figura 4.5). La evaluación de cada líquido fue hecha por triplicado.

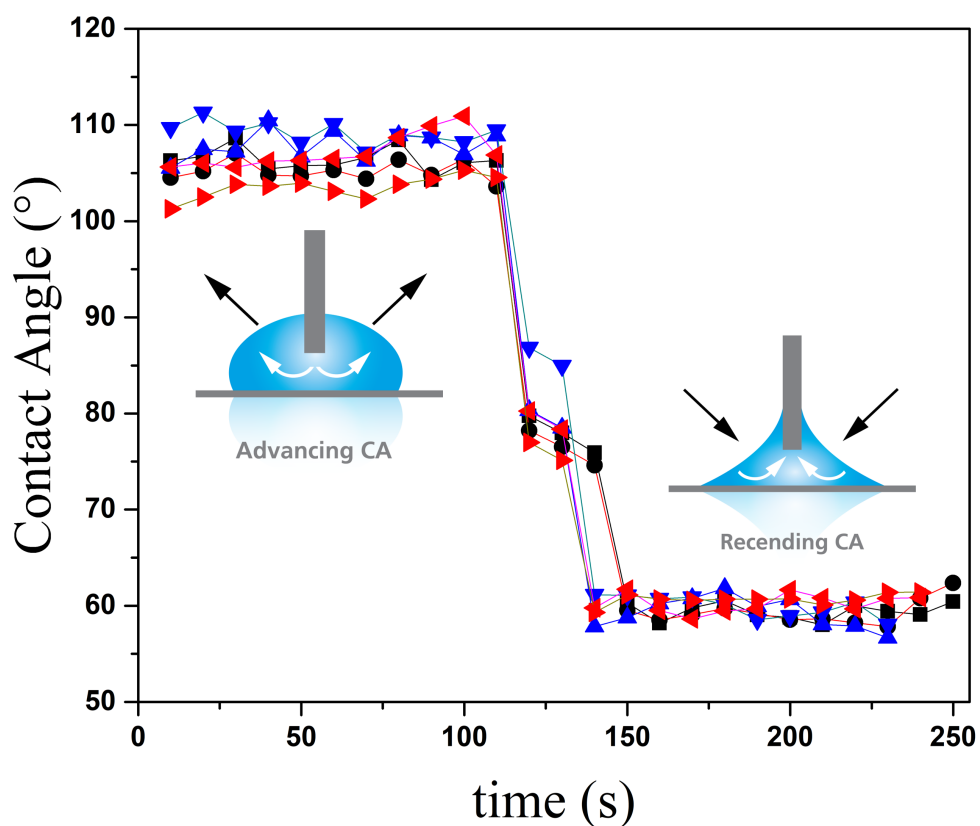


FIGURA 4.5: Método de aguja mediante el cual se obtienen los ángulos de avance y retroceso.

Si la superficie es plana y no ocurren fenómenos de adsorción en la superficie, ambos ángulos de contacto serán casi constantes (como la Figura 4.5). Sin embargo, en caso de superficies rugosas y adhesivas, incluso cuando la superficie absorbe al líquido de prueba, estos ángulos no serán únicos y habrá ángulos intermedios (estados metaestables) antes del ángulo de contacto estable.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

En este capítulo presentamos los principales resultados de este trabajo por medio de los artículos que fueron publicados. El primer artículo (Sección 5.1) cuyo título es: *On the usefulness of the equation of state approach for contact angles on rough surfaces*, propone por primera vez en el campo el uso de la tensión superficial efectiva (obtenida de la EQS) para la descripción del mojado de líquidos sobre superficies rugosas de poliestireno. Esta *tensión superficial efectiva* engloba las contribuciones de polaridad, rugosidad y estructura de los medios en contacto.

En la Sección 5.2 presentamos el artículo titulado: *Dependence of the Liquid Polarity in the Wetting of Rough Surface: An Effective Surface Tension Approach*, donde se muestran evidencias experimentales de la dependencia de la polaridad del líquido y la superficie durante el fenómeno de mojado. En este artículo usamos la tensión superficial efectiva en el marco de dos teorías: la ecuación de estado (EQS) y las componentes de la tensión superficial (STC).

En la Sección 5.3, presentamos el trabajo aún no publicado, titulado *Water and Oil Rough Repellent and Adhesive Surfaces of Polystyrene: The Petal Effect*, donde explica los diferentes estados de mojado y su relación con la histéresis de adherencia. Esto nos permite conocer los mecanismos de adhesión entre los líquidos y la estructura de la superficie. Adicionalmente, la energía superficial efectiva calculada mediante un método dinámico, fue utilizada para determinar los parámetros termodinámicos de adhesión y esparcimiento.

Estos trabajos muestran la utilidad de la tensión superficial efectiva en el fenómeno de mojado de superficies rugosas con diversos líquidos.

ARTÍCULO I

5.1. Tensiones Superficiales Efectivas

Las superficies hechas de poliestireno fueron analizadas mediante AFM para observar las diferentes texturas y morfologías, resultado de la variación de las concentraciones de PS y PBMA en las mezclas. Las imágenes en 5.1 y 5.2 muestran las estructuras formadas por el PS. A altas concentraciones de PS (a, b) las superficies parecen contener cientos de orificios pequeños. En algunas concentraciones se presentan microesferas de PS (c, d), y entre 40-50 % de PS se observan estructuras similares a listones o esponjas (e-h).

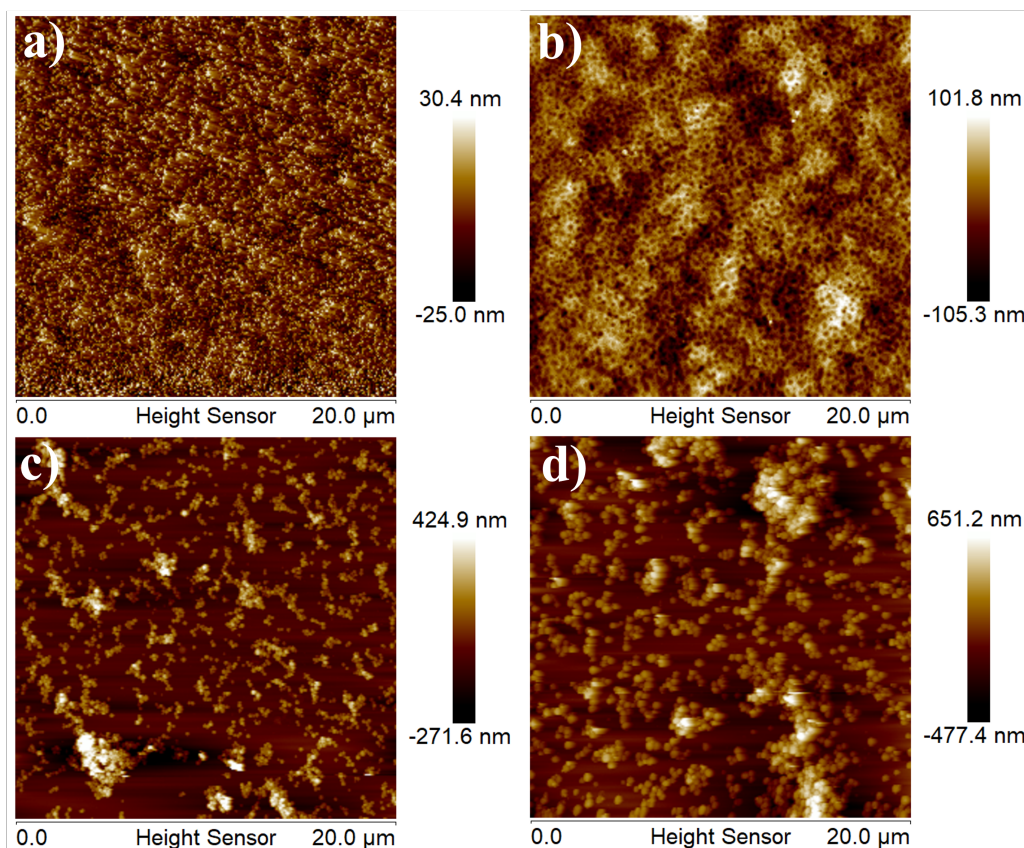


FIGURA 5.1: Imágenes 2D de las superficies de PS rugosas. La concentración usada de PS en la mezcla de PS/PBMA es: a) 100, b) 80, c) 20 y d) 35 % los cuales están ordenados en orden creciente de factor de área r_a .

El rango de 40-50 % de PS se forman estructuras que incrementan ampliamente el área superficial, y también es el rango de mayor segregación entre los polímeros [89]. En estas películas los hoyos (lentos de PBMA antes del tratamiento en ácido acético) comienzan a ganar espacio entre las estructuras de PS.

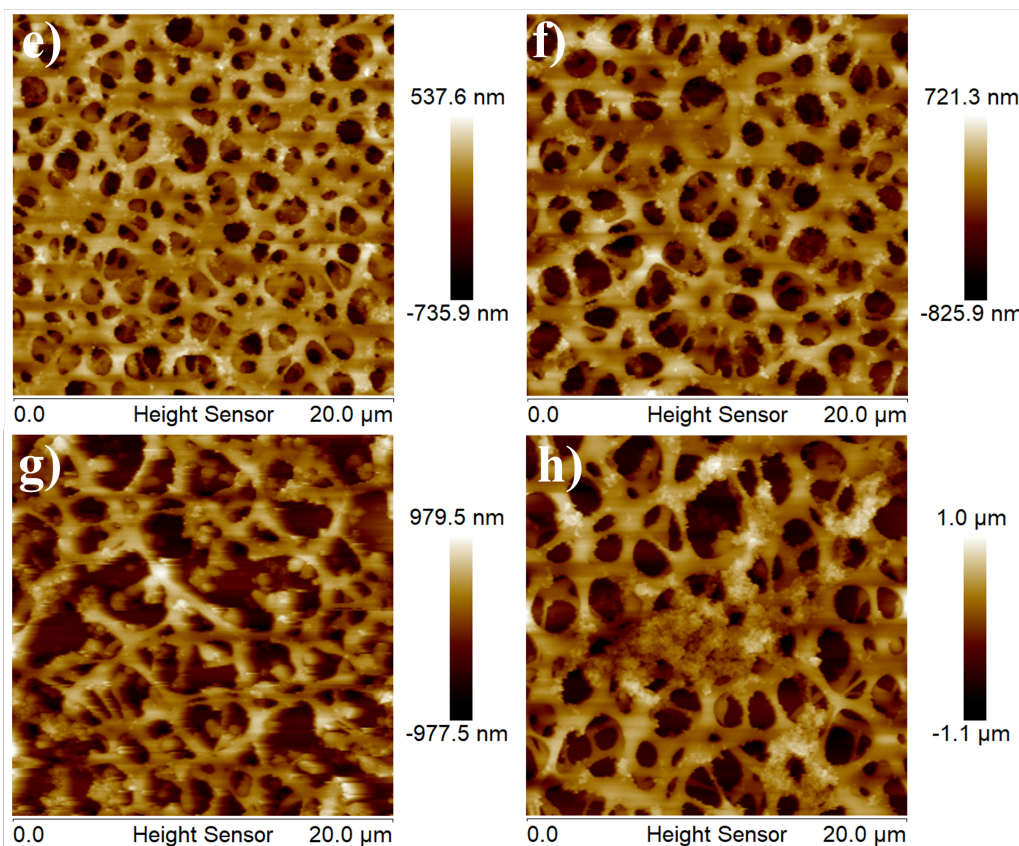


FIGURA 5.2: Imágenes 2D de las superficies de PS rugosas. La concentración usada de PS en la mezcla de PS/PBMA es: e) 47.5, f) 45, g) 50 y h) 40% los cuales están ordenados en orden creciente de factor de área r_a .

Este tipo de estructuras con la misma mezcla de polímeros fue reportada anteriormente por Affrossman et al. [79], donde a través de análisis por SIMS (Espectroscopía de masas por iones secundarios) sugieren que las moléculas de PBMA se esparcen sobre las estructuras formadas de PS debido a la baja energía del grupo -butyl. De esta forma, es fácil remover el PBMA de la película usando ácido acético. El tipo de estructura formada depende de la concentración y a la evaporación súbita del solvente, el cual se da en un proceso termodinámico fuera de equilibrio (ver Capítulo 4, Sección 4.2).

La finalidad de remover la fase de PBMA es obtener una película rica en PS, cuyas propiedades de hidrofobia dominen. Además, es fácil de modular la rugosidad y estructura mediante las concentraciones de los polímeros.

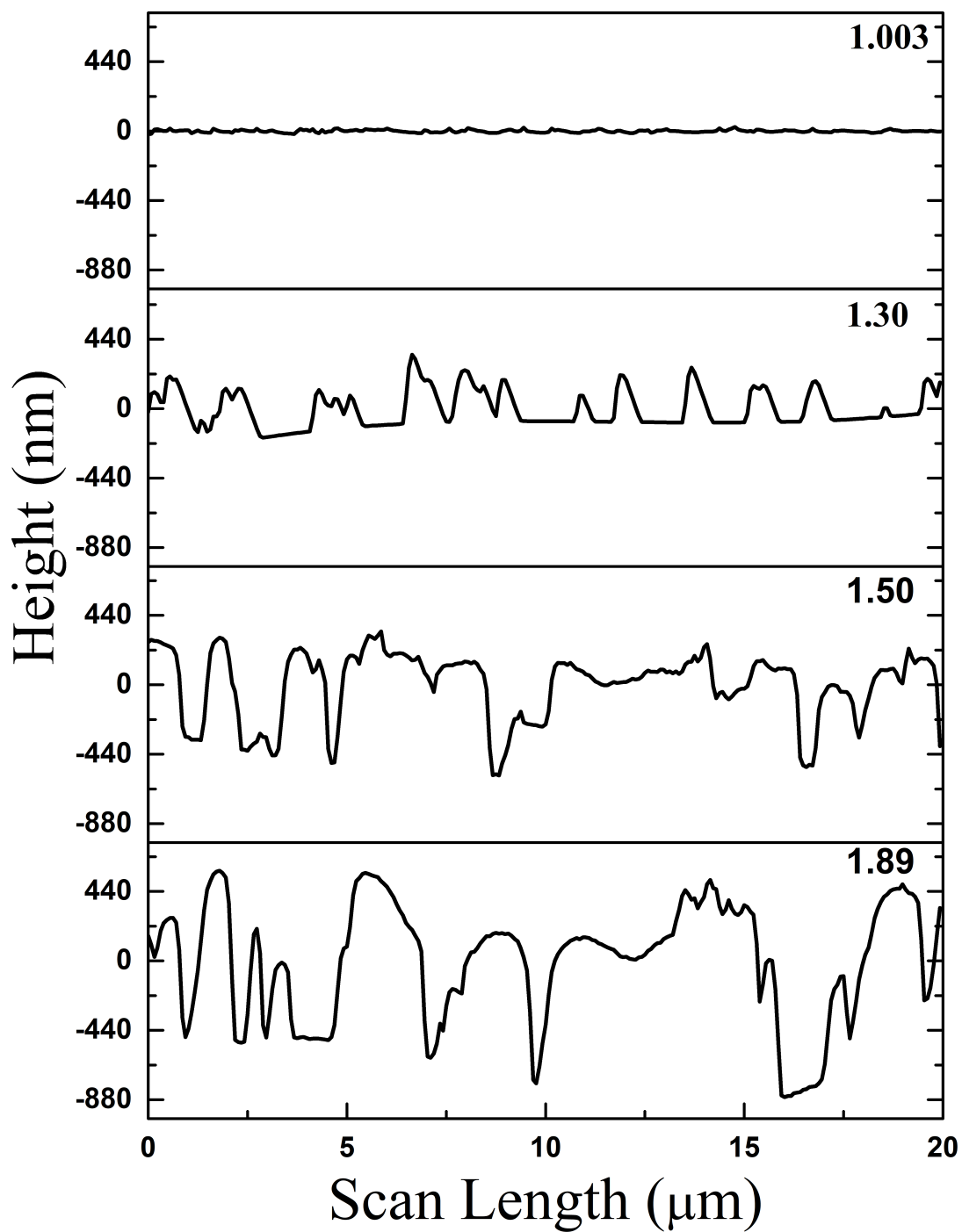


FIGURA 5.3: Perfiles representativos de los picos y valles presentes en las imágenes de AFM de las Figuras 5.1 y 5.2.

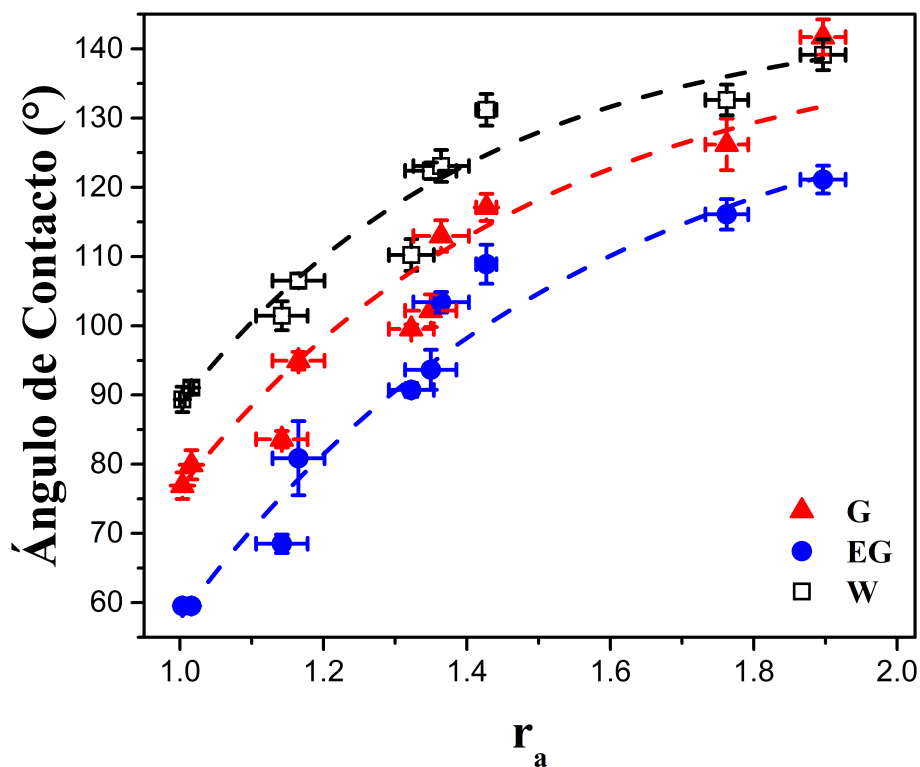


FIGURA 5.4: Ángulos de contacto de glicerol (rojo), etilenglicol (azul) y agua (cuadros vacíos), sobre superficies de poliestireno rugosas.

Los ángulos de contacto medidos en este primer artículo fueron etilenglicol (EG), glicerol (G) y agua (W). Estos líquidos son fácilmente ajustados con la EQS en las diferentes superficies rugosas fabricadas. Como se observa en la Figura 5.4, estos líquidos no siguen lo predicho por la ecuación de Wenzel, ya que el EG, G en la superficie plana tienen ángulos de contacto menores a 90° y Wenzel predice disminución de este ángulo de contacto en superficies rugosas, caso contrario a estos resultados. Este ajuste con la EQS es posible en estos tres líquidos debido a que siguen una tendencia similar en sus ángulos de contacto, que parecen depender del factor de área, como se muestra en la Figura 5.4.

Mediante el uso de OriginPro a través de un algoritmo de iteraciones de Levenberg-Marquardt (o mínimos cuadrados amortiguados) ajustamos la Ec. 3.22 en una gráfica de $\gamma_{lv} \cos \theta$ vs. γ_{lv} . Con los ajustes a estos datos, obtenemos la tensión superficial efectiva γ'_{sv} que disminuye en forma de exponencial decreciente hasta un valor mínimo de 6.7 mJ/m^2 .

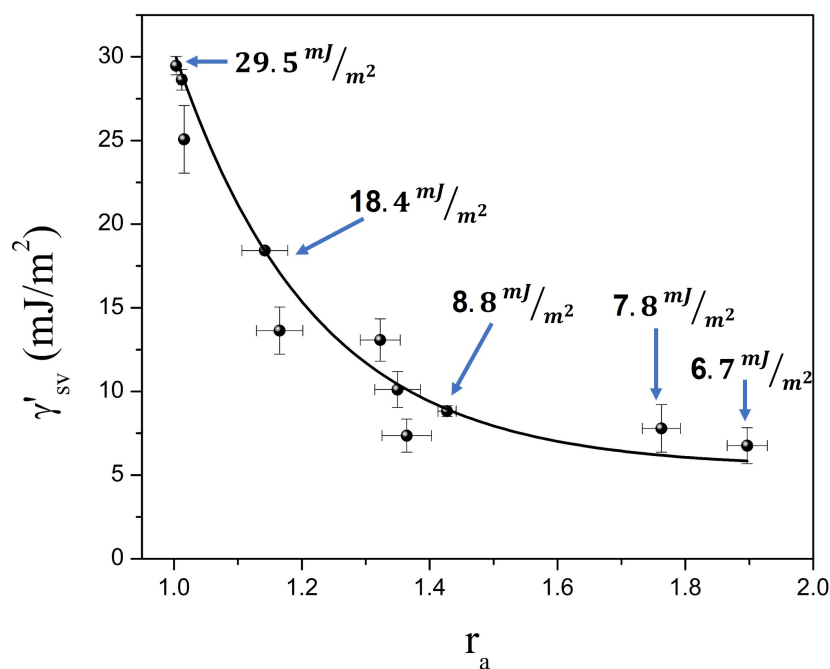


FIGURA 5.5: Tensión superficial efectiva del poliestireno rugoso.

La validez de este ajuste con tensión superficial efectiva es a valores bajos de r_a (al menos en superficies fabricadas por este método), ya que probablemente puedan aparecer efectos adicionales debido a la adsorción de los líquidos dentro de los poros/cavidades de la película que puedan cambiar la tendencia de los ángulos de contacto.

Habiendo calculado la γ'_{sv} , podemos calcular la tensión interfacial para cada uno de los líquidos de prueba. Para ello usamos los valores de γ'_{sv} y β en la Ec. 3.21 para cada valor de r_a y γ_{lv} . La Figura 5.6 muestra la tensión interfacial sólido-líquido para los tres líquidos usados. Esta tensión interfacial también debe ser considerada como efectiva, por ello hacemos la notación de γ'_{sl} . Como puede observarse, su magnitud incrementa debido a la rugosidad superficial, lo que está directamente relacionado con el número de interacciones entre moléculas del sólido con las del líquido. Esto quiere decir que el líquido interactúa con más área superficial del sólido debido a que penetra las cavidades.

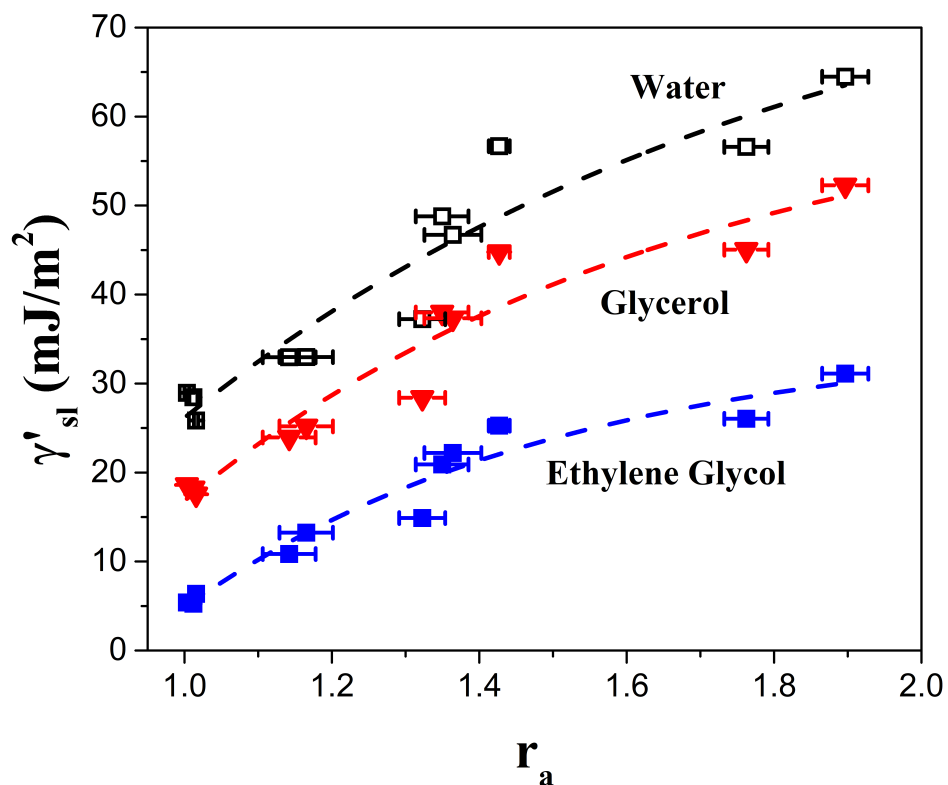


FIGURA 5.6: Tensión interfacial sólido-líquido efectiva del glicerol (rojo), etilenglicol (azul) y agua (cuadro vacío) con las superficies de poliestireno rugoso.

Es de entenderse que cuando la γ_{sv} decrementa (y también la proyección de γ_{lv}), la γ_{sl} tiene que incrementar para mantener en equilibrio la gota en la superficie, esto debido a que la ecuación de Young es una ecuación de equilibrio mecánico.

5.1.1. Conclusiones Parciales

En este estudio usamos poliestireno y polibutímetacrilato, dos polímeros incompatibles entre ellos, para producir mediante separación de fase películas rugosas ricas en poliestireno. Demostramos la utilidad de la ecuación de estado (EQS) para calcular la tensión superficial de estas superficies rugosas. Sin embargo, para que la EQS se adapte a los datos de superficies rugosas, asumimos que el parámetro β y γ_{sv} pueden tomar el valor que sea. Los valores de β obtenidos son cercanos al valor propuesto por Kwok et al. para superficies planas. La tensión superficial γ_{sv} es asumida como un valor *efectivo* ya que trae información de la rugosidad de las superficies. Esta γ'_{sv} obtenida, no es aleatoria, sino que sigue una tendencia con el incremento del factor de área.

Todos los cálculos para obtener la γ'_{sv} no involucran al factor r_a , por lo que la EQS permanece sin modificación en su forma funcional. En este caso particular la EQS funciona, sin embargo, su uso se restringe a cierto tipo de líquidos, como veremos en la siguiente sección.

ARTÍCULO II

5.2. Dependencia de la Polaridad del Líquido en el Mojado Superficial

Las superficies utilizadas en este estudio fueron fabricadas con el mismo método de separación de fases presentado en la Sección 5.1. Las morfologías observadas por AFM siguen el mismo comportamiento en estructura y rugosidad que las mostradas en las Figuras 5.1 y 5.2. Algunos perfiles representativos de estas superficies se muestran en la Figura 5.7, donde se ordenan de menor a mayor factor de área.

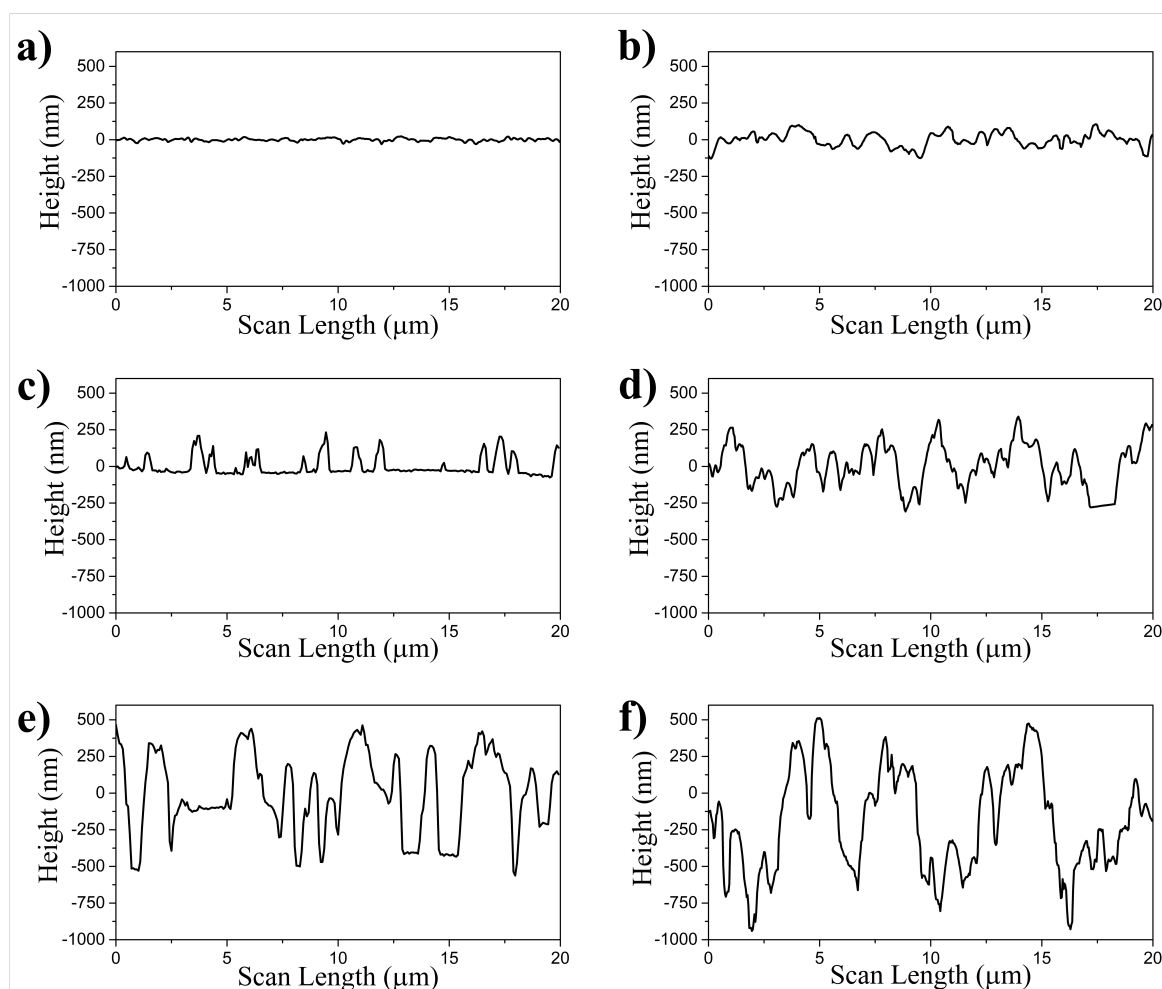


FIGURA 5.7: Perfiles representativos de los picos y valles presentes en las películas rugosas de poliestireno.

Las mediciones de ángulo de contacto con los líquidos de la Tabla 4.2 fueron analizadas previamente a su estudio con la Ecuación de Estado y Componentes de la Tensión Superficial. La Figura 5.8 muestra los ángulos de contacto de los líquidos evaluados. Como se observa, los ángulos de contacto con W, G y EG incrementan cuando la superficie se

vuelve rugosa y siguen una tendencia similar los tres. Mientras que los ángulos de contacto con DIM, DMSO y DMF parecen no seguir una tendencia específica, al menos no como los otros tres líquidos. En este caso podemos clasificar a los líquidos en dos diferentes grupos que dependen de la polaridad:

TABLA 5.1: Grupo de líquidos dependiendo de su polaridad.

Baja Polaridad (LP)		Alta Polaridad (HP)	
Líquido	γ_{lv}^{AB}	Líquido	γ_{lv}^{AB}
Diyodometano	0	Etilénglicol	19
Dimetilformamida	4.9	Glicerol	30
Dimetilsulfóxido	8	Agua	51

Como muestra la Tabla 5.1, la componente polar es por mucho más grande en el grupo HP que en el LP. Incluso el DIM es apolar y corresponde al líquido que presenta menor variación en sus ángulos de contacto.

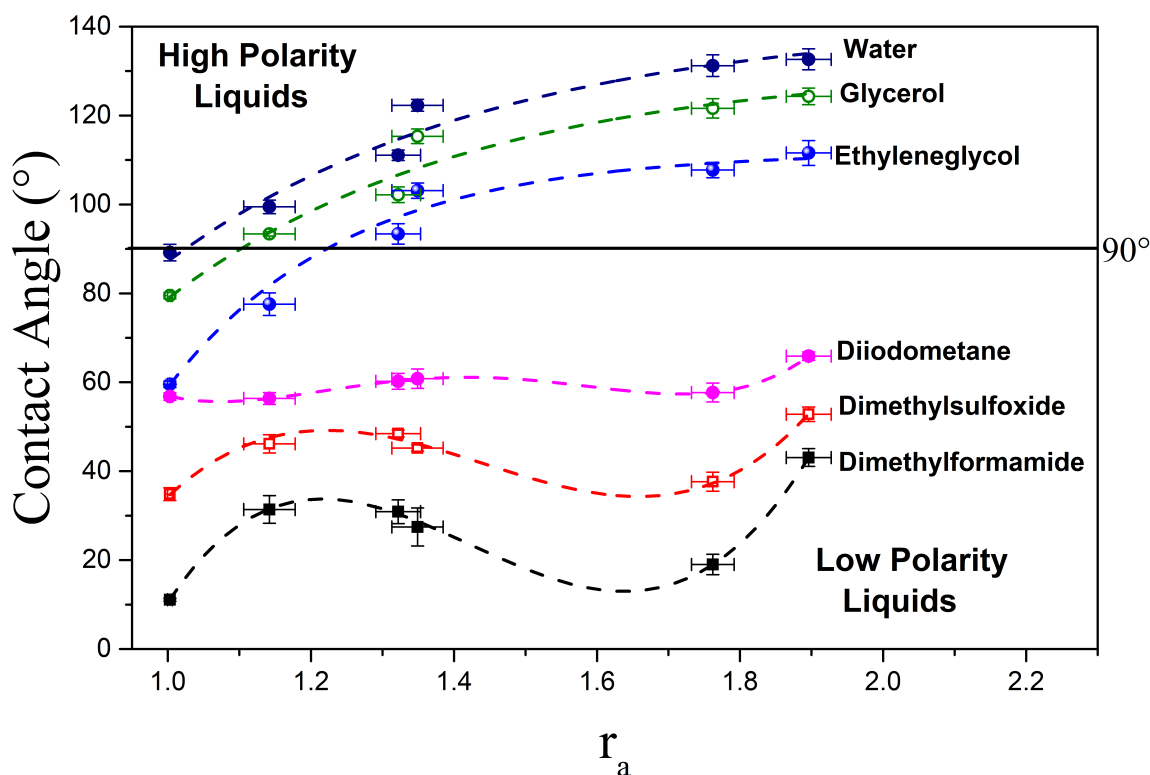


FIGURA 5.8: Ángulos de contacto estáticos con seis líquidos que abarcan un amplio rango en polaridad.

La forma que toma la tendencia de los ángulos de contacto con los líquidos de alta polaridad no es coincidencia. Se han reportado en muchos casos esta tendencia tipo exponencial con otros tipos de superficies y líquidos. Particularmente ocurre con líquidos de alta polaridad, como se muestra en la Figura 5.9. Recientemente Koch et al. [90] reportó ángulos de contacto con líquidos de baja tensión superficial. Ellos notaron que no seguía la predicción de Wenzel porque comenzaba con ángulos inferiores a 90° e incrementaba con el factor de área. Estos ángulos con hexadecano reportados son muy similares en tendencia como los nuestros para las superficies rugosas de poliestireno. En 2022, Sarkar et al. [91] a través de datos experimentales, propone un nuevo método para determinar la energía interfacial en superficies rugosas. Sus datos de ángulo de contacto caen perfectamente sobre la tendencia vista en la literatura.

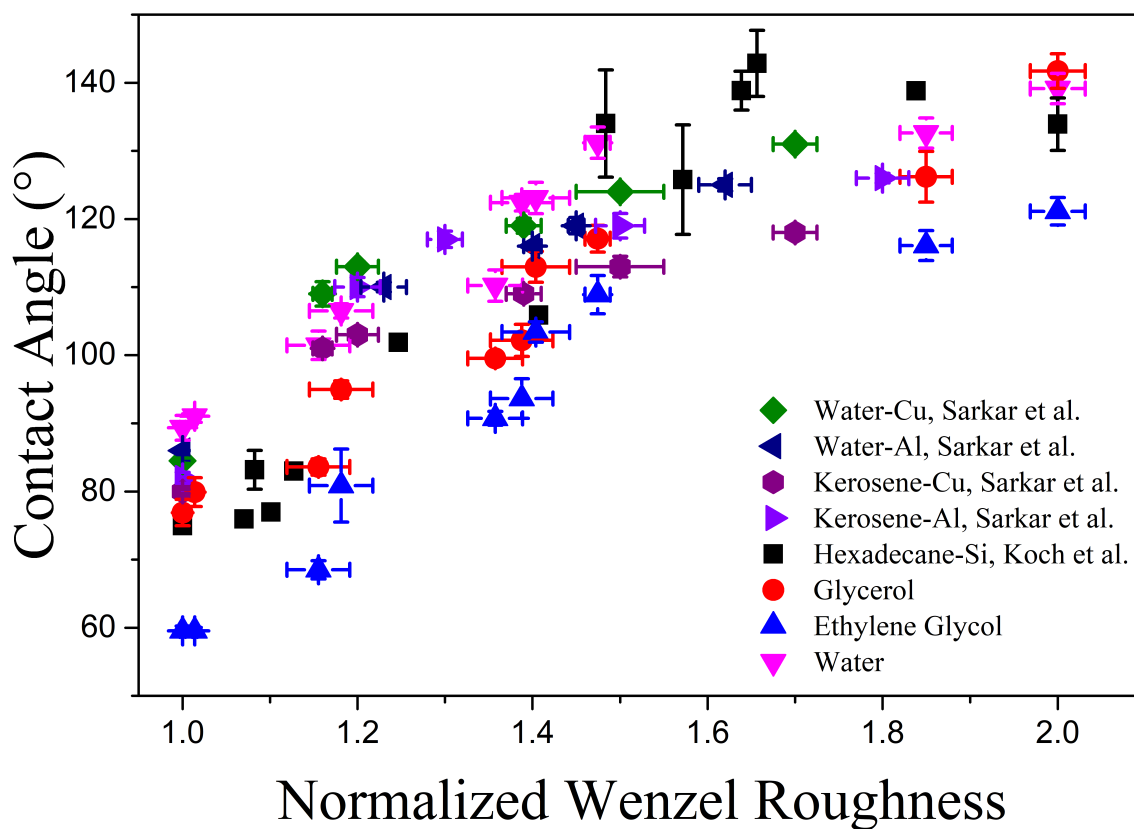


FIGURA 5.9: Universalidad del ángulo de contacto con el factor de rugosidad de Wenzel. Los datos con EG, G y W son sobre nuestras superficies rugosas de PS. En negro se muestra en ángulo de contacto con hexadecano sobre superficies de Silicio, tomados de la Ref. [90], reimpresso con permiso de la ACS (<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp5071117>). Los datos en superficies de cobre y aluminio son tomados de la referencia [91], reimpresso con el permiso de Elsevier (<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979722018720>).

Incluso Johnson & Dettre [92-94] observaron esta misma tendencia para los ángulos de contacto con agua sobre superficies de cera con diferentes rugosidades, desafortunadamente no fueron caracterizadas cuantitativamente las superficies.

En esta sección abordamos el estudio de los ángulos de contacto de la gráfica 5.8 mediante la Ecuación de Estado y las Componentes de la Tensión Superficial. En ambos enfoques hacemos uso de las teorías sin necesidad de modificarlas. En la EQS ajustamos los valores de β y γ_{sv} , asumiendo que se obtendrán valores que mejor ajusten la función a los datos experimentales. Mientras que en la STC se resuelve el sistema de ecuaciones mediante métodos de álgebra lineal. En ambas ecuaciones, no se usa el factor de área ni ningún parámetro de superficie, sino que se resuelve para cada serie de superficies con determinado factor de área. Por ello los valores calculados en las superficies rugosas serán consideradas como *efectivos*.

5.2.1. Ecuación de Estado

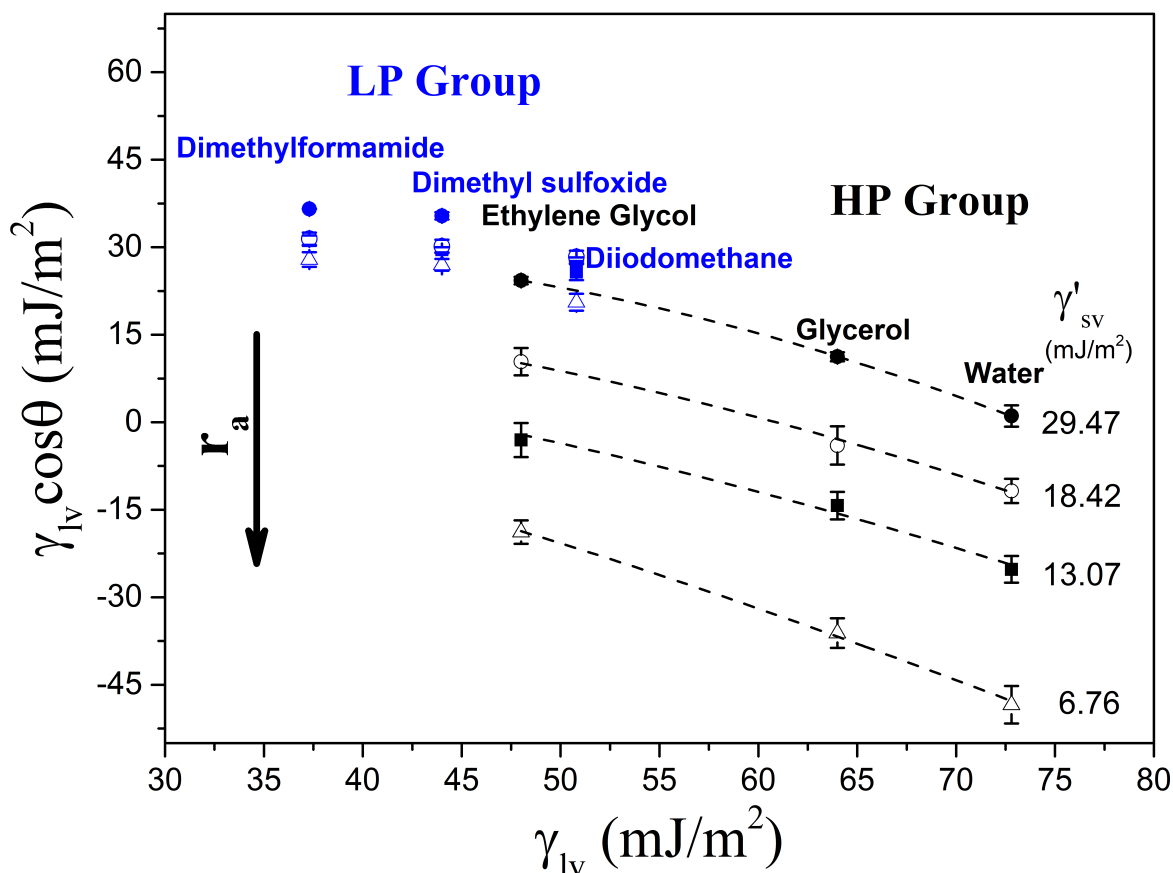


FIGURA 5.10: Gráfica de los ajustes con la EQS para determinar la tensión superficial. En azul se muestran los líquidos del grupo de baja polaridad, y en negro los de alta polaridad.

La Figura 5.10 muestra una gráfica típica de la ecuación de estado, es decir, $\gamma_{lv} \cos \theta$ vs. γ_{lv} . Al igual que en la Figura 5.8, también se observa una clara diferencia entre los líquidos de alta y baja polaridad. Aquellos que casi no varían con la rugosidad son los del grupo LP (en azul) y los que forman gaps entre factores de área son del grupo HP (en negro). A cada serie de datos por superficie se le ajustó la ecuación de estado 3.22.

Mediante el uso de Origin a través de un algoritmo de iteraciones de Levenberg-Marquardt (basado en C), calculamos los valores de γ_{sv} y β que se ajustaran a los datos de cada superficie analizada.

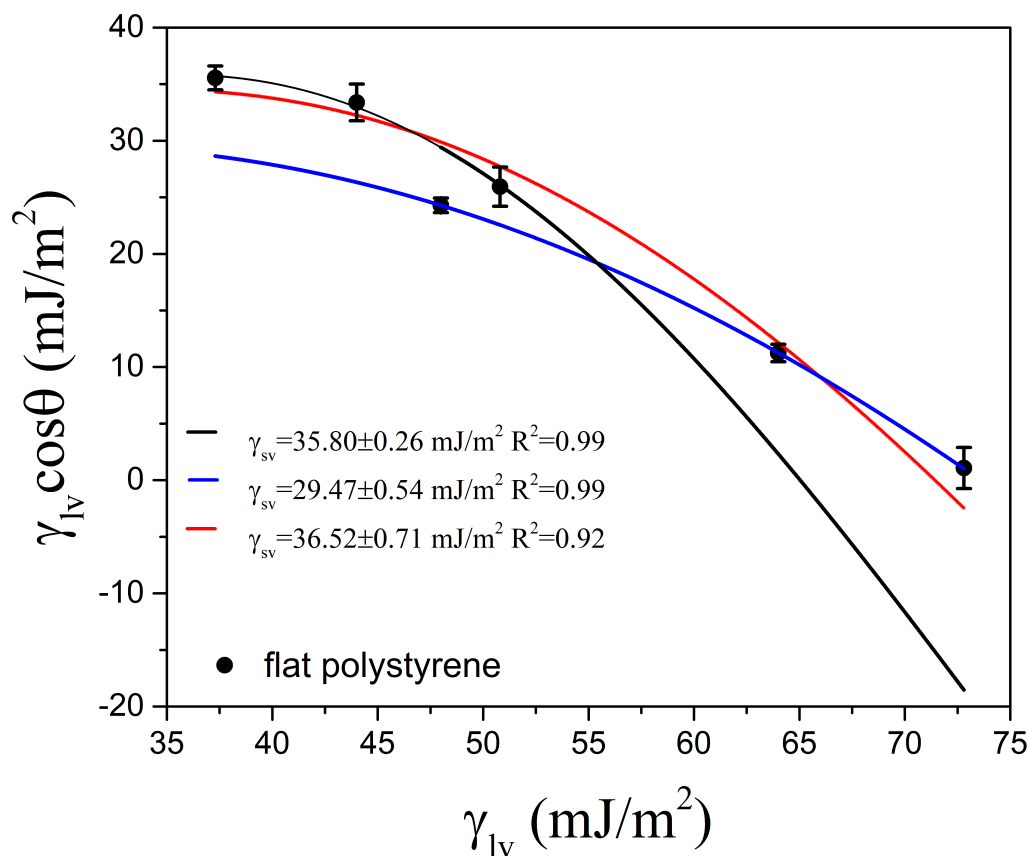


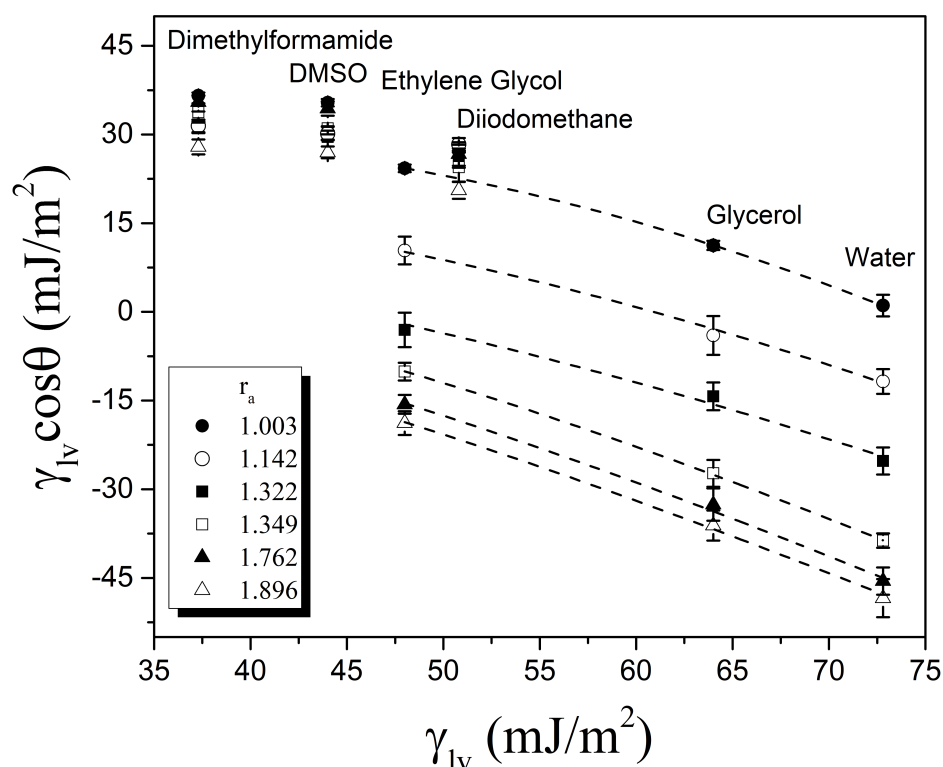
FIGURA 5.11: $\gamma_{lv} \cos \theta$ vs. γ_{lv} en la superficie plana de PS. Las líneas sólidas son ajustes usando los dos grupos de líquidos de la Tabla 5.1.

De igual forma que la Figura 5.5, los datos ajustados con la EQS, resultan en una γ'_{sv} que sigue la misma tendencia. Sin embargo, los líquidos de baja polaridad no lograron ajustarse a este modelo. Incluso para la superficie asumida como *plana*, no logra ajustarse perfectamente a la EQS. En esta ajustamos la EQS usando los líquidos de baja y alta polaridad por separado (ver Tabla 5.2). Cuando ajustamos todos los líquidos o solo los de baja polaridad se obtienen valores de 35-36 mJ/m², valores muy cercanos a los reportados en la literatura [95, 96]. Los de alta polaridad dan como resultado 29.47 mJ/m² y $\beta = 0.000124$, que es igual al dado por Kwok et. al. [57].

TABLA 5.2: Ajustes con la EQS en la superficie plana ($r_a = 1.003$) de PS, y su coeficiente de determinación R^2 .

Grupo	γ_{sv} (mJ/m ²)	$\beta \times 10^{-4}$ (m ² /mJ) ²	Reduced χ^2	R^2
LP	35.83±0.26	4.618±0.479	0.0987	0.99
HP	29.47±0.54	1.246±0.191	0.0015	0.99
ALL	36.52±0.29	3.600±0.715	48.2194	0.92

Muchos resultados en artículos actuales muestran la tensión o energía superficial del poliestireno ajustados con la EQS pero no dan cuenta de este ligero gap que aparece como resultado de usar distinta naturaleza polar en los líquidos.


 FIGURA 5.12: Gráfica de los ajustes con la EQS para determinar la tensión superficial en las superficies rugosas de PS. Cada ajuste corresponde a una γ_{sv} .

Para las superficies rugosas, **solo para líquidos del grupo de alta polaridad**, la EQS forma una familia de curvas que se desplazan hacia abajo dependiendo del factor de área de la superficie evaluada (ver Figura 5.12). Cada una corresponde a un valor diferente de γ_{sv} reportado en la Figura 5.5. Los valores de β calculados corresponden a cada uno de los

valores de γ'_{sv} , sin embargo, no están correlacionados ya que el coeficiente de correlación es $r=0.32$.

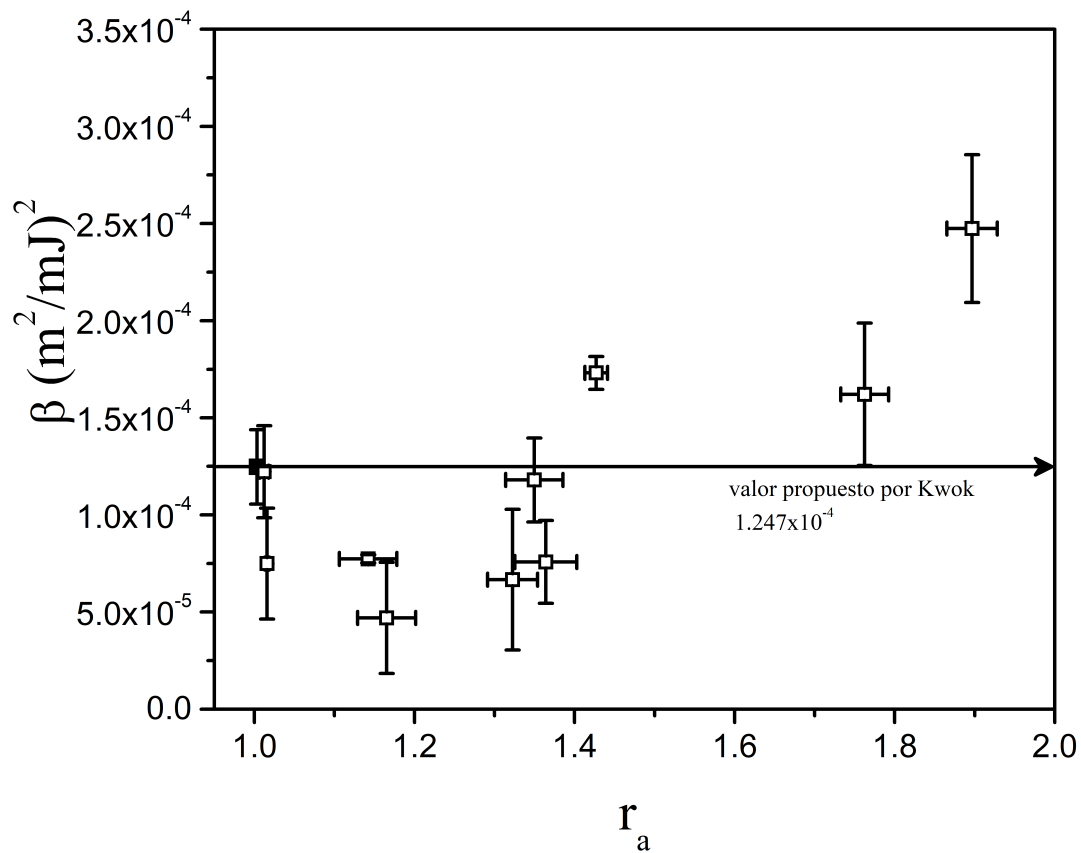


FIGURA 5.13: Valores del parámetro β calculados para las películas de poliestireno rugosas. El valor reportado por Kwok et al. [57] corresponde al cuadro negro lleno. Estos valores incrementan a r_a grandes y parecen no tener una tendencia específica.

5.2.2. Componentes de la Tensión Superficial

Para calcular las componentes de la tensión superficial usamos el set de datos con todos los líquidos de la Tabla 5.1, ya que aquí no tenemos que ajustar ninguna función a los datos, sino que resolvemos el sistema de ecuaciones del método de van Oss-Chaudhury-Good (Ec. 3.6). El sistema de ecuaciones 3x3 fue resuelto mediante MatLab usando regla de Cramer para solucionar el sistema lineal 3.7.

TABLA 5.3: Los 20 tripletes formados con la combinación de los 6 líquidos en la Tabla 4.2 y sus correspondientes números de condición.

Triplete	1-norm ℓ^1	2-norm ℓ^2	infinity-norm ℓ^∞
DMF-DMSO-EG	25.45	20.38	32.94
DMF-DMSO-DM	15.66	10.37	16.85
DMF-DMSO-G	19.45	14.95	26.36
DMF-DMSO-W	8.65	5.16	7.52
DMF-EG-DM	17.79	11.74	20.55
DFM-EG-G	51.47	45.32	68.28
DMF-EG-W	7.15	4.47	7.15
DMF-DM-G	20.71	13.46	24.87
DMF-DM-W	1094.89	613.87	881.43
DMF-G-W	7.35	4.97	7.86
DMSO-EG-DM	51.01	40.19	63.83
DMSO-EG-G	118.29	69.80	83.30
DMSO-EG-W	21.76	16.08	18.21
DMSO-DM-G	31.01	23.14	39.45
DMSO-DM-W	7.19	4.58	6.64
DMSO-G-W	19.99	15.01	17.79
EG-DM-G	56.99	47.69	72.78
EG-DM-W	6.28	4.46	6.72
EG-G-W	193.27	139.16	165.47
DM-G-W	6.29	4.89	7.32

Para ello usamos tripletes de líquidos, que al ser seis podemos combinarlos en 20 diferentes tripletes. La Tabla 5.3 muestra los 20 tripletes formados con los seis líquidos, el número de

condición ℓ^2 es el más común, y entre más pequeño su valor las componentes de la tensión superficial obtenidas estarán mejor determinadas (ver 3.1.2).

Como se observa en negritas, solo seis tripletes de líquidos tienen los números de condición más bajos. Resolvemos los sistemas 3x3 de cada uno de estos seis tripletes para calcular la $\sqrt{\gamma_s^{LW}}$, $\sqrt{\gamma_s^\ominus}$ y $\sqrt{\gamma_s^\oplus}$. El resto de los tripletes no será usado en esta primera parte debido a que arroja valores promedio de hasta $\gamma_s^{tot} = 104,729.2$ mJ/m² en el triplete peor condicionado (DMF-DM-W). La Figura 5.14 muestra los valores encontrados para la raíz de la componente Lifshitz-van der Waals, y como puede observarse son dispersos pero caen en dos tendencias iguales, una casi constante (DMSO-DM-W, EG-DM-W y DM-G-W) y otra que incrementa con la rugosidad (DMF-EG-W, DMF-G-W y DMF-DMSO-W). Esta componente siempre resulta positiva. Algunos autores han reportado que esta componente se ve influenciada por la rugosidad superficial [97-99], sin embargo, la magnitud de estos efectos no se conoce bien [100].

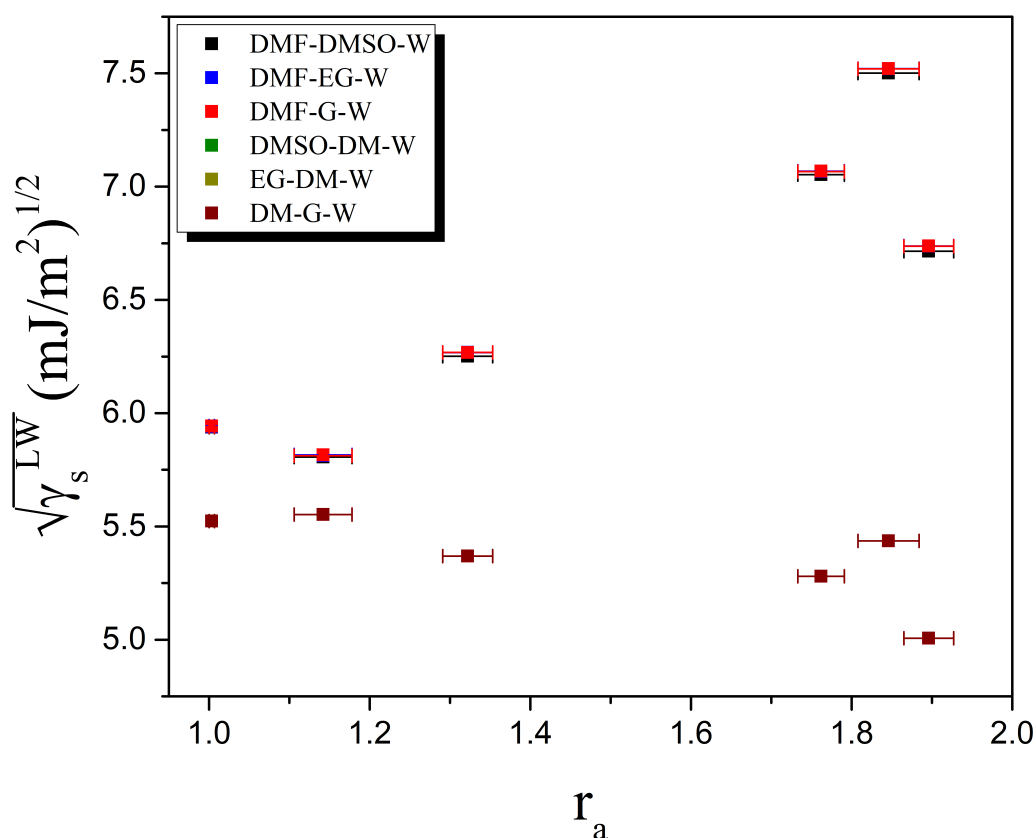


FIGURA 5.14: Raíz cuadrada de la componente dispersiva o Lifshitz-van der Waals en las superficies de poliestireno rugosas. Los datos son de los seis tripletes de menor número de condición en la Tabla 5.3.

En este caso, los tripletes que contienen al DMF parece ser el más susceptible a cambios en el factor de área. Este líquido es el de menor tensión superficial, por lo que es posible que existan efectos de adsorción en la película de poliestireno.

Por otro lado, la componente ácido-base es mostrada en sus partes ácida ($\sqrt{\gamma_s^{\oplus}}$) y básica ($\sqrt{\gamma_s^{\ominus}}$). La Figura 5.15 muestra la raíz cuadrada de la componente ácida y existe una gran dispersión en los datos. En la superficie plana los 6 tripletes resultan en valores entre -0.12 y 1.01 $(\text{mJ}/\text{m}^2)^{1/2}$, sin embargo, con factores de área pequeñas comienza a incrementar en magnitud. Los tripletes DMF-EG-W y DMF-G-W disminuyen rápidamente a valores negativos, nuevamente el DMF forma parte de estos tripletes que parecen ser más susceptibles. Las combinaciones EG-DM-W, DM-G-W lo hacen más suavemente. Por el contrario DMSO-DM-W y DMF-DMSO-W no se hacen negativos o incrementan ligeramente, respectivamente.

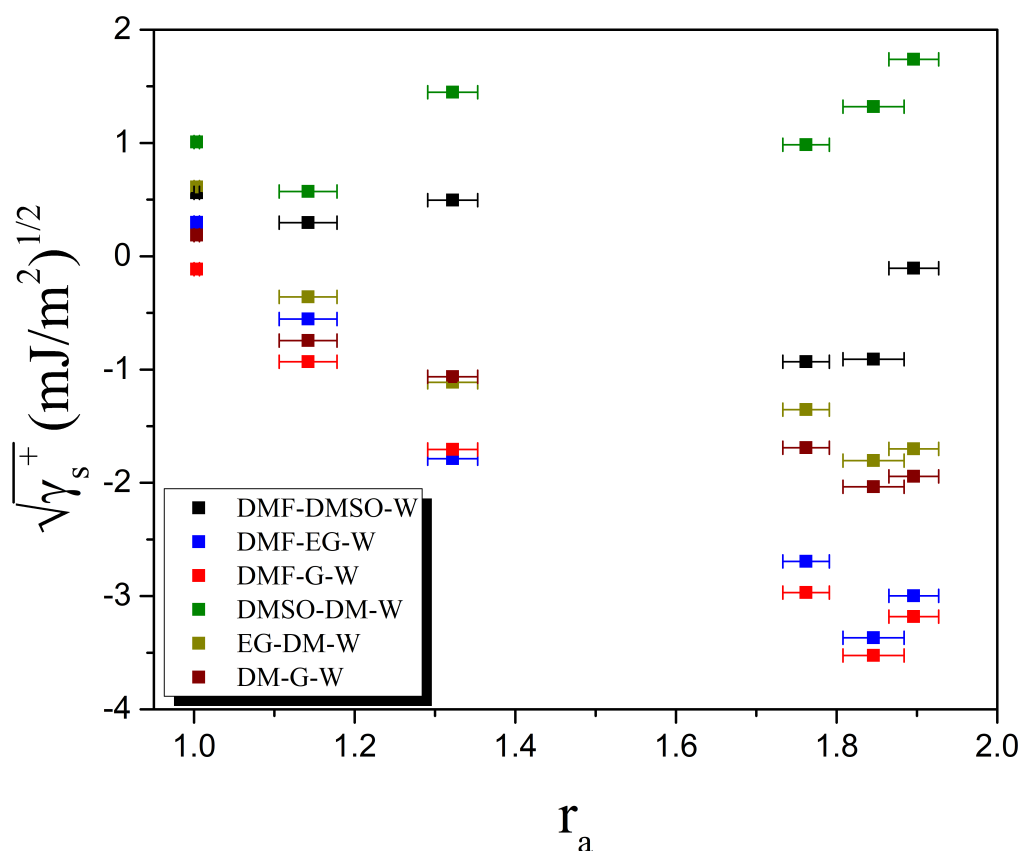


FIGURA 5.15: Raíz cuadrada de la componente polar ácida en las superficies de poliestireno rugosas. Los datos son de los seis tripletes de menor número de condición en la Tabla 5.3

La componente básica γ_s^\ominus se muestra en la Figura 5.16. Claramente su magnitud en la superficie plana es mayor que la componente ácida, su magnitud oscila entre 1.2-2.02 $(\text{mJ}/\text{m}^2)^{1/2}$ y es cercano a los valores que se reportan en la literatura [76]. Las componentes polares siempre son muy dispersas, y dependen fuertemente de los tripletes usados para su determinación [33]. La superficie plana de poliestireno muestra ser ligeramente polar, pues la $\gamma_s^{AB} = 1.45 \text{ mJ}/\text{m}^2$.

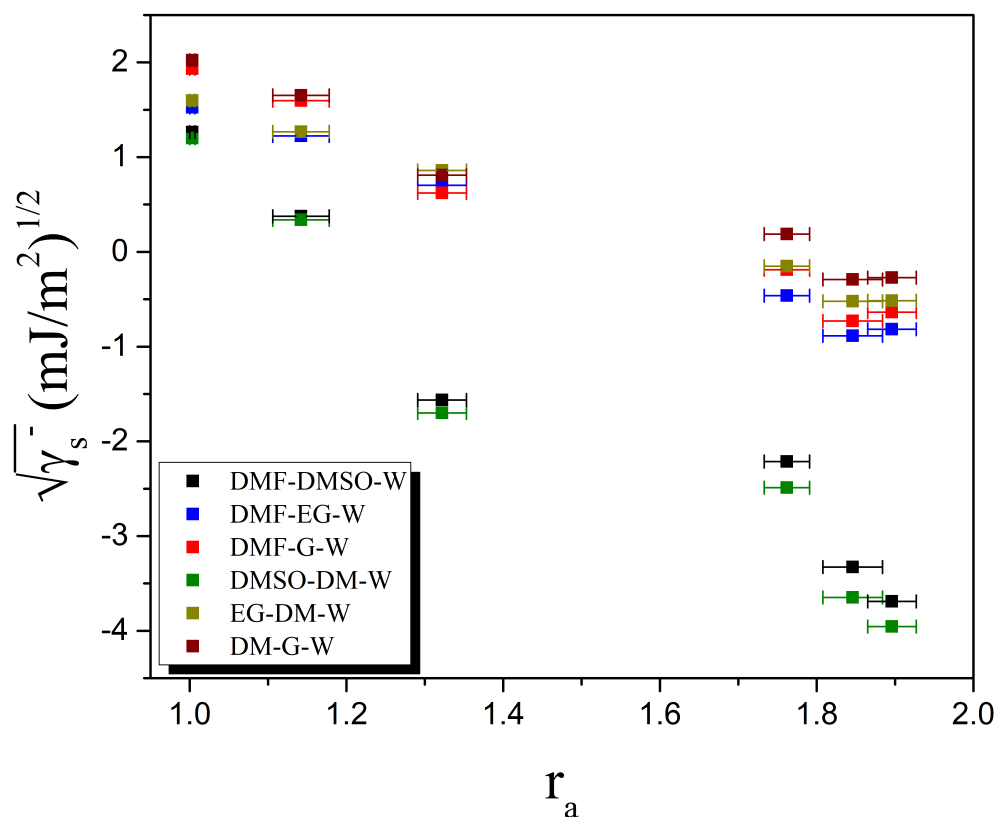


FIGURA 5.16: Raíz cuadrada de la componente polar básica en las superficies de poliestireno rugosas. Los datos son de los seis tripletes de menor número de condición en la Tabla 5.3.

A pesar de tener componentes negativas, el resultado final de la energía superficial total es siempre positivo (ver Figura 5.17). Hay muchas críticas al método de van Oss-Chaudhury-Good debido a que los resultados depende fuertemente de los tripletes que se usen. Particularmente en este trabajo, la rugosidad induce mayor dispersión a estos resultados por los múltiples efectos como adsorción, adhesión, etc., adicionales a la elección de líquidos.

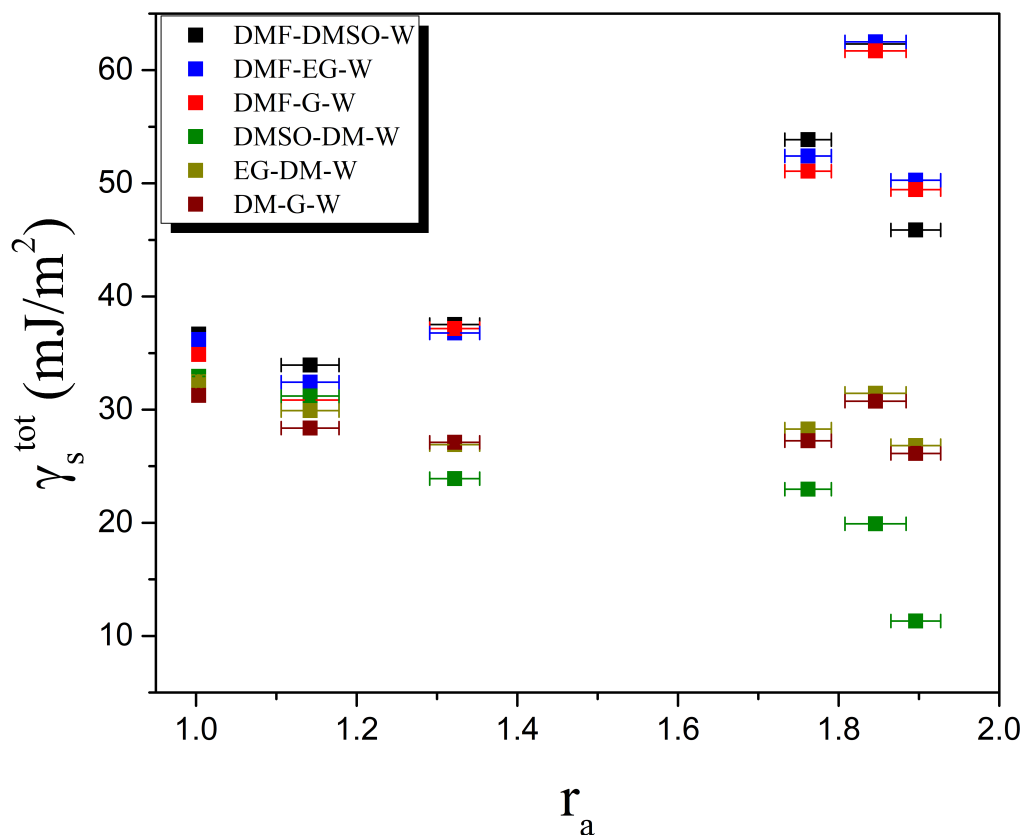


FIGURA 5.17: Energía superficial total de las películas de poliestireno rugosas calculada mediante la Ec. 3.4 usando los valores encontrados para cada triplete.

Para evitar caer en barras de error enormes debido a los diferentes números de condición de los tripletes, usamos una regresión lineal como se muestra en la Sección 3.1.3. La Figura 5.18 muestra los resultados de la regresión lineal. Como se observa, la componente dispersiva γ_s^{LW} es bastante dispersa y domina sobre la componente polar, igual que en los resultados usando los 6 tripletes de menor condición (ver Figura 5.14). La componente polar γ_s^{AB} presenta casi todos sus valores promedio positivos, sin embargo la desviación al 95 % muestra que los valores negativos son importantes. Algunos autores mencionan que cuando aparecen valores muy pequeños en las componentes polares (menores a 0.05), estos deberían ser tomados como cero o su valor absoluto (ver Sección 3.1.2). Sin embargo, en la siguiente sección veremos que hacerlo nos arrojaría tensiones interfaciales sin sentido.

A pesar de que las componentes varían con la rugosidad, no hay una clara tendencia que explique directamente el incremento de los valores del ángulo de contacto en las superficies rugosas.

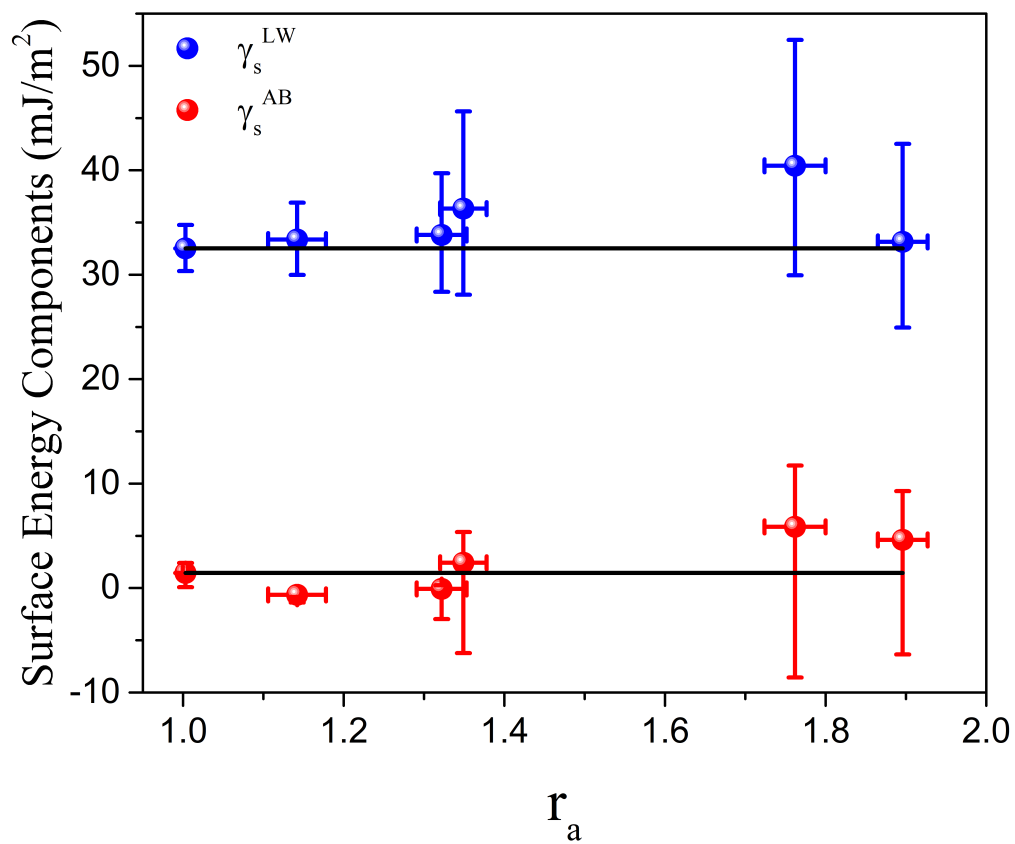


FIGURA 5.18: Componentes de la tensión superficial calculados con la STC mediante regresión lineal. Los ajustes lineales son los valores promedio de ambas componentes en la superficie plana.

5.2.3. Tensión Interfacial Efectiva Sólido-Líquido

Comparamos los resultados de la energía interfacial calculada con ambas teorías. Este parámetro termodinámico es generado por las diferencias estructurales (densidad, tensión superficial, etc.) entre dos diferentes fases [101]. Desafortunadamente, la energía o tensión interfacial es solo accesible de forma indirecta [62]. La tensión interfacial entre un sólido y un líquido define la afinidad entre ambas fases, es decir, la habilidad macroscópica del líquido de mantener el contacto con el sólido [91]. El conocimiento de esta propiedad es de vital importancia para un amplio rango de productos y aplicaciones tecnológicas. Se ha mostrado experimentalmente que puede obtenerse a través de métodos de ángulos de contacto dinámicos a través de la fuerza de fricción [91].

5.2.4. EQS vs. STC

En el sentido estricto de una propiedad termodinámica de un material, la γ_{sv} debería ser una constante que no dependa del líquido usado para evaluarla. Sin embargo, la γ'_{sv} , tensión superficial efectiva, esta sujeta a depender de la estructura y rugosidad superficial de la superficie analizada ya que proviene de cálculos basados en el ángulo de contacto aparente.

La tensión interfacial si depende del líquido evaluado. Si tenemos un sólido I en contacto con un líquido II, la tensión interfacial depende de las tensiones superficiales individuales de I y II, por lo que este parámetro es una propiedad de sistema.

Con los resultados obtenidos de γ'_{sv} en la EQS, y γ_s , γ_s^{LW} , γ_s^\ominus y γ_s^\oplus de la STC; calculamos la tensión superficial efectiva para ambas teorías. La Figura 5.19 muestra la γ'_{sl} calculada mediante la ecuación de estado (Eq. 3.21), donde en cada factor de área fueron usadas la γ'_{sv} y β obtenidas de los ajustes mostrados en la Figura 5.10. Aunque los ajustes de la EQS solo fueron posibles con tres líquidos, EG, G y W, la tensión interfacial fue calculada con todos los líquidos. La γ'_{sl} para DMF, DMSO y DM calculada muestra que en principio la tensión interfacial incrementa, sin embargo, debido a su baja polaridad estos líquidos tienden a tener ángulos de contacto pequeños y a no mostrar variación con el factor de área, por lo que esta tensión interfacial es ficticia. De hecho, debido a la ecuación de estado, este parámetro se ve influenciado directamente por la γ_{lv} de los líquidos usados; es por esto que aparecen de menor a mayor tensión superficial (DMF < DMSO < EG < DM < G < W, ver en la Figura 5.19).

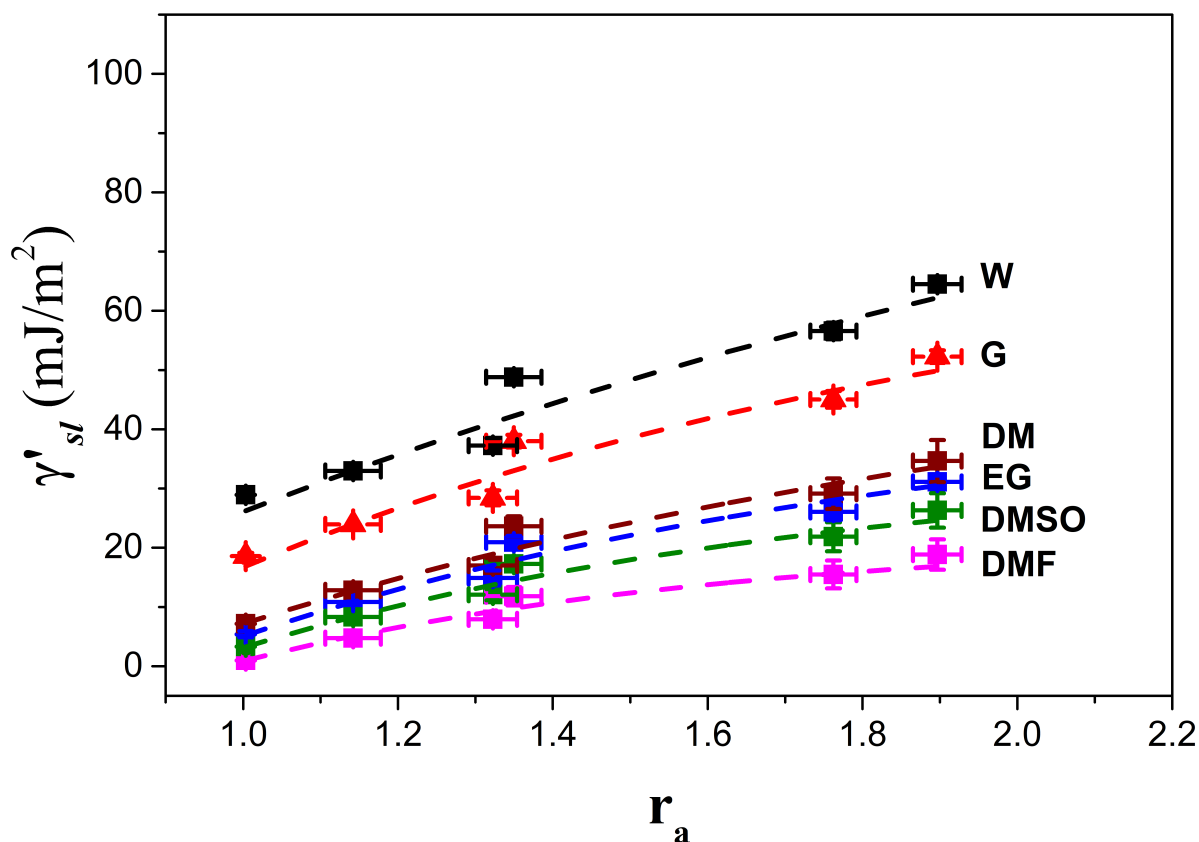


FIGURA 5.19: Tensión interfacial efectiva sólido-líquido calculada mediante la EQS. El cálculo se hizo para todos los líquidos a pesar de que solo se obtuvieron resultados para EG, G y W.

Con la STC los datos usados para calcular la tensión superficial efectiva si lleva la información de todos los líquidos, independientemente de su naturaleza polar. Esta γ'_{sl} fue calculada con la Ec. 3.11 usando los valores obtenidos mediante regresión lineal y promediada con las cuatro mediciones independientes.

Considerando la posible penetración de los líquidos en las cavidades debido a efectos de capilaridad, la tensión interfacial calculada muestra claramente el incremento de las interacciones efectivas entre pares de moléculas sólido-líquido en la región interfacial. Esto también se ha visto a través de simulación de partículas disipativas (DPD), donde debido a la disimilaridad de las interacciones entre el fluido y el sólido, es posible la penetración del líquido en las cavidad/rugosidades de la fase sólida [102].

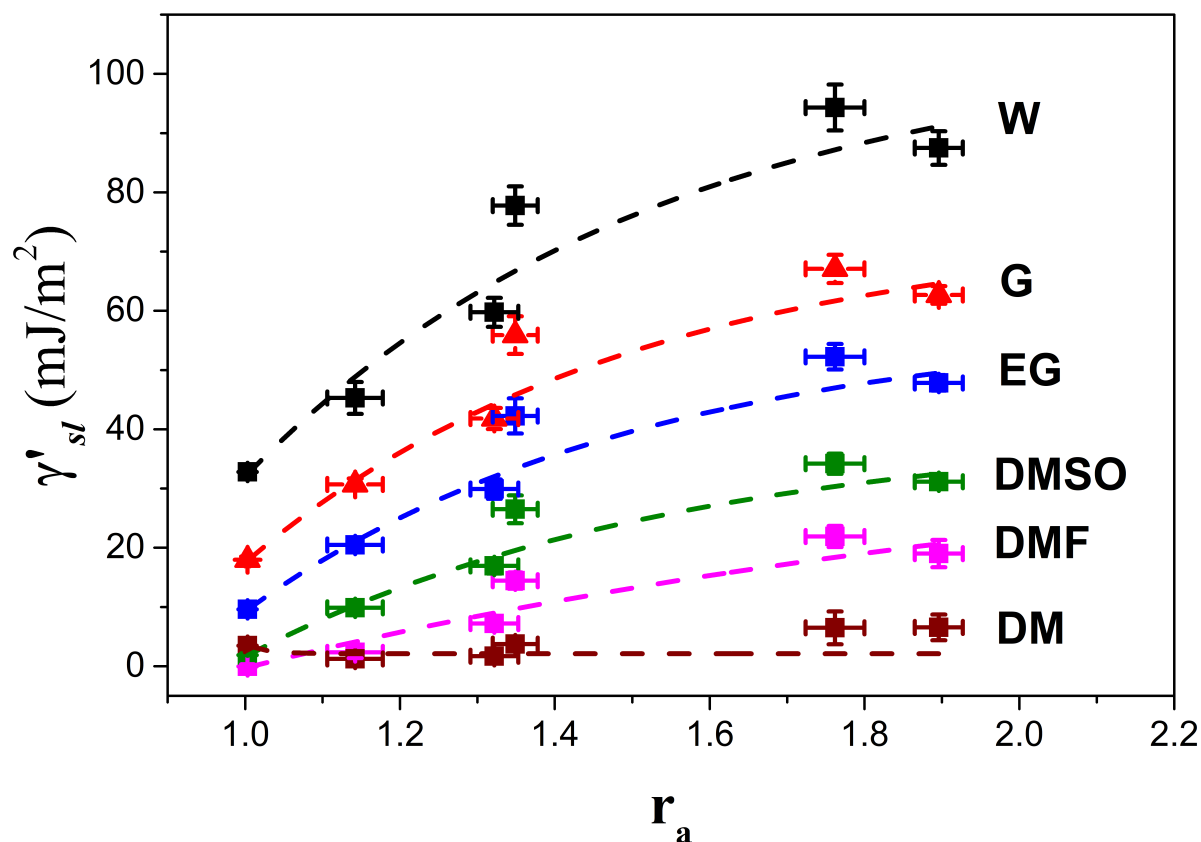


FIGURA 5.20: Tensión interfacial efectiva sólido-líquido calculada mediante la STC. Para cada líquido incrementa debido a mayor área de contacto del líquido con las superficies rugosas.

En principio, estas tendencias no siguen lo predicho por Wenzel, sin embargo, el estado de mojado probablemente sea el de Wenzel. Esta tensión interfacial refleja no solo los estados de mojado, sino que permite saber que tan afines son los líquidos con la superficie. El caso del DM es el caso más singular, ya que debido a su baja polaridad, forma un sistema casi *apolar-apolar*, por tanto tiende a permanecer invariante ante la rugosidad de las películas y su γ'_{sl} incluso disminuye un poco respecto a la superficie plana, probablemente debido a que logra penetrar más las cavidades. Existe evidencia que para estos casos (donde los sistemas son casi miscibles) la tensión interfacial incluso puede ser negativa.

En la Figura 5.20 de hecho la magnitud de las tensiones interfaciales aparecen en orden de polaridad (DM < DMF < DMSO < EG < G < W).

Finalmente los resultados de ambas aproximaciones fueron usadas para calcular los ángulos de contacto en cada superficie rugosa. Las Figuras 5.21 y 5.22 muestra la comparación

de los ángulos de contacto calculados mediante la STC (en azul) y EQS (en negro) con los ángulos medidos experimentalmente. Como se observa, en la superficie plana (Figura 5.21 a) $r_a = 1.003$) los valores calculados con ambas teorías son más cercanos a los experimentales, sin embargo, los líquidos del grupo de baja polaridad están más lejos que los de alta polaridad. Esto mismo es lo que se observa en la Figura 5.11 donde existe un gap que diferencia estos dos grupos de líquidos. Conforme va incrementando el factor de área el grupo LP predicho con la EQS se va alejando cada vez más, haciendo que los valores de R^2 disminuyan.

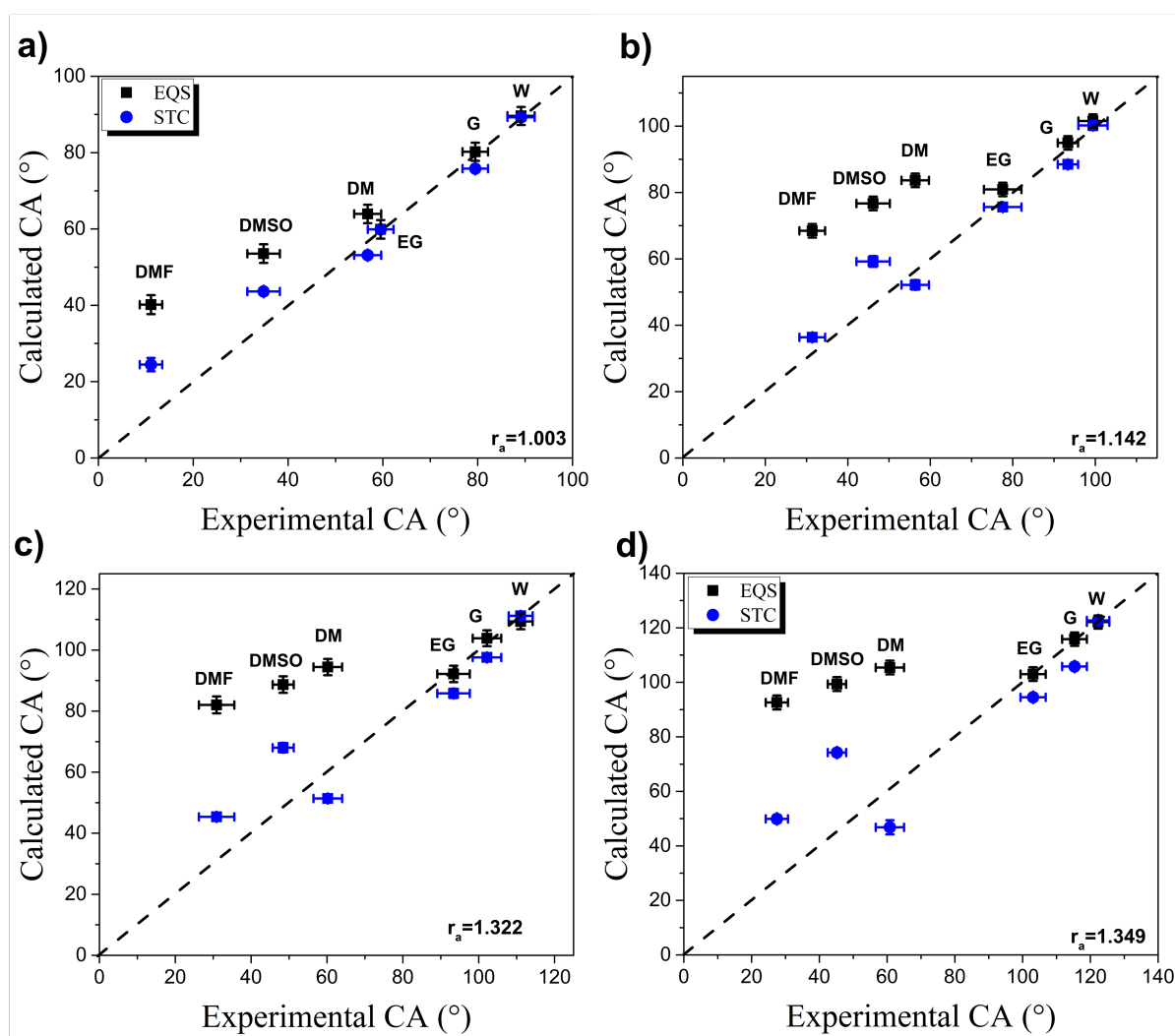


FIGURA 5.21: Ángulos de contacto calculados con la EQS (en negro) y con la STC (en azul), comparados con los ángulos de contacto medidos experimentalmente. La línea punteada muestra el caso cuando ambos ángulos son equivalentes.

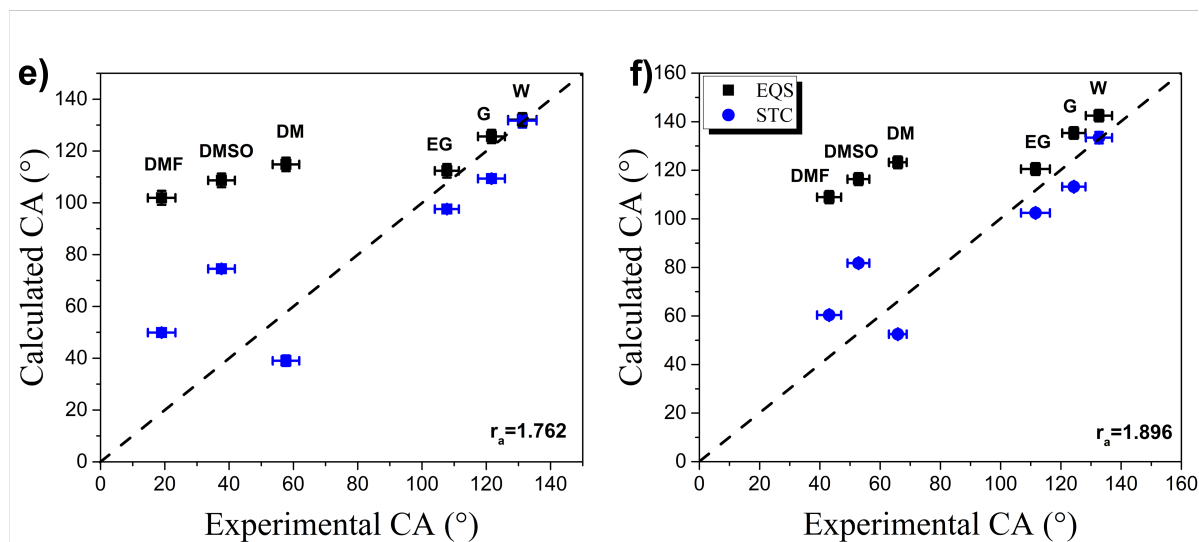


FIGURA 5.22: Ángulos de contacto calculados con la EQS (en negro) y con la STC (en azul), comparados con los ángulos de contacto medidos experimentalmente. La línea punteada muestra el caso cuando ambos ángulos son equivalentes.

Para los valores predichos con la STC para lo mismo, líquidos de alta polaridad son muy similares con los datos experimentales en todas las superficies, mientras que los de baja polaridad oscilan alrededor de ellos. No es coincidencia que se observe que los datos con el grupo LP de la STC son más cercanos a los valores experimentales, esto es debido a que aquí se usaron todos los líquidos, mientras que con la EQS solo se pudieron usar los del grupo HP. Usando solo los líquidos de alta polaridad, la EQS coincide mejor con lo experimental, sin embargo, no es mucha la mucha diferencia con la STC.

Este mismo procedimiento fue realizado en superficies de polimetilmetacrilato (PMMA) donde también se varió la rugosidad, llegando a resultados similares tanto con la EQS y STC [103].

5.2.5. Conclusiones Parciales

En este artículo analizamos el mojado de superficies con líquidos de un amplio rango de polaridad (componente polar de 0 a 51 mJ/m²). Esto nos permitió distinguir el comportamiento de los ángulos de contacto en dos grupos: baja polaridad (LP) y alta polaridad (HP). Evaluamos los resultados experimentales mediante la ecuación de estado (EQS) y componentes de la tensión superficial (STC).

Con la EQS observamos que solo es ajustable con líquidos del grupo HP, mientras que la STC no distingue en polaridades. Sin embargo, en ambas existe contraste de las tensiones superficiales calculadas, ya que EQS predice directamente el incremento de los ángulos de contacto debido a la disminución de la tensión efectiva del sólido, mientras que la calculada con la STC no es tan evidente.

La polaridad juega un papel esencial en la determinación de la tensión superficial e interfacial, incluso en la superficie plana se ven diferencias entre los grupos de líquidos. Esto es de notarse ya que la literatura actual no da cuenta de este fenómeno y abre las puertas a investigación sobre la dependencia de la polaridad en estos casos.

- Ambas, STC y EQS pueden adaptarse para describir el mojado de superficies rugosas sin recurrir a un parámetro de superficie, independientemente de que deriven de la ecuación de Young.
- Ambas aproximaciones son **necesarias**, pero **no suficientes** para describir el fenómeno de mojado en superficies rugosas.
- Las tensiones superficiales e interfaciales efectivas permiten describir el mojado en superficies rugosas.
- Debe tomarse en cuenta la polaridad del sistema a evaluar.

ARTÍCULO III

5.3. Efecto de la Estructura

Este trabajo está dirigido a estudiar el efecto de la estructura superficial de películas rugosas de poliestireno. Al igual que en las secciones anteriores, las películas fueron fabricadas mediante el método de separación de fases usando PS y PBMA. El artículo de este trabajo está aún en proceso de escritura.

El proceso de fabricación es descrito en la Sección 4.2. Para obtener superficies más rugosas, dejamos reposar la mezcla por 96 horas antes de preparar las películas.

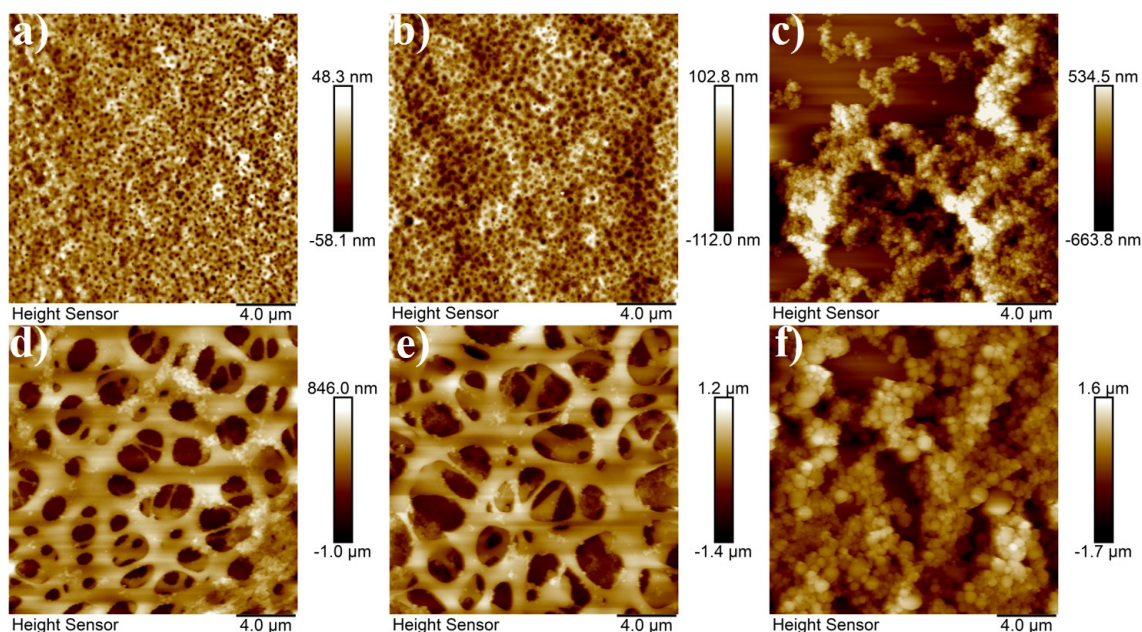


FIGURA 5.23: Imágenes 2D de AFM de las películas rugosas de poliestireno, el r_a es en a) 1.007 (100%), b) 1.13 (80%), c) 1.38 (20%), d) 1.41 (50%), e) 1.65 (40%) y f) 2.01 (40%). De a)–e) fueron preparadas 24 hrs. después de hacer la mezcla de polímeros, f) fue preparada después de 96 hrs.

La Figura 5.23 muestra las imágenes bidimensionales de las superficies rugosas de poliestireno. Tres tipos de estructura son obtenidas de acuerdo a la concentración y el tiempo de reposo de la muestra. De a)–e) observamos las películas fabricadas a las 24 horas de hacer la mezcla de PS+PBMA en THF. Se generan superficies de baja rugosidad en a) 100% de PS y b) 80% de PS. Estas dos superficies tienen pequeños poros de baja dimensionalidad (en la escala de hasta 300 nm de diámetro y profundidad de menos de 100 nm), en general son bastante homogéneas y planas, como puede verse en sus factores de área. En c) existe la formación de microesferas aunque no distribuidas de forma uniforme, sin embargo, debido al aglomerado de estas esferas hay alturas de hasta $1 \mu\text{m}$. En d) y e) se presentan

estructuras tridimensionales de tipo listón o esponja y se da específicamente entre el rango de 40-50 % de poliestireno (ver Sección 4.2). Los poros/cavidades en la estructura ocupan un área superficial casi igual a la de los listones de PS, por lo que el área real de la superficie incrementa y también el factor de área.

Finalmente la película en f) fue preparada 96 horas después de hacer la mezcla de PS+PBMA, esto permite dispersar mejor el polímero y debido a su energía superficial se forman esferas de diferentes tamaños. Estas estructuras tienen la mayor área superficial, el factor de área incluso llega a $r_a = 2$, esto se debe a que la aglomeración de esferas genera una estructura jerárquica.

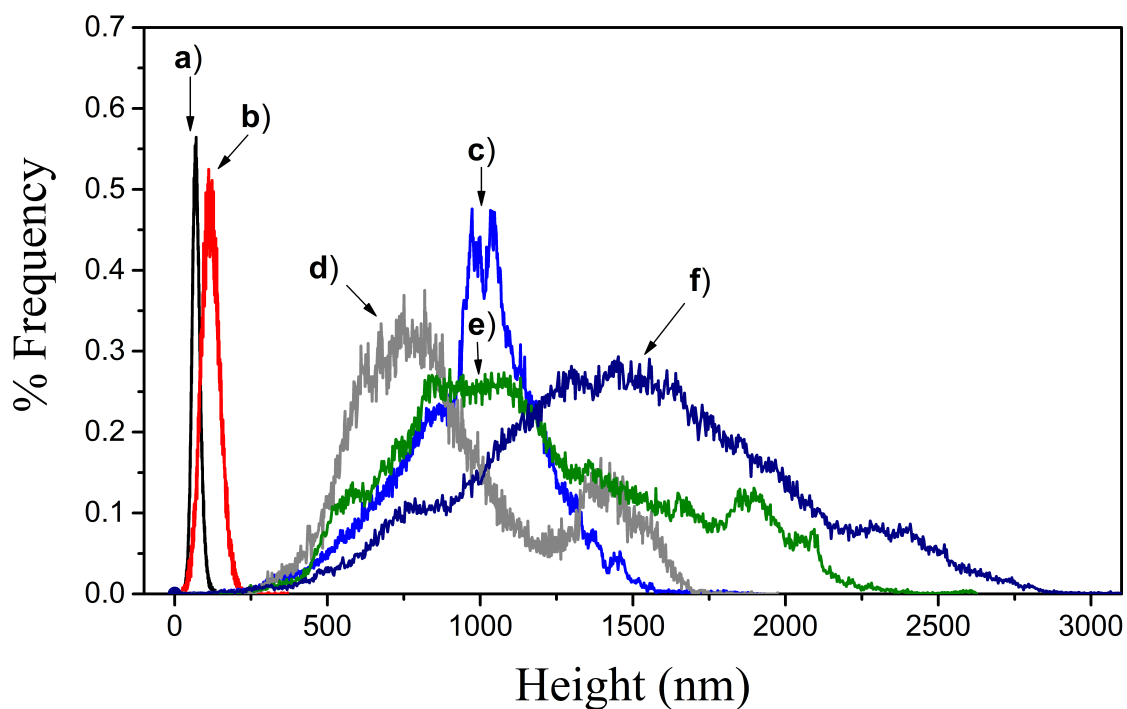


FIGURA 5.24: Histogramas de altura en imágenes de AFM de las superficies rugosas de PS en la Figura 5.23.

La descripción anterior de la estructura superficial de las películas puede resumirse observando sus histogramas de altura en la Figura 5.24. Los histogramas corresponden a cada una de las imágenes en la Figura 5.23 y están etiquetadas con los mismos incisos. Las superficies a) y b) son muy planas y homogéneas, lo que se comprueba con sus histogramas que son de poca altura y muy estrechos. La superficie c) está formada por acumulaciones de microesferas que ensanchan la distribución del histograma, particularmente predominan alturas alrededor de $1\mu\text{m}$. El caso de d) y e) son superficies donde están mejor definidos

los poros o cavidades, sin embargo, se trata de un sistema tridimensional que asemeja una esponja, por lo cual las cavidades están interconectadas. En este tipo de estructuras los histogramas presentan una distribución bimodal, uno de los modos es debido a las cavidades y otro a las zonas altas de la muestra. Se ha mostrado en la literatura este tipo de distribuciones en mezclas de polímeros [79].

La película en f) es catalogada como una estructura jerárquica, ya que los clústers de microesferas de PS forman estructuras de diferentes ordenes de tamaño. Entonces, con esto tenemos una superficie con un amplio rango de alturas, tal como se ve en su histograma en azul, donde su distribución asemeja a una gaussiana.

5.3.1. Histéresis del Ángulo de Contacto

Estas películas fueron evaluadas mediante el método de aguja para determinar los ángulos de avance y retroceso (ver Sección 4.3.4). Estos ángulos fueron determinados con agua y glicerol, cuyas componentes de la tensión superficial se muestran en la Tabla 4.2. El glicerol es un líquido oleoso de alta viscosidad si lo comparamos con el agua y esta presente en muchos aceites.

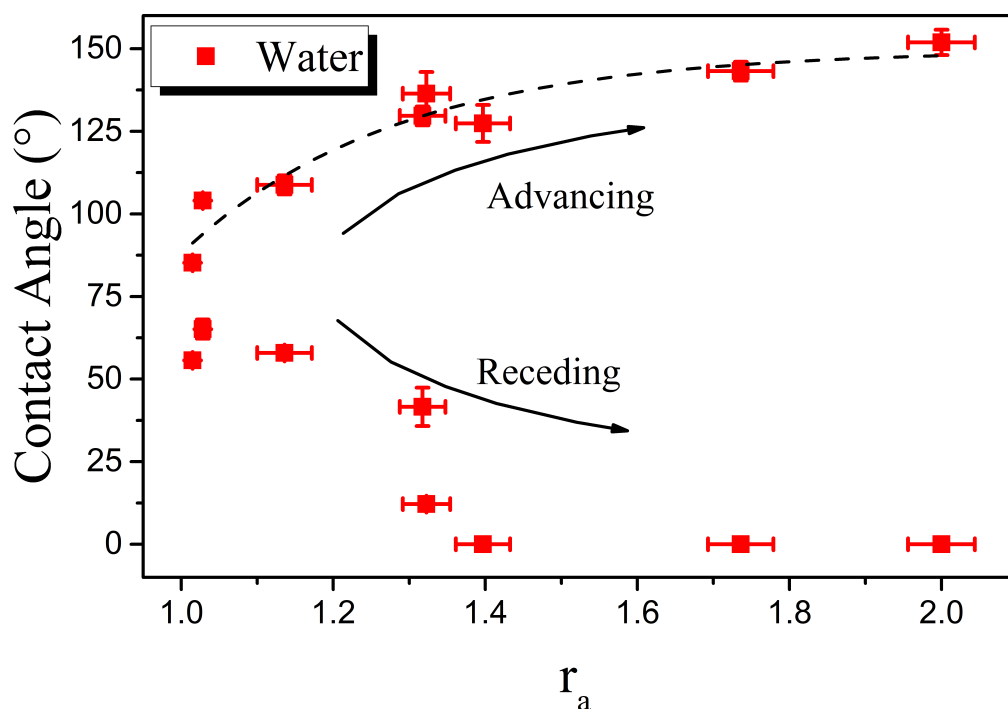


FIGURA 5.25: Ángulos de contacto de avance y retroceso del agua sobre superficies de PS.

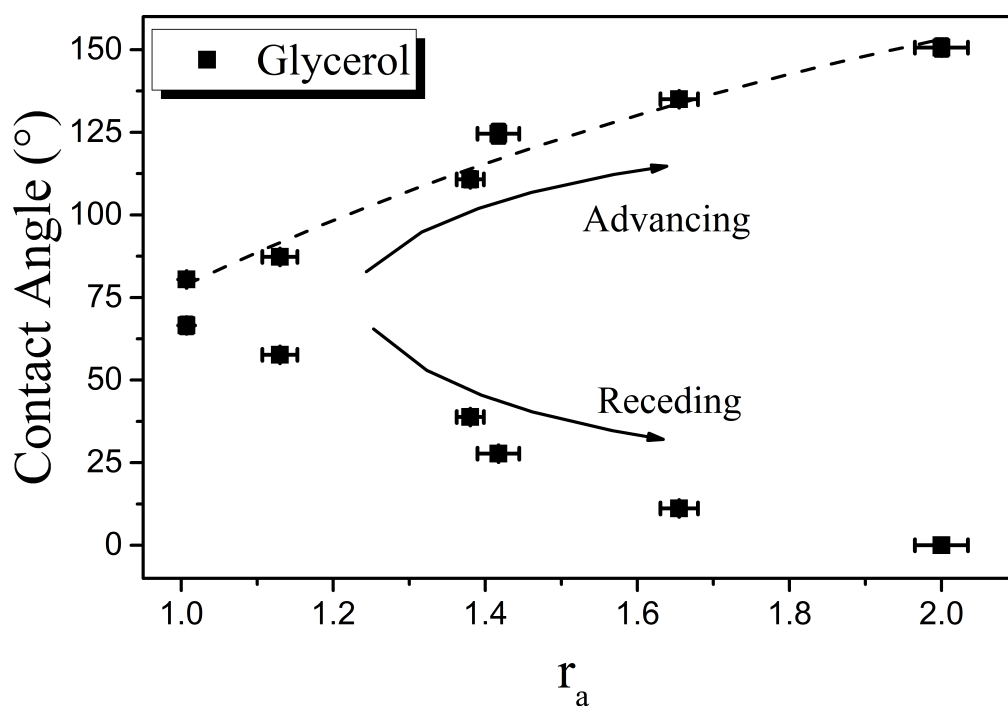


FIGURA 5.26: Ángulos de contacto de avance y retroceso del glicerol sobre superficies de PS.

Para determinar estos ángulos usamos una velocidad baja de inyección de volumen, lo que permite al líquido relajarse antes de volver a incrementar su volumen.

La Figura 5.25 muestra los ángulos de contacto promedio obtenidos para el agua y para el glicerol en la Figura 5.26. En ambos casos los ángulos de contacto de avance en las superficies planas son menores a 90° y su nula desviación indica la homogeneidad de la superficie (corroborado en su histograma de alturas).

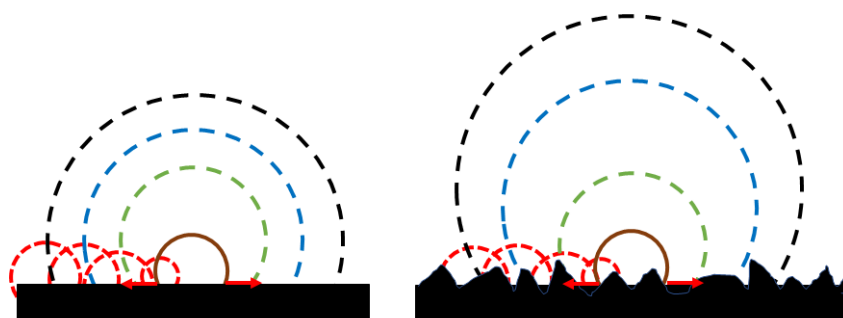


FIGURA 5.27: Representación esquemática de la evaluación del ángulo de avance en superficies planas (izq.) y rugosas (der.).

La evaluación de ambos ángulos de contacto sobre las superficies rugosas es algo diferente a la plana. Mientras que los ángulos de avance y retroceso en la superficie plana presentaron solo un estado de equilibrio, las superficies rugosas presentan estados intermedios donde los ángulos cambian debido al fenómeno de anclaje con la superficie. En el proceso de incremento de volumen, la línea triple de la gota va avanzando según lo permita la estructura superficial. Si encuentra una cavidad es probable que se adhiera debido a la penetración del líquido, y el ángulo incrementará (debido al incremento de volumen) hasta romper la barrera energética que representa a la cavidad. Una vez se haya superado esta barrera, pasa a la siguiente cavidad suficientemente amplia como para lograr penetrar. A este proceso se le conoce como stick-slip, e implica una competencia entre fuerzas de anclaje y desanclaje de la línea triple (ver Sección 2.2.1) [104, 105]. La Figura 5.27 muestra esquemáticamente este proceso, donde múltiples estados intermedios ocurren, frecuentemente los relacionan con los modelos de Cassie & Baxter y Wenzel.

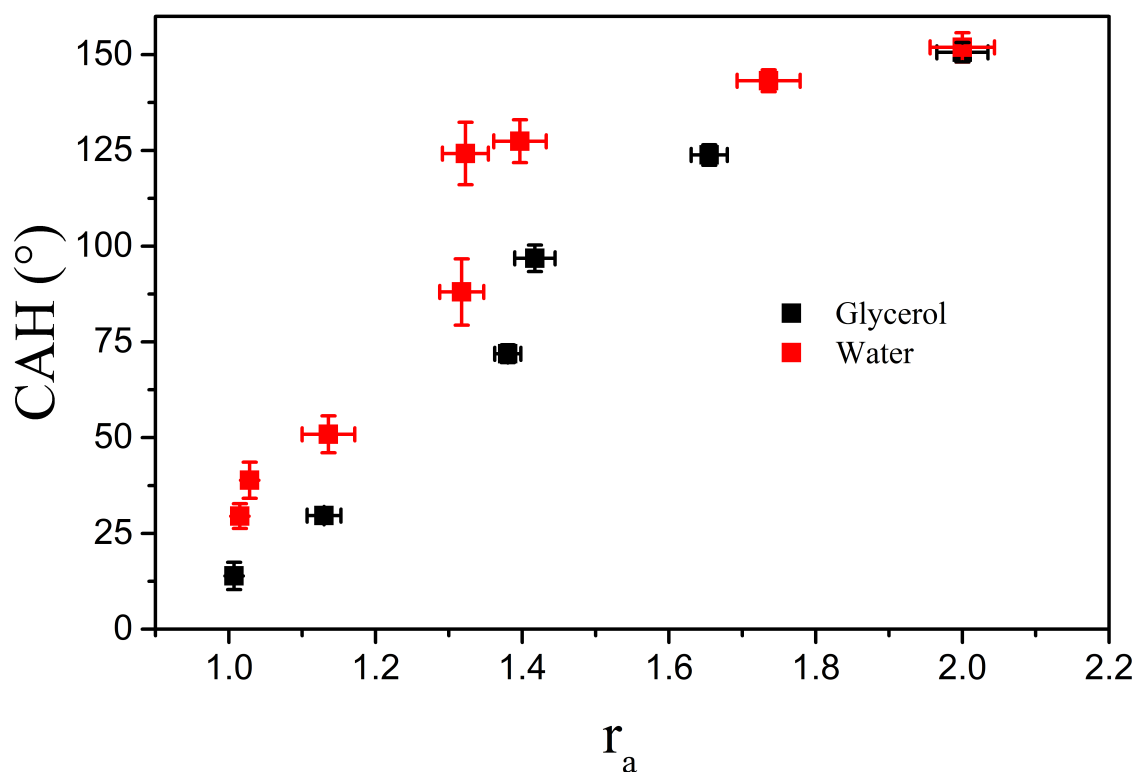


FIGURA 5.28: Histéresis del ángulo de contacto con agua y glicerol.

La diferencia de los ángulos de avance y retroceso de ambos líquidos es mostrada en la Figura 5.28. Ambos líquidos presentan una similar CAH , de hecho en las superficies más rugosas ($r_a \sim 1.8 - 2.0$) son casi iguales debido a que ambos alcanzan ángulos de avance un poco mayores a 150° y retroceso de cero.

Alrededor de $r_a = 1.4$ (125°) con agua, es probable que exista una transición de mojado de Cassie & Baxter a Wenzel debido al tamaño de las cavidades, ya que se vuelven más amplias y el agua podría estar penetrando. No pasa lo mismo con el glicerol, ya que debido a su viscosidad no logra penetrar sino hasta $r_a = 2.00$, y justo aquí logra ángulos de retroceso de cero. Particularmente, estas transiciones de mojado se dan debido al tamaño de las estructuras, a la facilidad de penetración del líquido (probablemente debido a la viscosidad o tamaño molecular) y a la absorción del poliestireno. Esta transición es un supuesto, ya que no podemos observar directamente este fenómeno en este tipo de superficies, sin embargo, las mediciones de estos mismos ángulos pero con el método de burbuja cautiva podrían ser una opción para verificar esta transición de mojado [106].

5.3.2. Fenómeno de Anclaje

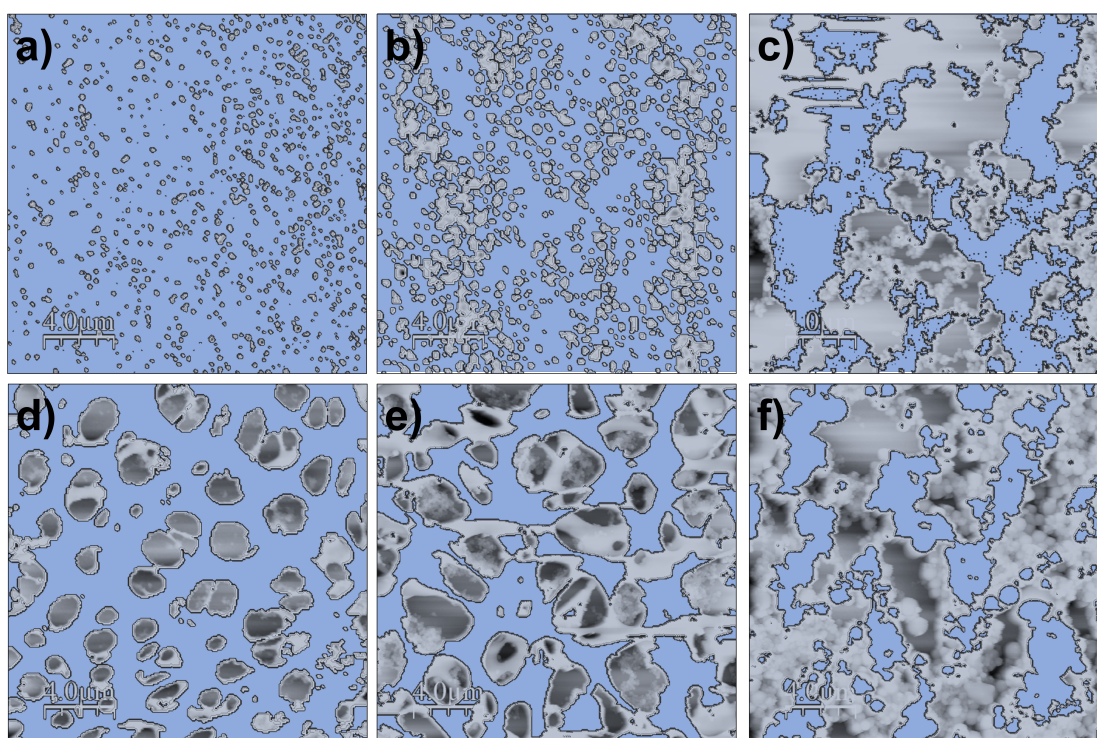


FIGURA 5.29: Análisis por inundado mediante WSxM. Las zonas grises son las consideradas como cavidades, mientras que las azules son una altura base promedio para la medición. En la práctica, estas zonas azules representan la parte del sólido rugoso donde se posa el líquido si fuera el caso de mojado de Cassie & Baxter.

Asumiendo la penetración del líquido en las cavidades/huecos de las películas, o la existencia de burbujas en ellas, es decir, los estados de mojado de Wenzel o Cassie & Baxter, respectivamente; el volumen que sería ocupado debido a ambos estados de mojado

depende de la profundidad de las cavidades y al alcance de la penetración de los líquidos. La Figura 5.29 muestra el análisis por inundado (flooding analysis) hecho en WSxM para determinar los histogramas de volumen disponible en cada película analizada por AFM (ver Figura 5.23), aquí las zonas en gris son asumidas como cavidades debido a sus alturas en los histogramas mostrados en la Figura 5.24.

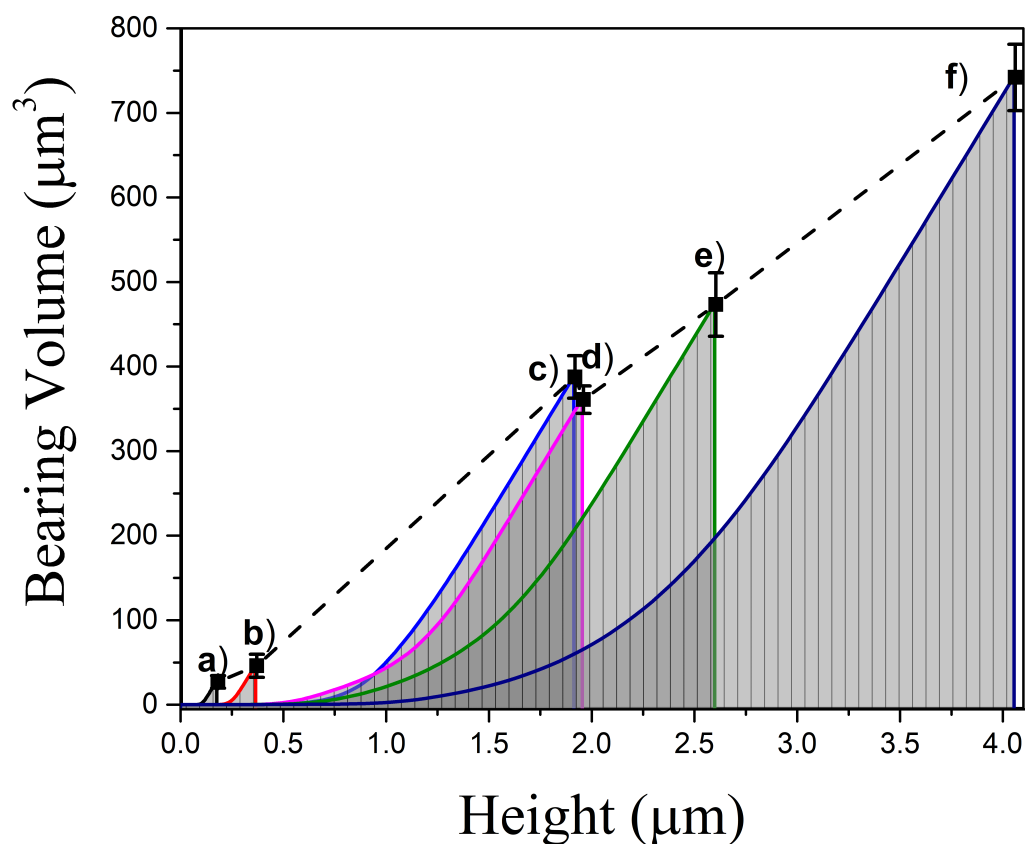


FIGURA 5.30: Histogramas de volumen en las películas de poliestireno mostradas en la Figura 5.23. Estos corresponden al volumen promedio a una altura máxima representativa.

El volumen promedio disponible y sus histogramas son mostrados en la Figura 5.30. Como se observa, las superficies más planas tienen cavidades pequeñas y un volumen de huecos pequeño comparado con las superficies más rugosas. La superficie c) tiene un volumen similar a d), sin embargo, su morfología difiere. La superficie f) al ser una estructura jerárquica incrementa mucho el volumen de cavidades al igual que su factor de área. Si se da el estado de mojado de Wenzel, las películas c)–f) tendrían una mayor penetración de líquido. Sin embargo, calcular con base en asumir los estados de mojado podría llevar a resultados erróneos.

TABLA 5.4: Parámetros calculados mediante el análisis por inundado (flooding analysis) en WSxM.

	r_a	Número de huecos	Área de huecos %	Volumen de huecos (μm^3)
a)	1.007	1172	10.42	28.49
b)	1.13	754	18.2	47.43
c)	1.38	74	36.27	388.99
d)	1.41	111	49.19	362.17
e)	1.65	26	57.38	474.74
f)	2.01	32	69.25	743.28

5.3.3. Energía Aparente o Efectiva

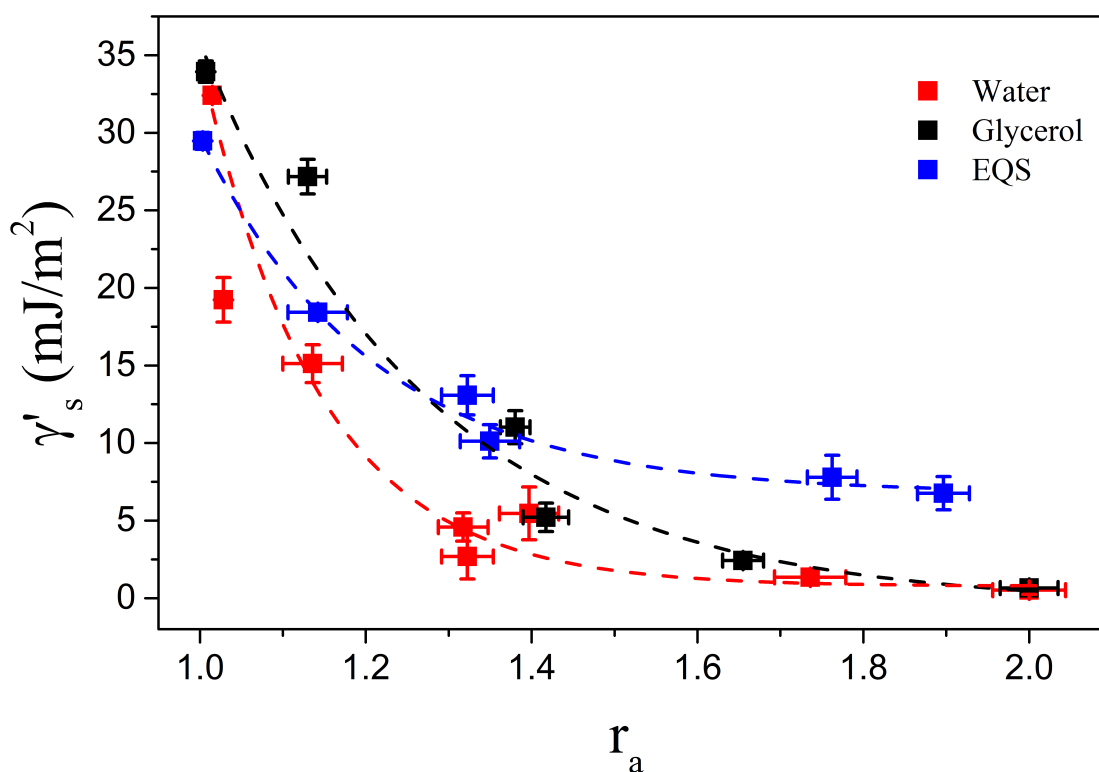


FIGURA 5.31: Energía total aparente de las películas rugosas de poliestireno calculada con la Ec. 3.3, comparadas con los resultados de la EQS (Eq. 3.21) publicados en la Ref. [62].

Para explicar el incremento de los ángulos de contacto en estas superficies, calculamos la energía superficial efectiva/aparente de las películas. Para ello ocupamos la ecuación de

Chibowski (Ec. 3.25), donde usamos los ángulos de avance y retroceso obtenidos con el agua y glicerol. La Figura 5.31 muestra la energía efectiva de las películas a diferentes factores de área con agua (rojo) y glicerol (negro), comparada con la tensión superficial efectiva calculada con la EQS (en azul) en un artículo previo (Ref. [62]).

Como puede observarse, la energía disminuye siguiendo una tendencia suave, y en ambos casos puede ajustarse con una exponencial decreciente. Tanto para el agua como el glicerol, la energía de la superficie plana ronda entre 32-35 mJ/m², que esta de acuerdo para algunos resultados de la literatura [95, 107]. Estos valores son ligeramente mayores al calculado con la EQS usando agua, glicerol y etilenglicol, donde el promedio fue de 29.45 mJ/m².

En superficies rugosas claramente disminuye, ya que el ángulo de avance supera los 90° y por tanto el $\cos \theta_a$ se vuelve más negativo. La energía efectiva mínima es 0.52 mJ/m² para el agua, y 0.65 mJ/m² para el caso del glicerol. Esta disminución de la energía efectiva o aparente, es también reportada por Chibowski et al. [66] en superficies de silicio que han sido recubiertas de grupos silanos de diferente número de carbonos, donde muestra que entre más carbonos existan en la cadena, más baja será la energía superficial. Otros experimentos han mostrado también la disminución de la energía superficial debido al incremento del factor de rugosidad de Wenzel [69].

Es importante notar que los datos mostrados de la EQS fueron calculados de forma independiente en superficies del mismo material y misma estructura superficial, así como también que fueron medidos con métodos diferentes (gota sésil para EQS, método de aguja para la Ec. de Chibowski). A pesar de estas diferencias en los métodos de medición y de cálculo, los resultados aparentemente dan la misma tendencia energética, lo que prueba la validéz de estos resultados.

5.3.4. Trabajos de Adhesión y Esparcimiento

Esta energía efectiva/aparente calculada, es dependiente del líquido usado y dependerá completamente de la adhesión que exista entre el sólido y el líquido usado.

De acuerdo con la ecuación de equilibrio de Young (Ec. 1.1), el decremento de una de las componentes vectoriales corresponde al aumento de otro vector que permita mantener el equilibrio mecánico de la gota sobre la superficie. Este aumento se ve reflejado en la γ'_{sl} , la tensión interfacial efectiva que representa la interacción del líquido con el sólido rugoso.

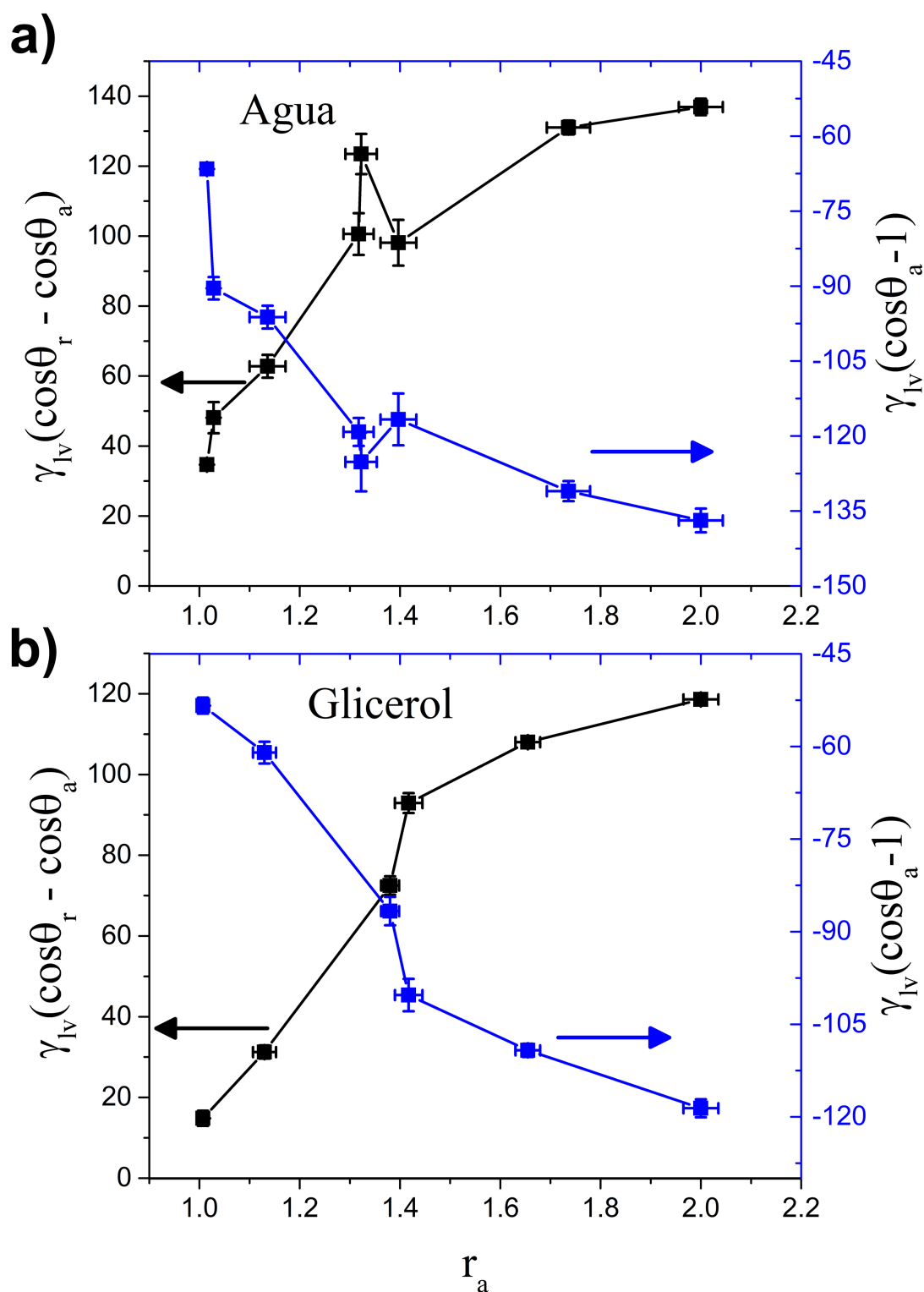


FIGURA 5.32: Trabajo de adhesión sólido-líquido (en negro) y trabajo de esparcimiento sólido-líquido (en azul) para el a) agua y b) glicerol.

Evidentemente esta incrementará debido a que el líquido entra en contacto con mayor área superficial de la película. La γ'_{sl} sigue el mismo comportamiento que el trabajo de

adhesión o histéresis de adherencia (Ec. 2.5), que se muestra en la Figura 5.32. Este **trabajo de adherencia** sólido-líquido (en negro) es una medida que involucra ambos ángulos de contacto de avance y retroceso, ya que es un fenómeno dinámico que implica el desplazamiento del líquido en la superficie. De tal forma que en la superficie plana de poliestireno es más fácil el desplazamiento de los líquidos debido a que no se adhiere lo suficiente al sólido, aquí el ΔW_0 es de 34.68 mJ/m² para el agua, y de 14.83 mJ/m² para el glicerol.

En las películas rugosas aumenta la magnitud considerablemente debido a la impregnación y penetración del líquido sobre y dentro de las estructuras. En la superficie más rugosa se obtiene 136.9 mJ/m² para el agua, y 118.6 mJ/m² para el glicerol. Es más grande para el agua debido a que le es más fácil penetrar las estructuras debido a su baja viscosidad y de esta forma interacciona con más moléculas de la superficie del sólido.

De igual forma, la Figura 5.32 muestra el **trabajo de esparcimiento** (en azul) de los líquidos sobre las superficies de las películas. Como era de esperarse, le es más difícil a ambos líquidos desplazarse sobre la superficie, ya que el frente del desplazamiento de las gotas se ve frustrado por las barreras energéticas que representan las cavidades de la superficie.

Este trabajo es calculado siguiendo la premisa de que es el resultante de restar las energías del sistema cuando esta seco y cuando esta mojado [73]:

$$W_s = \gamma_s - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}), \quad (5.1)$$

donde γ_s es la energía superficial efectiva calculada mediante la ecuación de Chibowski. Es equivalente a la ecuación:

$$W_s = \gamma_{lv}(\cos \theta_a - 1) \quad (5.2)$$

donde θ_a es el ángulo de avance obtenido mediante el método dinámico. Aquí, W_s es en todo momento negativo ($W_s < 0$) ya que los ángulos de contacto de avance son mayores a 90°. De hecho los casos posibles con el coeficiente de esparcimiento son [73]

- I. $W_s < 0$ Mojado parcial, los líquidos forman un ángulo finito.
- II. $W_s > 0$ Mojado total, los líquidos se esparcen completamente sobre la superficie.

III. $W_s = 2\gamma_{lv}$ Desmojado total, los líquidos forman ángulos $\sim 180^\circ$.

ΔW_{adh} y W_s tienen comportamientos contrarios, ya que entre más adherencia exista, más dificultad de movimiento encontrarán los líquidos. Esto último no se da en el bulto del líquido, sino en la línea triple y debido a esto es probable que no se este originando la difusión de una película precursora, responsable del esparcimiento de los líquidos.

La Figura 5.33 muestra los posibles escenarios de adherencia de los líquidos con las estructuras superficiales de las películas. Cuando las cavidades son angostas (superficies de baja rugosidad) el líquido permanece adherido solo a las partes altas de las estructuras, conforme van ensanchándose tienden a penetrar gradualmente conforme su viscosidad lo permita. En las estructuras más anchas (películas d)–f) de la Figura 5.23) comienzan a penetrar más y a adherirse a las paredes. Debido a este fenómeno de anclaje, se frena el esparcimiento de la película precursora y se mantienen ángulos de contacto de hasta 152° en la película f), sin embargo, la fijación física es también muy alta.

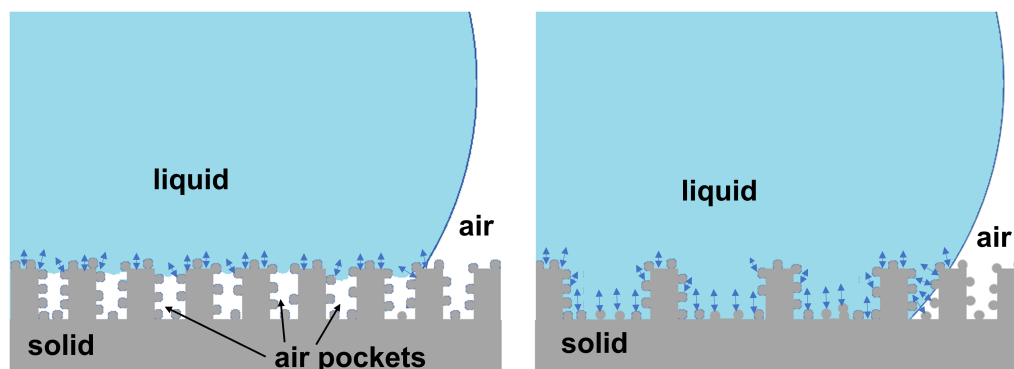


FIGURA 5.33: Representación esquemática de una gota de líquido sobre las superficies rugosas de poliestireno. El tamaño de las cavidades (principalmente el ancho) previene o facilita la penetración del líquido, causando el incremento de la histéresis de adherencia.

5.4. Conclusiones Parciales

Analizamos mediante el método de aguja los ángulos de avance y retroceso sobre superficies rugosas de poliestireno. Debido a la estructura superficial de las películas rugosas, notamos la transición de estados de mojado de Cassie & Baxter a Wenzel, donde debido al ancho de las cavidades los líquidos lograban penetrar y adherirse a las paredes.

Esto nos permitió observar el fenómeno stick–slip en las superficies, que permitían la coexistencia de ángulos de contacto de super repelencia al agua ($\theta_{agua}^{max} = 152 \pm 4^\circ$) y al glicerol ($\theta_{glicerol}^{max} = 151 \pm 2.5^\circ$), así como una adhesión bastante grande.

La extrema adhesión, así como sus altos ángulos de contacto, son las características fundamentales del fenómeno conocido como *efecto pétalo*.

Adicionalmente, los cálculos de la energía superficial aparente o efectiva con la ecuación de Chibowski muestran la disminución de esta propiedad conforme las superficies se vuelven rugosas, un hecho similar con los cálculos basados en la ecuación de estado mediante otro método de medición en las mismas superficies de poliestireno.

Conclusiones Generales

En este trabajo proponemos el uso de las tensiones superficiales efectivas a través de un método original y usado por primera vez para el entendimiento del mojado en superficies rugosas.

Las ecuaciones (que son modelos semi-empíricos) usadas en este trabajo tienen un problema fundamental, han sido formuladas a partir de la ecuación de Young la cual tiene la restricción de que solo tiene sentido cuando se trata de superficies atómicamente planas y químicamente homogéneas. Esto es prácticamente imposible en la mayoría de los casos reales, donde nos enfrentamos a superficies de todo tipo pero que son rugosas.

Nosotros proponemos el uso de la ecuación de estado (EQS) y la de las componentes de la tensión superficial (STC) para describir la mojabilidad de superficies rugosas de polímeros, particularmente de poliestireno.

En la EQS, el método de cálculo propuesto deja variables la γ_{sv} y el parámetro β , que en la superficie plana de PS logramos obtener valores idénticos a la literatura. Sin embargo, en superficies rugosas es diferente, γ_{sv} se convierte en γ'_{sv} , una tensión superficial efectiva que disminuye de acuerdo con la rugosidad de las superficies; mientras que β ya no es universal (en planas pudiera serlo), sino que adopta un valor cualesquiera que no se aleja mucho del valor reportado en la literatura.

Las componentes de la tensión superficial calculadas mediante la STC son efectivas en las superficies rugosas, mientras que la superficie plana da resultados similares a los reportados en la literatura actual. No existió una tendencia clara que nos permita predecir al ojo que los ángulos de contacto en estas superficies estuvieran incrementando de acuerdo al factor de área. Algunas de las componentes polares incluso se volvieron negativas, lo cual tiene sentido matemático en la resolución de las ecuaciones, pero no sentido físico. Sin embargo, la energía interfacial sólido-líquido calculada recobra sentido al usar estas componentes calculadas (incluyendo los negativos), incluso el no usar estas componentes

negativas daba en resultados erróneos o difíciles de interpretar. Esta energía interfacial de la STC es comparable con la calculada con la EQS, ya que muestran el incremento de las interacciones entre pares de moléculas sólido-líquido.

Los resultados de ambos modelos predicen bien el mojado con líquidos de alta polaridad, sin embargo, líquidos de baja polaridad no siguen el mismo comportamiento predictivo. Esto formó parte de los dos primeros artículos que surgen de este trabajo.

El método dinámico muestra la coexistencia de propiedades de repelencia y adhesión característicos del fenómeno conocido como *efecto pétalo*. De igual forma que en los dos primeros artículos, calculamos la energía de las superficies mediante la ecuación de Chibowski, un modelo donde se usan métodos dinámicos y que permiten el cálculo de la energía usando solo un líquido de prueba. Es interesante que esta energía aparente/efectiva siga la misma tendencia que los resultados calculados mediante la EQS, lo que estaría demostrando su utilidad para caracterizar la mojabilidad en superficies rugosas.

En ambos casos, estático y dinámico, los cálculos fueron hechos sin involucrar dentro de las ecuaciones algún parámetro de la geometría de las superficies.

De esta forma probamos mediante métodos estáticos y dinámicos, así como con tres modelos (EQS, STC y ecuación de Chibowski) que el uso de tensiones/energías superficiales efectivas permiten caracterizar la mojabilidad en superficies rugosas sin necesidad de recurrir a modelos que involucren algún parámetro referente a la rugosidad de la superficie.

Las tensiones superficiales/interfaciales efectivas tienen la restricción del uso de líquidos de alta polaridad para la evaluación de sólidos de baja polaridad, como es el caso del poliestireno. Esto es debido a que debe existir una diferencia grande entre las componentes polares del sólido y del líquido.

El caso del mojado de superficies polares rugosas queda para estudios posteriores, sin embargo, esperamos que exista también la dependencia con la polaridad de los líquidos usados.

Artículos Publicados

Los resultados de este proyecto de tesis fueron publicados en los siguientes artículos:

- I. **Sánchez-Balderas, G.**, & Pérez, E. (2020). On the usefulness of the equation of state approach for contact angles on rough surfaces. *Applied Physics A*, 126(1), 1-5.
- II. **Sánchez-Balderas, G.**, Velázquez, J. H., & Pérez, E. (2022). Dependence of the Liquid Polarity in the Wetting of Rough Surface: An Effective Surface Tension Approach. *Langmuir*, 38(42), 12804-12812.
- III. Artículo por publicar: **Sánchez-Balderas, G.**, Bernardo Yáñez-Soto, & Pérez, E. -: Water and Oil Rough Repellent and Adhesive Surfaces of Polystyrene: the Petal Effect.

Los artículos publicados en colaboración fueron los siguientes:

- I. Montes-Zavala, I., Castrejón-González, E. O., **Sánchez-Balderas, G.**, Pérez, E., & González-Calderón, J. A. (2020). Effect of H bonds on thermal behavior and cohesion in polylactic acid nanocomposites and nitrogen-doped carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*, 55(8), 3354-3368.
- II. Perea-Parrales, F. E., Espinosa-Vega, L. I., Mercado-Ornelas, C. A., Belio-Manzano, A., Cortes-Mestizo, I. E., **Sánchez-Balderas, G.**, ... & Méndez-García, V. H. (2020). Characterization of eigenstates interface-modulated in GaAs (631) multi-quantum well heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 128(24), 244302.
- III. Escamilla-Gómez, G., Sánchez-Vargas, O., Escobar-García, D. M., Pozos-Guillén, A., Zavala-Alonso, N. V., Gutiérrez-Sánchez, M., ... **Sánchez-Balderas, G.**, & Ortiz-Magdaleno, M. (2022). Surface degradation and biofilm formation on hybrid and nanohybrid composites after immersion in different liquids. *Journal of Oral Science*, 64(4), 263-270.

- IV. Martínez-Aguilar, V., Coral Carrillo-Sanchez, P., Angel-Monroy, D., **Sánchez Balderas, G.**, Flores-Martínez, N. L., Pérez, E., & González-Calderón, J. A. (2022). Chemical modification of TiO₂ with essential oils for its application in active packaging. *Polymer Bulletin*, 1-26.
- V. Gutiérrez-Camacho, J. R., Aguilera-Galavíz, L. A., **Sánchez-Balderas, G.**, Palestino, G., Zavala-Alonso, N. V., & Gaitán-Fonseca, C. (2022). In-Vitro silanization of dental enamel to prevent demineralization. *Odovtos International Journal of Dental Sciences*, 24(1), 76-86.
- VI. González Calderón, J. A., Austria Gutiérrez, A., **Sanchez, G.**, Peña Juarez, M. G., Contreras Lopez, D., Pérez, E., & Vallejo Montesinos, J. (2022). Improvement in the physicochemical properties of titanium dioxide by surface modification with 1H-1-carboxylate of isopropyl-imidazole and 3-aminopropyltrimethoxysilane: case study—as a filler in polylactic acid composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(22), 12365-12382.
- VII. Acuña-Enciso, J., Gaitán-Fonseca, C. I., Bermudez-Jiménez, C. O., Cepeda-Arguelles, O., Aguilera-Galaviz, L. A., & **Sánchez-Balderas, G.** (2022, December). Colutorios orales-auxiliares en el manejo de patologías bucodentales. In Conference *Proceedings Jornadas Internacionales de Investigación en Odontología* (Vol. 2, No. 2, pp. 56-61).
- VIII. Flores-Espinosa, L. A., Torres-Teran, J. F., Sánchez-Vargas, L. O., Ortiz-Magdaleno, M., Gonzalez-Calderón, J. A., Zabala-Alonso, N. V., ... **Sánchez-Balderas, G.** & Pérez-López, J. E. (2022). Effect of microwave polymerization on the thermomechanical and surface properties of ocular prosthetic acrylic resins. *Bio-Medical Materials and Engineering*, (Preprint), 1-14.
- IX. de Dios Hernández Velázquez, J., **Sánchez-Balderas, G.**, Gama Goicochea, A., & Pérez, E. (2022). The Effective Interfacial Tensions between Pure Liquids and Rough Solids: A Coarse-Grained Simulation Study. arXiv e-prints, arXiv-2211. Sometido a *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- X. Wetting properties of thin films of exfoliated hexagonal boron nitride in different solvents, artículo sometido a *Revista Mexicana de Física*.

Bibliografía

- [1] Murat Barisik y Ali Beskok. “Temperature dependence of thermal resistance at the water/silicon interface”. En: *International Journal of Thermal Sciences* 77 (2014), págs. 47-54.
- [2] Md Masuduzzaman y BoHung Kim. “Effects of dissimilar molecular interface and ion-concentration on wetting characteristics of nanodroplets”. En: *Microfluidics and Nanofluidics* 25.6 (2021), págs. 1-14.
- [3] Tharwat F Tadros. *Interfacial phenomena and colloid stability: basic principles*. Vol. 1. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2015.
- [4] Bernardo Yañez-Soto y col. “Interfacial phenomena and the ocular surface”. En: *The ocular surface* 12.3 (2014), págs. 178-201.
- [5] Zheng Yongmei y col. *Bio-inspired wettability surfaces: developments in micro-and nanostructures*. CRC Press, 2015.
- [6] Jaroslaw W Drelich y col. “Contact angles: History of over 200 years of open questions”. En: *Surface Innovations* 8.1–2 (2019), págs. 3-27.
- [7] Thomas Young. “An essay on the cohesion of fluids”. En: *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1. The Royal Society London. 1832, págs. 171-172.
- [8] Rafael Tadmor y col. “Solid–liquid work of adhesion”. En: *Langmuir* 33.15 (2017), págs. 3594-3600.
- [9] John H Clint. “Adhesion and components of solid surface energies”. En: *Current opinion in colloid & interface science* 6.1 (2001), págs. 28-33.
- [10] Abraham Marmur y col. “Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology”. En: *Surface Innovations* 5.1 (2017), págs. 3-8.

- [11] Edward Bormashenko y Victor Starov. “Impact of surface forces on wetting of hierarchical surfaces and contact angle hysteresis”. En: *Colloid and Polymer Science* 291.2 (2013), págs. 343-346.
- [12] W Barthlott. “Die Selbstreinigungsfähigkeit pflanzlicher Oberflächen durch Epicuticularwache”. En: *Klima-und Umweltforschung an der Universität Bonn* (1992), págs. 117-120.
- [13] Bharat Bhushan (auth.) *Biomimetics: Bioinspired Hierarchical-Structured Surfaces for Green Science and Technology*. 2.^a ed. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering. Springer International Publishing, 2016. ISBN: 978-3-319-28282-4,978-3-319-28284-8.
- [14] Cunming Yu y col. “Nature–Inspired self–cleaning surfaces: Mechanisms, modelling, and manufacturing”. En: *Chemical Engineering Research and Design* 155 (2020), págs. 48-65.
- [15] Russell J Crawford y Elena P Ivanova. *Superhydrophobic surfaces*. Elsevier, 2015.
- [16] Quanshui Zheng y Cunjing Lü. “Size effects of surface roughness to superhydrophobicity”. En: *Procedia IUtam* 10 (2014), págs. 462-475.
- [17] Abraham Marmur. “The lotus effect: superhydrophobicity and metastability”. En: *Langmuir* 20.9 (2004), págs. 3517-3519.
- [18] Kuan-Yu Yeh y col. “Observation of the rose petal effect over single-and dual-scale roughness surfaces”. En: *Nanotechnology* 25.34 (2014), pág. 345303.
- [19] Zhengqing Zhang, Man Yeong Ha y Joonkyung Jang. “Contrasting water adhesion strengths of hydrophobic surfaces engraved with hierarchical grooves: lotus leaf and rose petal effects”. En: *Nanoscale* 9.42 (2017), págs. 16200-16204.
- [20] Neil J Shirtcliffe y col. “An introduction to superhydrophobicity”. En: *Advances in colloid and interface science* 161.1-2 (2010), págs. 124-138.
- [21] Hans J Ensikat y col. “Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf”. En: *Beilstein journal of nanotechnology* 2.1 (2011), págs. 152-161.
- [22] Mingqian Zhang y col. “Lotus effect in wetting and self-cleaning”. En: *Biotribology* 5 (2016), págs. 31-43.
- [23] Lin Feng y col. “Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force”. En: *Langmuir* 24.8 (2008), págs. 4114-4119.
- [24] Yuehua Yuan y T Randall Lee. “Contact angle and wetting properties”. En: *Surface science techniques*. Springer, 2013, págs. 3-34.

- [25] Won Han, Jaeho Shin y Joong Ho Shin. “Low-cost, open-source contact angle analyzer using a mobile phone, commercial tripods and 3D printed parts”. En: *HardwareX* 12 (2022), e00327.
- [26] Carel Jan Van Oss. “Use of the combined Lifshitz–van der Waals and Lewis acid–base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies”. En: *Journal of adhesion science and technology* 16.6 (2002), págs. 669-677.
- [27] CW Extrand. “A thermodynamic model for contact angle hysteresis”. En: *Journal of Colloid and interface Science* 207.1 (1998), págs. 11-19.
- [28] Emil Chibowski, Alfonso Ontiveros-Ortega y Rafael Perea-Carpio. “On the interpretation of contact angle hysteresis”. En: *Journal of adhesion science and technology* 16.10 (2002), págs. 1367-1404.
- [29] Xianmin Xu y Xiaoping Wang. “Recent Mathematical Analysis of Contact Angle Hysteresis”. En: *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion* 2.2 (2015), págs. 1-12.
- [30] Michael Nosonovsky. “Model for solid-liquid and solid-solid friction of rough surfaces with adhesion hysteresis”. En: *The Journal of chemical physics* 126.22 (2007), pág. 224701.
- [31] Lasse Makkonen. “A thermodynamic model of contact angle hysteresis”. En: *The Journal of chemical physics* 147.6 (2017), pág. 064703.
- [32] Vahid Hejazi y Michael Nosonovsky. “Contact angle hysteresis in multiphase systems”. En: *Colloid and Polymer Science* 291.2 (2013), págs. 329-338.
- [33] Henryk Radelczuk, Lucyna Hołysz y Emil Chibowski. “Comparison of the Lifshitz–van der Waals/acid–base and contact angle hysteresis approaches for determination of solid surface free energy”. En: *Journal of adhesion science and technology* 16.12 (2002), págs. 1547-1568.
- [34] Emil Chibowski y col. “Is Contact Angle Hysteresis Due to a Film Present Behind the Drop?” En: *Surfactants in Solution*. CRC Press, 2020, págs. 31-53.
- [35] H Gokberk Ozcelik, Ezgi Satiroglu y Murat Barisik. “Size dependent influence of contact line pinning on wetting of nano-textured/patterned silica surfaces”. En: *Nanoscale* 12.41 (2020), págs. 21376-21391.
- [36] Emil Chibowski y Rafael Perea-Carpio. “Problems of contact angle and solid surface free energy determination”. En: *Advances in colloid and interface science* 98.2 (2002), págs. 245-264.

- [37] HW Fox y WA Zisman. “The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene”. En: *Journal of Colloid Science* 5.6 (1950), págs. 514-531.
- [38] Elaine G Shafrin y William A Zisman. “The spreading of liquids on low-energy surfaces. IV. Monolayer coatings on platinum”. En: *Journal of Colloid Science* 7.2 (1952), págs. 166-177.
- [39] Ruzeng Zhu, Shuwen Cui y Xiaosong Wang. “Theoretical foundation of Zisman’s empirical equation for wetting of liquids on solid surfaces”. En: *European Journal of Physics* 31.2 (2009), pág. 251.
- [40] Frederick M Fowkes. “Attractive forces at interfaces”. En: *Industrial & Engineering Chemistry* 56.12 (1964), págs. 40-52.
- [41] JK Spelt y AW Neumann. “The theory of surface tension components and the equation of state approach”. En: *Dispersed Systems*. Springer, 1988, págs. 26-39.
- [42] Jan K Spelt y col. “The theory of surface tension components and the equation of state approach”. En: *Applied Surface Thermodynamics*. CRC Press, 1996, págs. 311-350.
- [43] W Wu, RF Jr Giese y CJ Van Oss. “Evaluation of the Lifshitz-van der Waals/acid-base approach to determine surface tension components”. En: *Langmuir* 11.1 (1995), págs. 379-382.
- [44] Marian Żenkiewicz. “Methods for the calculation of surface free energy of solids”. En: *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 24.1 (2007), págs. 137-145.
- [45] D.Y. Kwok y A.W. Neumann. “Contact angle measurement and contact angle interpretation”. En: *Advances in Colloid and Interface Science* 81.3 (1999), págs. 167-249.
- [46] Robert J Good. “Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review”. En: *Journal of adhesion science and technology* 6.12 (1992), págs. 1269-1302.
- [47] Rossman F Giese y Carel J Van Oss. *Colloid and surface properties of clays and related minerals*. CRC press, 2002.
- [48] C Della Volpe y col. “Recent theoretical and experimental advancements in the application of van Oss–Chaudury–Good acid–base theory to the analysis of polymer surfaces I. General aspects”. En: *Journal of adhesion science and technology* 17.11 (2003), págs. 1477-1505.
- [49] C Della Volpe y S Siboni. “Some reflections on acid–base solid surface free energy theories”. En: *Journal of Colloid and Interface Science* 195.1 (1997), págs. 121-136.

- [50] LA Girifalco y Robert J Good. “A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension”. En: *The Journal of Physical Chemistry* 61.7 (1957), págs. 904-909.
- [51] Robert J Good, Louis A Girifalco y Gerard Kraus. “A theory for estimation of interfacial energies. II. Application to surface thermodynamics of teflon and graphite”. En: *The Journal of Physical Chemistry* 62.11 (1958), págs. 1418-1421.
- [52] Robert J Good y Lr A Girifalco. “A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data”. En: *The Journal of Physical Chemistry* 64.5 (1960), págs. 561-565.
- [53] Ortwin Driedger, August Wilhelm Neumann y P-J Sell. “Über die grenzflächenenergetische Zustandsfunktion”. En: *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 201.1 (1965), págs. 52-57.
- [54] O Driedger, AW Neumann y P-J Sell. “Über die grenzflächenenergetische Zustandsfunktion, II”. En: *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 204.1 (1965), págs. 101-105.
- [55] J. K. Spelt, D. Li y A. W. Neumann. “The Equation of State Approach to Interfacial Tensions”. En: *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*. Boston, MA: Springer US, 1992, págs. 101-142.
- [56] Malcolm E Schrader. “Young-dupre revisited”. En: *Langmuir* 11.9 (1995), págs. 3585-3589.
- [57] Daniel Y Kwok y August W Neumann. En: *Advances in colloid and interface science* 81.3 (1999), págs. 167-249.
- [58] D Li y AW Neumann. “Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation”. En: *Journal of colloid and interface science* 148.1 (1992), págs. 190-200.
- [59] Ahmed H Ayyad. “Thermodynamic derivation of the Young–Dupré form equations for the case of two immiscible liquid drops resting on a solid substrate”. En: *Journal of colloid and interface science* 346.2 (2010), págs. 483-485.
- [60] D Li y AW Neumann. “A reformulation of the equation of state for interfacial tensions”. En: *Journal of Colloid and Interface Science* 137.1 (1990), págs. 304-307.
- [61] A Wilhelm Neumann y DY Kwok. “Contact angles and surface energetics”. En: *Horizons 2000—aspects of colloid and interface science at the turn of the millenium*. Springer, 1998, págs. 170-184.
- [62] G Sánchez-Balderas y Elías Pérez. “On the usefulness of the equation of state approach for contact angles on rough surfaces”. En: *Applied Physics A* 126.1 (2020), págs. 1-5.

- [63] K Grundke y col. "Wetting measurements on smooth, rough and porous solid surfaces". En: *Interfaces, Surfactants and Colloids in Engineering* (1996), págs. 58-68.
- [64] Konrad Terpilowski. "Apparent surface free energy of polymer/paper composite material treated by air plasma". En: *International Journal of Polymer Science* 2017 (2017).
- [65] Konrad Terpilowski y col. "What can you learn about apparent surface free energy from the hysteresis approach?" En: *Colloids and Interfaces* 5.1 (2021), pág. 4.
- [66] Emil Chibowski. "Apparent surface free energy of superhydrophobic surfaces". En: *Journal of adhesion science and technology* 25.12 (2011), págs. 1323-1336.
- [67] DB Mahadik y col. "Effect of surface composition and roughness on the apparent surface free energy of silica aerogel materials". En: *Applied Physics Letters* 99.10 (2011), pág. 104104.
- [68] Emil Chibowski. "Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis". En: *Advances in colloid and interface science* 103.2 (2003), págs. 149-172.
- [69] Emil Chibowski. "On some relations between advancing, receding and Young's contact angles". En: *Advances in Colloid and Interface Science* 133.1 (2007), págs. 51-59.
- [70] J Anthony Von Fraunhofer. "Adhesion and cohesion". En: *International journal of dentistry* 2012 (2012).
- [71] Robert David y A Wilhelm Neumann. "Contact angle patterns on low-energy surfaces". En: *Advances in colloid and interface science* 206 (2014), págs. 46-56.
- [72] Mihail Nicolae Popescu y col. "Precursor films in wetting phenomena". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24.24 (2012), pág. 243102.
- [73] Edward Yu Bormashenko. "Wetting of real surfaces". En: *Wetting of Real Surfaces*. de Gruyter, 2018.
- [74] Mustafa Abu Ghalia y Yaser Dahman. "Advanced nanobiomaterials in tissue engineering: Synthesis, properties, and applications". En: *Nanobiomaterials in soft tissue engineering*. Elsevier, 2016, págs. 141-172.
- [75] A Babul Reddy y col. "Hydrophobic/hydrophilic nanostructured polymer blends". En: *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems*. Elsevier, 2016, págs. 385-411.
- [76] M Khayet y col. "Preferential surface segregation of homopolymer and copolymer blend films". En: *Surface science* 601.4 (2007), págs. 885-895.

- [77] Rosalba Patiño-Herrera y col. "Enhancement of the hydrophobicity of recycled polystyrene films using a spin coating unit". En: *Journal of Applied Polymer Science* 134.40 (2017), pág. 45365.
- [78] Jingguo Shen y col. "Blends of polystyrene and poly (n-butyl methacrylate) mediated by perfluorocarbon end groups". En: *Polymer* 54.21 (2013), págs. 5790-5800.
- [79] S Affrossman y col. "Surface structure of thin film blends of polystyrene and poly (n-butyl methacrylate)". En: *Colloid and Polymer Science* 278.10 (2000), págs. 993-999.
- [80] Sara E Woodcock, Chunyan Chen y Zhan Chen. "Surface restructuring of polystyrene/polymethacrylate blends in water studied by atomic force microscopy". En: *Langmuir* 20.5 (2004), págs. 1928-1933.
- [81] Carel J Van Oss. *Interfacial forces in aqueous media*. CRC press, 2006.
- [82] Ming Weng y Qing Shen. "Effect of liquid surface tension data on the validity and accuracy of solid surface tension components and parameters in the application of the van Oss–Chaudhury–Good approach". En: *Journal of Adhesion Science and Technology* 28.22-23 (2014), págs. 2248-2268.
- [83] DY Kwok y A Wilhelm Neumann. "Contact angle interpretation in terms of solid surface tension". En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 161.1 (2000), págs. 31-48.
- [84] Eduard Kraus y col. "Characterization of Polymer Surfaces by the Use of Different Wetting Theories Regarding Acid-Base Properties". En: *International Journal of Polymer Science* 2017 (2017).
- [85] G Biresaw y CJ Carriere. "Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends". En: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39.9 (2001), págs. 920-930.
- [86] O Mert y col. "Surface characterization of poly (l-lactic acid)- methoxy poly (ethylene glycol) diblock copolymers by static and dynamic contact angle measurements, FTIR, and ATR-FTIR". En: *Langmuir* 24.3 (2008), págs. 749-757.
- [87] W Wu, RF Jr Giese y CJ Van Oss. "Evaluation of the Lifshitz-van der Waals/acid-base approach to determine surface tension components". En: *Langmuir* 11.1 (1995), págs. 379-382.

- [88] Tomasz Białopiotrowicz. “Influence of erroneous data on the results of calculations from acid–base surface free energy theories. II. Why are negative values of square roots obtained?” En: *Journal of adhesion science and technology* 21.16 (2007), págs. 1557-1573.
- [89] J Raczkowska y col. “Structures formed in spin-cast films of polystyrene blends with poly (butyl methacrylate) isomers”. En: *Macromolecules* 37.19 (2004), págs. 7308-7315.
- [90] Brendan ML Koch, A Amirfazli y Janet AW Elliott. “Wetting of rough surfaces by a low surface tension liquid”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.41 (2014), págs. 23777-23782.
- [91] Sreya Sarkar y col. “A new methodology for measuring solid/liquid interfacial energy”. En: *Journal of Colloid and Interface Science* (2022).
- [92] Robert H Dettre y Rulon E Johnson Jr. “Contact angle hysteresis: II. Contact angle measurements on rough surfaces”. En: ACS Publications, 1964.
- [93] David Quéré. “Rough ideas on wetting”. En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 313.1-2 (2002), págs. 32-46.
- [94] TT Chau y col. “A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice”. En: *Advances in colloid and interface science* 150.2 (2009), págs. 106-115.
- [95] Elaine G Shafrin y William A Zisman. *Upper limits for the contact angles of liquids on solids*. Inf. téc. NAVAL RESEARCH LAB WASHINGTON DC, 1963.
- [96] Lieng-Huang Lee. “Relationships between surface wettability and glass temperatures of high polymers”. En: *Journal of Applied Polymer Science* 12.4 (1968), págs. 719-730.
- [97] Alexei A Maradudin y Paul Mazur. “Effects of surface roughness on the van der Waals force between macroscopic bodies”. En: *Physical Review B* 22.4 (1980), pág. 1677.
- [98] Paul Mazur y Alexei A Maradudin. “Effects of surface roughness on the van der Waals force between macroscopic bodies. II. Two rough surfaces”. En: *Physical Review B* 23.2 (1981), pág. 695.
- [99] VB Svetovoy y G Palasantzas. “Influence of surface roughness on dispersion forces”. En: *Advances in colloid and interface science* 216 (2015), págs. 1-19.

- [100] Aashish Priye y William H Marlow. “Computations of Lifshitz–van der Waals interaction energies between irregular particles and surfaces at all separations for resuspension modelling”. En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46.42 (2013), pág. 425306.
- [101] Xian-Ming Bai y Mo Li. “Calculation of solid-liquid interfacial free energy: A classical nucleation theory based approach”. En: *The Journal of chemical physics* 124.12 (2006), pág. 124707.
- [102] Juan de Dios Hernández Velázquez y col. “The Effective Interfacial Tensions between Pure Liquids and Rough Solids: A Coarse-Grained Simulation Study”. En: *arXiv e-prints* (2022), arXiv-2211.
- [103] Andrés Hernández-Arenas. “Análisis de la tensión superficial en el mojado de superficies estructuradas: componentes de la tensión superficial y la ecuación de estado”. Tesis Lic., Facultad de Ciencias UASLP. 2021.
- [104] FengChao Wang y HengAn Wu. “Molecular origin of contact line stick-slip motion during droplet evaporation”. En: *Scientific Reports* 5.1 (2015), págs. 1-10.
- [105] Dong-Ook Kim y col. “The effect of particle wettability on the stick-slip motion of the contact line”. En: *Soft Matter* 14.47 (2018), págs. 9599-9608.
- [106] Carmen Lucía Moraila y col. “Wetting transitions on rough surfaces revealed with captive bubble experiments. The role of surface energy”. En: *Journal of colloid and interface science* 539 (2019), págs. 448-456.
- [107] JR Dann. “Forces involved in the adhesive process: I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids”. En: *Journal of Colloid and Interface Science* 32.2 (1970), págs. 302-320.