LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA DE NANOSISTEMAS

Práctica “Ángulo de Contacto”

AUTORES: ÓSCAR RODRÍGUEZ MONTORO Y CLARA SÁNCHEZ PÉREZ

ÍNDICE

PRÁCTICAS

1. Ángulo de contacto……..…3

ÁNGULO DE CONTACTO

1. OBJETIVOS

- Estimar el ángulo de contacto de Young del agua y del mercurio, sobre diferentes soportes, rugosidades y superficies contaminadas.
- Calcular el ángulo de contacto de equilibrio del agua y del mercurio, sobre vidrio, y el trabajo de adhesión de ambas sustancias.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

El ángulo de humectancia o **ángulo de contacto** de una gota sobre una superficie sólida y al aire, se refiere al ángulo que forma la superficie del líquido al entrar en contacto el sólido y se simboliza como θ_C. Su existencia se explica a partir del equilibrio entre las fases líquida, sólida y gaseosa, donde las tensiones interfaciales determinan la forma de la gota. Se define, por tanto, como el ángulo entre la superficie de un líquido (L) y una superficie sólida (S) en el punto de encuentro, sin restricciones de atmósfera al aire (G). Más específicamente, es el ángulo formado por la intersección de la tangente a la superficie de la gota en la interfase líquido-vapor (L-V) y la tangente a la superficie sólida en la interfase sólido-líquido (S-L).
La descripción teórica del ángulo de contacto surge de la consideración de un equilibrio termodinámico entre las tres fases: la fase líquida (L), la fase sólida (S) y la fase gaseosa o de vapor (G). Si la energía interfacial sólido-vapor se denota por γ_{SG}, la energía interfacial sólido-líquido por γ_{SL}, y la energía interfacial líquido-vapor (es decir, la tensión superficial) por γ_{LG}, entonces, el ángulo de contacto de θ_C se determina a partir de estas cantidades por la **ecuación de Young** (véase Figura 1):

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta_c \tag{1}$$

donde θ_C es el ángulo de contacto de equilibrio (en grados) y γ denota las diferentes energías interfaciales en juego (en $N \cdot m^{-1}$).

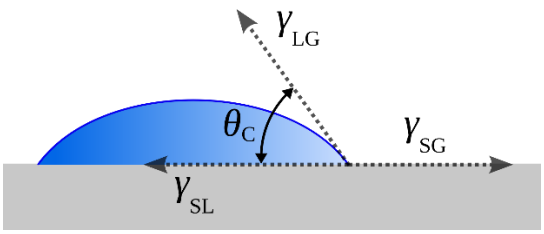

Figura 1. Esquema de una gota de líquido que muestra las cantidades en la ecuación de Young.

Este ángulo cuantifica la "*mojabilidad*" de una superficie sólida por un líquido. Si ha sido calculado a través de la ecuación de Young, nos referiremos a él como **ángulo de contacto de Young** y tiene un valor único. Estando determinado principalmente por la relación entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido, y las fuerzas cohesivas dentro del líquido, se observan dos situaciones opuestas:

- si las fuerzas de cohesión ganan a las de adhesión, el ángulo de contacto será mayor a 90 grados y significa que el líquido repele de la superficie,
- si, por el contrario, las fuerzas adhesivas sobre la superficie sólida superan significativamente a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto será menor a 90 grados, lo que indica que el líquido moja la superficie (véase Figura 2).

Energía Superficial Alta (> 30 dyn·cm^{-1}) | Energía Superficial Media (30-36 dyn·cm^{-1}) | Energía Superficial Baja (< 30 dyn·cm^{-1})

Figura 2. Diferentes formas de gota en función de la relación entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido.

Además, el ángulo de contacto depende de las características del líquido (ej. polar, apolar, partículas en suspensión, …), del sólido (ej. rugosidad, limpieza, …) y del medio gaseoso que se encuentra sobre las superficies libres (véase Figura 3). En cambio, es independiente de la inclinación del sólido respecto de la superficie del líquido (una vez se hayan restado los efectos de la gravedad). Es decir, cambia con la tensión superficial que, a su vez es función de la temperatura, de la pureza del líquido y de la propia superficie.

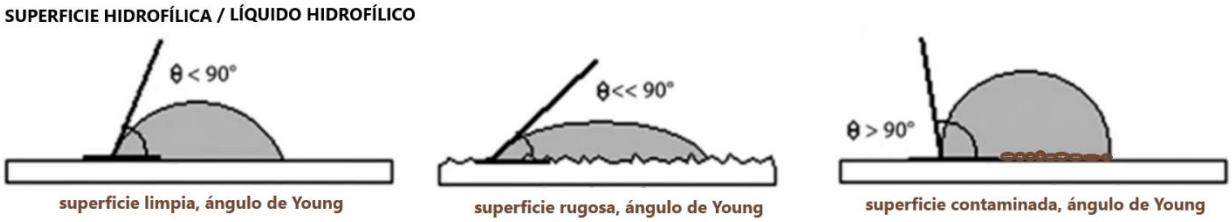

Figura 3. Variación del ángulo de contacto de Young en función del carácter de la gota de líquido y de la superficie donde se halle.

Según la ecuación de Young, para un sistema de sólido, líquido y vapor a una temperatura y presión dadas el ángulo de contacto, debería de ser único. Sin embargo, en la práctica, a menudo se observa un fenómeno dinámico de **histéresis del ángulo de contacto**, dándose lugar a un amplio espectro de ángulos de contacto entre el más alto (avanzado θ_A) y el más bajo (retrocedido θ_R). En este caso, es más correcto referirse a θ_C como el **ángulo de contacto de equilibrio** , que podrá calcularse a partir de θ_A y θ_R, lo cual fue demostrado por Tadmor, a través de las ecuaciones siguientes:

$$\theta_C = arccos \frac{r_A \cos\theta_A + r_R \cos\theta_R}{r_A + r_R} \qquad (2)$$

Donde los valores empíricos r_A y r_B, son parámetros adimensionales que caracterizan el fenómeno de histéresis, y cuyo valor es:

$$r_A = \sqrt[3]{\frac{sin^3\theta_A}{2-3\ \cos\theta_A + cos^3\theta_A}} \quad y \quad r_R = \sqrt[3]{\frac{sin^3\theta_R}{2-3\ \cos\theta_R + cos^3\theta_R}} \qquad (3) \text{ y } (4)$$

En todo caso, el ángulo de contacto también puede relacionarse con el **trabajo de adhesión** a través de la **ecuación de Young-Dupré**:

$$\gamma_{LG}(1 + \cos\theta_c) = \Delta W_{SLG} \quad (5)$$

dónde ΔW_{SLG} es la energía de adhesión sólido-líquido por unidad de área cuando está en el medio gaseoso G.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Material y Aparatos

Portamuestras de microscopio
Teflón
Cámara fotográfica
Transportador de ángulos o archivo de imagen *.png de un transportador de ángulos.
Pipeta Pasteur

Reactivos

Agua desionizada
Mercurio (proporcionado en bote de seguridad)
Colorante alimenticio

Procedimiento

El objetivo de la primera parte de la práctica es realizar un análisis cualitativo del fenómeno de tensión superficial, estableciendo una relación entre las formas de las gotas y los ángulos estimados en cada caso. Utilizando dos líquidos cuyas tensiones superficiales tabuladas a 20 ºC son: 72,8 dyn·cm^{-1} para el agua con colorante y para el mercurio 465,0 dyn·cm^{-1}. Y, sabiendo que, la tensión superficial del teflón es 18,0 dyn·cm^{-1} y la del vidrio oscila entre 250-500 dyn·cm^{-1}, según receta; y que los ángulos de contacto aceptados para el agua y el del mercurio con el vidrio de soda caliza son 0°y 140°, respectivamente.

Y, una segunda parte en la que se estimará el ángulo de contacto de equilibrio del agua (sin colorante alimenticio) y del mercurio sobre vidrio.

Parte A. Medida del ángulo de contacto directo de líquidos sobre superficies sólidas. Ecuación de Young.

Se procede a la medida directa del ángulo de contacto de gotas de agua y mercurio, con la ayuda de fotografías instantáneas de las gotas sobre un soporte y un transportador de ángulos en formato de archivo PNG.

1. Depositar una gota pequeña de agua tintada con colorante alimenticio sobre:
   - un portaobjetos de vidrio;
   - un portaobjetos esmerilado;
   - un portaobjetos cubierto por teflón;
   - un portaobjetos contaminado con grasa de los dedos.
2. Ajustar la posición del bote con la gota de mercurio en cada caso:
   - vidrio,
   - teflón.

Nota: El profesor de prácticas suministrará el propio mercurio alojado en dos botes de seguridad diseñados al efecto, para no tener que manipular dicho metal, dada la peligrosidad de sus vapores.

3. Tomar una fotografía lateral de cada montaje, de manera paralela al eje de la superficie sólida que ha de estar de manera recta sobre la mesa del laboratorio, para facilitar la medida del ángulo (ver ejemplo de toma fotográfica en la Figura 4 con el transportador de ángulo colocado después de sacar la fotografía).
4. Estimar con ayuda de la imagen de archivo del transportador de ángulos, el ángulo de contacto de Young en cada soporte, para los dos líquidos (estas imágenes serán incorporadas a la memoria de laboratorio).

5. Calcular el término $\gamma_{SG} - \gamma_{SL}$, para cada experimento.
6. Completar la tabla correspondiente indicada en el apartado de resultados en el cuaderno de laboratorio.

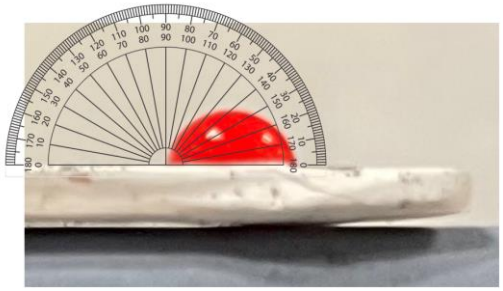

Figura 4. Fotografía de ejemplo con transportador de ángulo digital superpuesto.

Parte B. Medida del ángulo de contacto de equilibrio. Ecuaciones de Tadmor
En esta segunda parte, se calculará el ángulo de contacto de equilibrio, para el agua y para el mercurio sobre vidrio, en base al conjunto de medidas realizadas por el colectivo de alumnos. Para ello:

1. Calcular los parámetros empíricos r_A y r_B, el $\cos\theta_C$ y el θ_C de equilibrio mediante las ecuaciones de Tadmor
2. Calcular el trabajo de adhesión por unidad de área para los dos líquidos sobre vidrio.
3. Completar la tabla correspondiente indicada en el apartado de resultados en el cuaderno de laboratorio.

4. RESULTADOS

Parte A. Medida del ángulo de contacto directo de líquidos sobre superficies sólidas. Ecuación de Young.
Completar la tabla siguiente (Tabla 1) en el cuaderno de laboratorio, calculando la propagación de errores correspondiente.

Tabla 1. Medida del ángulo de contacto directo de líquidos sobre superficies sólidas.

	Líquido	Soporte	θ_C	$\cos\theta$	Error $\cos\theta$	$\frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\mathrm{N \cdot m^{-1}}}$	$\frac{\Delta W_{SLG}}{\mathrm{J}}$	$\frac{\text{Error } \Delta W_{SLG}}{\mathrm{J}}$
Gota 1								
Gota 2								
Gota 3								
Gota 4								
Gota 5								
Gota 6								

Durante la elaboración del cuaderno de prácticas, añadir cuantas fotos sean precisas de los diferentes experimentos, siguiendo el ejemplo mostrado en la Figura 4.

Parte B. Medida del ángulo de contacto de equilibrio. Ecuaciones de Tadmor.
En base a los resultados obtenidos por el grupo de estudiantes (datos de estimación de los ángulos

de contacto para el agua (sin colorante) y para el mercurio), elegir los valores de ángulo avanzado y retrocedido, para obtener los parámetros de histéresis con las ecuaciones de Tadmor. Posteriormente, calcular el ángulo de equilibrio y el trabajo de adhesión. Recopilar todos los datos en la tabla siguiente (Tabla 2).

Tabla 2. Medida del ángulo de contacto de equilibrio. Parámetros de Tadmor.

Gota de líquido	Soporte	θ_A	θ_R	r_A	r_B	$\cos\theta_C$	θ_C	$\frac{\Delta W_{SLG}}{J}$
H_2O	Vidrio							
Hg	Vidrio							

5. CUESTIONES

1. Comparando los ángulos de contacto obtenidos para agua y mercurio sobre diferentes superficies (vidrio, teflón, vidrio esmerilado y contaminado con grasa). ¿Qué relación puedes establecer entre los valores del ángulo de contacto y las características químicas y físicas de las superficies? ¿Cómo influyen las fuerzas adhesivas y cohesivas en estos resultados?

2. Explique cómo las medidas de los ángulos avanzados (θ_A) y retrocedidos (θ_R) obtenidos en la práctica permiten calcular el ángulo de contacto de equilibrio (θ_C) mediante las ecuaciones de Tadmor. ¿Qué implicaciones físicas tiene la existencia de histéresis en el ángulo de contacto? ¿Qué factores experimentales podrían haber afectado estos valores?

3. A partir de los datos obtenidos, usando la ecuación de Young-Dupré. ¿Cuáles son las diferencias observadas entre ambos líquidos? ¿Cómo se relacionan estas diferencias con sus tensiones superficiales respectivas y su comportamiento frente a la superficie sólida?

6. <u>ACTIVIDAD EXTRA:</u> ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS FUNCIONALES PARA APLICACIONES EN NANOTECNOLOGÍA

Los óxidos de metales de transición como el óxido de titanio (TiO_2), de zinc (ZnO) y de tungsteno (WO_3) son muy utilizados en diversas aplicaciones debido a su abundancia y estabilidad ambiental. Aunque generalmente se encuentran como sólidos policristalinos de aspecto blanco, se pueden fabricar fácilmente recubrimientos de grosor nano/micrométrico con alta transparencia en el visible sobre una gran variedad de materiales (vidrio, plástico, metal, etc.) con el objetivo de alterar sus propiedades superficiales, como por ejemplo su grado de hidrofilia. Actualmente, el diseño de tales recubrimientos con "mojabilidad" específica es un campo muy estudiado por sus abundantes aplicaciones en la industria textil, arquitectura funcional, automovilismo, en dispositivos optoelectrónicos, etc. Las principales maneras de conseguir variar el ángulo de contacto con agua de un recubrimiento son (1) induciendo un cambio químico en la superficie del recubrimiento y (2) nanoestructurando el recubrimiento. En este apartado se estudiará el efecto de estos dos métodos con ejemplos de recubrimientos nano- y micrométricos comúnmente utilizados en la industria. Para ello, se medirán los ángulos de contacto de gotas de agua destilada sin colorante tomando fotografías sobre un fondo oscuro y se realizará un pequeño informe-discusión a partir de ellas contestando a las preguntas indicadas en cada sección.

Parte C. Cambio de mojabilidad de una superficie variando la química superficial: recubrimientos de TiO_2 para cristales *self-cleaning*

Las capas de óxido de titanio (TiO_2) de grosor nano/micrométrico son muy transparentes al espectro visible (Fig. 5a) y compactas (Fig. 5b-c). Cuando son irradiadas con luz ultravioleta generan unas especies químicas superficiales denominadas *especies reactivas de oxígeno*, – radical hidroxilo (•OH), radical aniónico superóxido ($\bullet O_2^-$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Estas especies son muy reactivas frente a materia orgánica y pueden descomponer una gran variedad de contaminantes y patógenos, un proceso que se denomina fotocatálisis. Entre otras aplicaciones, cristales recubiertos de TiO_2 han sido ampliamente comercializados como lunas de coche con actividad *self-cleaning*.

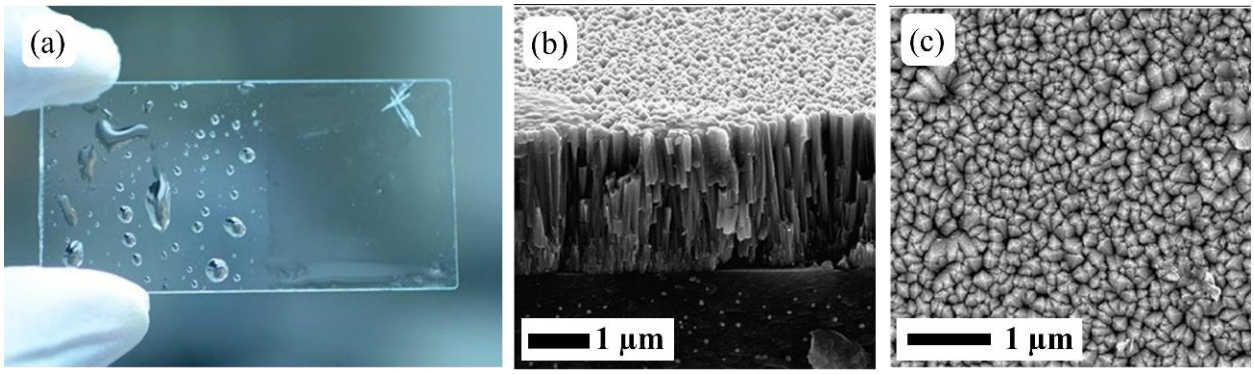

Figura 5. (a) Sección de vidrio normal (izquierda) y con recubrimiento *self-cleaning* de TiO_2 (derecha). Imágenes de microscopía electrónica de barrido del recubrimiento mostrando (b) sección transversal y (c) superficie.

Procedimiento

1. Medir el ángulo de contacto de agua desionizada sobre la superficie de cristal recubierto de una capa fina de TiO_2 y compararlo con el valor bibliográfico (θ = 72°).[1] Justificar la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica en función de la composición química del material.
2. Repetir la medida con la muestra de TiO_2 irradiada con la lámpara de luz UVC (*Será proporcionada por los profesores*). Basándose en el nuevo valor del ángulo de contacto, describir las condiciones meteorológicas ideales para maximizar la eficacia del proceso de *self-cleaning* para aplicaciones de exterior.

Parte D. Cambio de mojabilidad de una superficie variando la morfología superficial

D1. Comparación de recubrimientos de ZnO plano y nanoestructurado

La principal particularidad de los recubrimientos de ZnO es que su funcionalidad varía dependiendo de su morfología. Este óxido tiene una estructura tal que favorece la exposición de planos cristalinos polares en la superficie en recubrimientos tanto planos como nanoestructurados, por lo que son generalmente hidrofílicos. Un ejemplo interesante de aplicación de ZnO es en células solares (Fig. 6a): por un lado, se fabrican electrodos de ZnO plano (Fig. 6b) que al ser transparentes evitan sombreado sobre el absorbente; por otro lado, los recubrimientos de ZnO nanoestructurado (Fig. 6c) inducen atrapamiento de luz a lo largo de sus estructuras de tipo "varilla" y se usan como capas antireflectantes.

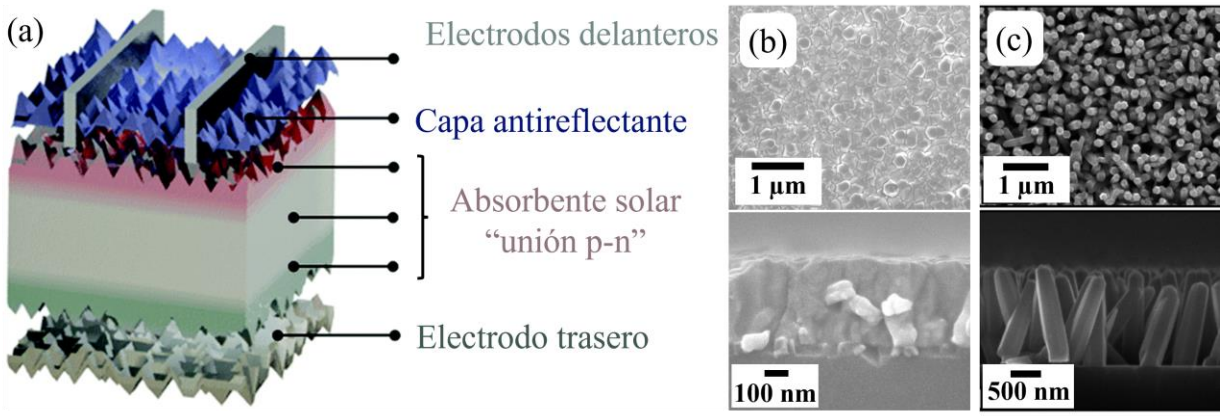

Figura 6. (a) Esquema general de las capas de una célula solar. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (superficie y sección transversal) de las microestructuras de recubrimientos de ZnO (b) plano y (c) nanoestructurado en varillas.

Procedimiento

1. Realizar el experimento de medida del ángulo de contacto para las dos muestras de ZnO plano y nanoestructurado e indicar si son hidrofílicos o hidrofóbicos. Comparar el ángulo de contacto obtenido para los dos recubrimientos y justificar por qué uno es mayor que otro en función de sus microestructuras.
2. Comentar qué diferencia se observa en el color de cada gota observado en las imágenes sobre el fondo oscuro. Ofrecer una justificación tentativa para el fenómeno que se observa en base a la estructura de cada recubrimiento que se ve en las imágenes de microscopio electrónico de barrido de la figura 6.

D2. Comparación de recubrimientos de ZnO y WO_3 nanoestructurados en varillas

La microestructura de recubrimientos nanoestructurados puede favorecer tanto el aumento como la disminución de su hidrofilia. Algunos de los factores que determinan este fenómeno son, por ejemplo, si la microestructura tiene organización direccional (Fig. 7a) o no (Fig. 7b), o la densidad y la polaridad de las facetas expuestas de las nanoestructuras, las cuales determinan si el agua puede penetrar en el recubrimiento por capilaridad. Por ejemplo, las varillas de ZnO se forman con una faceta superficial polar y facetas laterales apolares (Fig. 7c), mientras que todas las superficies expuestas de las varillas de WO_3 son polares.

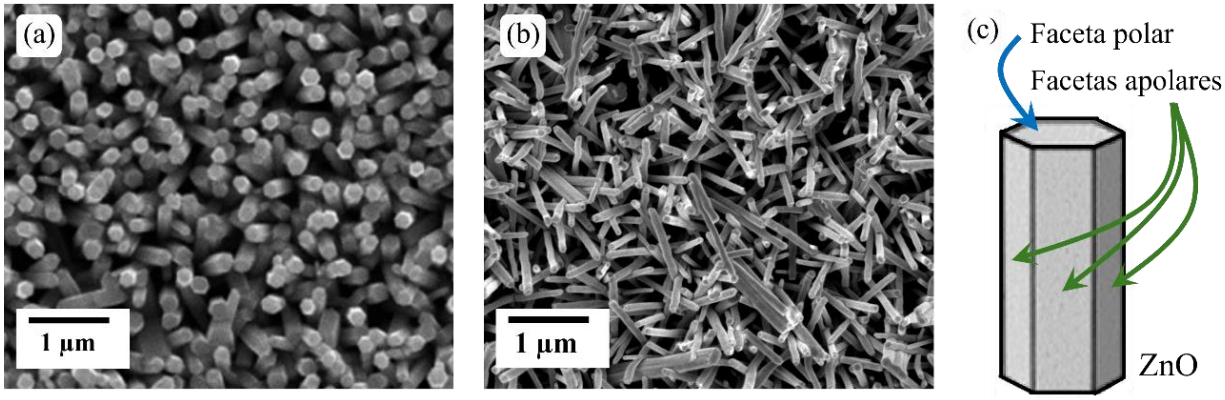

Figura 7. Imágenes superficiales de microscopio electrónico de barrido de recubrimientos nanoestructurados de (a) ZnO (b) WO_3. (c) Esquema de varilla de ZnO mostrando facetas polares y apolares.

Procedimiento

1. Realizar el experimento de medida del ángulo de contacto para las muestras de WO_3

nanoestructurado y comparar con las de ZnO nanoestructurado obtenidas en el apartado anterior. Comentar sobre su naturaleza hidrofílica o hidrofóbica y justificar por qué un recubrimiento tiene mayor ángulo de contacto que el otro basándose en las microestructuras recogidas en la Figura 7.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Young, Thomas (January 1805). "III. An essay on the cohesion of fluids". Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 95: 65–87. doi:10.1098/rstl.1805.0005. ISSN 0261-0523. S2CID 116124581.

2. Rafael Tadmor, Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles. Langmuir 2004, 20, 7659-7664.

3. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces, Nature (London) 388 (1997), pp. 431–43.