

Medida del ángulo de contacto en materiales ópticos

J. Torrent, Depto Ingeniería Química, EUOOT-UPC, Terrassa

J. Antó, Depto Óptica y Optometría, EUOOT-UPC, Terrassa

Resumen

El ángulo de contacto es un parámetro que se usa en materiales para caracterizar las propiedades de humectabilidad de éstos. La medida del ángulo de contacto es por ello importante, en especial en biomateriales. En este artículo se expone la técnica de medida utilizando un montaje realizado por los autores, y se ha aplicado a varios sustratos, entre los que se han incluido algunos usados como materiales ópticos.

Abstract

The contact angle is a parameter that is used in materials science for characterize the wetting properties. The measure of this parameter is important, especially for biomaterials. In this paper, the measuring technique used by the authors is exposed, which has been applied to several substrates, including some used as optical materials.

Introducción

El ángulo de contacto (Figura 1) es un parámetro fundamental para caracterizar las propiedades de hidrofiliidad, humectación y biocompatibilidad en los materiales. La expresión que liga el ángulo de contacto de un líquido sobre un sólido con las tensiones superficiales del sólido (γ_S), del líquido (γ_L) e interfacial sólido/líquido ($\gamma_{S/L}$) (Figura 1) es [1-3]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{L/S}}{\gamma_L} \quad (1)$$

De acuerdo con dicha ecuación, una disminución del ángulo de contacto ($\cos\theta$ aumenta), y por tanto un aumento en la humectación, puede conseguirse con un aumento de la tensión superficial del sólido (γ_S), con una disminución de la tensión superficial del líquido (γ_L), con una disminución de la tensión interfacial sólido/líquido ($\gamma_{S/L}$), o con una adecuada combinación entre estas. Como los materiales ópticos inorgánicos tienen una tensión superficial γ_S mayor que los materiales ópticos orgánicos, los segundos presentan ángulos de contacto mayores. Por tanto, su uso en lentes de contacto suele conllevar algún problema de humectabilidad y requiere de procesos para su mejora. Un aumento de la humectabilidad puede conseguirse haciendo que la superficie sea más hidrofílica, lo cual a la vez que comporta un aumento de γ_S también suele comportar una disminución de $\gamma_{S/L}$. Por otro lado, para un aumento de la humectabilidad también puede buscarse una disminución de γ_L , lo cual se consigue con la introducción de humectantes en las soluciones de acondicionamiento o con lágrimas artificiales; estas sustancias también suelen producir una disminución de $\gamma_{S/L}$, y por tanto contribuyendo por esta segunda vía a un aumento de la humectación.

Para la medida del ángulo de contacto existen básicamente dos grupos de métodos. Uno consiste en la medida del θ por la técnica de la gota en aire (o gota sénil), mientras que el otro realiza la medida del θ por la técnica de la burbuja cautiva. El primero es más general y fácil de usar, siendo más apropiado para materiales con bajo o nulo contenido en agua, mientras que el segundo requiere de un montaje más elaborado y se aplica para

materiales con un importante contenido en agua, ya que mantiene las condiciones de hidratación. Por otro lado, la técnica de la gota en aire es más apropiada para la medida del ángulo de contacto de avance, o sobre superficie seca, mientras que la técnica de la burbuja cautiva es más apropiada para la medida del ángulo de retroceso, o sobre una superficie humectada. Sin embargo, ambas técnicas pueden servir para la medida de ambos valores del θ con las oportunas consideraciones.

En este trabajo se ha realizado la puesta a punto de un equipo para la medida del ángulo de contacto, y se ha aplicado a una serie de materiales, algunos de ellos usados como materiales ópticos. En un futuro cercano se pretende realizar estudios más amplios.

Experimental

Para la medida de ángulos de contacto se ha utilizado la técnica de la gota en aire. Para ello se ha montado un microscopio en banco horizontal y una fuente de iluminación adecuada, con una cámara CCD acoplada al ocular y conectada a un ordenador. Las imágenes captadas han sido usadas posteriormente para determinar el valor del ángulo de contacto (Figura 2a). Las gotas, de un volumen definido, se depositaron sobre el substrato con ayuda de una micropipeta. El agua utilizada es agua ultrapura. Los substratos se limpiaron previamente con detergente y se enjuagaron con mucha agua, después se enjuagaron con alcohol y de nuevo con agua; a continuación se eliminó el exceso de agua con papel absorbente, se dejaron secar al aire y finalmente se hizo pasar una corriente de aire por encima de la superficie de los substratos.

En los experimentos se usaron diferentes substratos y diferentes líquidos, detallados en el apartado de resultados y discusión y en las tablas. Para el valor de θ se realizaron medidas tanto en el lado derecho como en el izquierdo de la gota (Figura 2b), y además repitiendo la gota, y tomando al final el valor promedio. La temperatura de trabajo fue la temperatura ambiente de 22-23°C.

Resultados y discusión

Influencia del substrato

Se han realizado medidas de ángulo de contacto sobre varios substratos inorgánicos, tales como vidrio, mica o nitruro de silicio. Los valores medidos se recogen en la tabla I, con la indicación de la figura correspondiente. Los resultados muestran que estas superficies son bastante hidrofílicas, aunque en mayor o menor grado según el material. De entre ellos, destaca la mayor hidrofiliidad de la mica, un mineral fácilmente exfoliable formado por silicato de potasio y aluminio ($\text{KAl}_3\text{H}_2(\text{SiO}_4)_3$), con el ángulo de contacto menor, después viene el vidrio (formado por óxido de silicio (SiO_2), óxido de sodio (Na_2O) y óxido de calcio (CaO)) y después el nitruro de silicio (Si_3N_4), por orden creciente de ángulo de contacto y por tanto en orden decreciente de humectabilidad. El valor obtenido para el nitruro de silicio concuerda con los valores reportados en la bibliografía, que oscilan entre 48° y 55° . Ahora bien, cuando el nitruro de silicio se somete a un lavado con ácido fluorhídrico (HF) y especialmente con solución piraña (mezcla de ácido sulfúrico y agua oxigenada), se obtienen ángulos de contacto más bajos, del orden de los del vidrio o incluso inferiores, lo cual indica que estos reactivos atacan la superficie del nitruro de silicio y la vuelven más hidrofílica.

También se han realizado medidas de ángulo de contacto sobre varios substratos orgánicos, tales como PMMA y otros utilizados como materiales ópticos, comercializados como Boston Equalens II, Boston Lens IV, Boston 7 y Boston RXD, todos ellos en forma de taco cilíndrico. Los materiales orgánicos estudiados muestran ángulos de contacto más grandes o mucho más grandes que los materiales inorgánicos. Y entre los materiales orgánicos se observa que el PMMA y el Boston Lens IV presentan un ángulo de contacto menor, y por tanto mejor humectación, que los otros, los cuales presentan ya un ángulo de contacto superior a 90° . Hay que mencionar que estos valores son diferentes a los que aparecen en los catálogos comerciales para las lentes de contacto de estos materiales; ello es debido a que aquí se han medido sobre un taco macizo del material, sin hidratar, mientras que los reportados en los catálogos son para el material preparado para su uso, y generalmente medido con la técnica de la burbuja cautiva, la cuál proporciona ángulos de retroceso, es decir, sobre superficie humectada, y por tanto menores (ver Tabla I). Sin embargo, se observa una correlación

entre ambas series de valores. En lo que respecta al PMMA, el valor medido para la muestra PMMA2 concuerda con el reportado en la bibliografía. La diferencia entre los dos valores medidos es debido a que son muestras de diferente procedencia, y por tanto pueden ser diferentes. A la vista de los valores medidos, en las mismas condiciones experimentales, y del reportado en la bibliografía, podemos concluir que el PMMA1 debe estar modificado por algún tipo de aditivo que lo hace ligeramente más hidrofílico.

Influencia del líquido

Otro factor que determina el ángulo de contacto es el líquido de la gota. La composición de éste afecta a las tensiones superficiales y por tanto al ángulo de contacto, aunque se mantenga el sustrato, tal como se refleja en la ecuación (1). En la tabla II se indican los ángulos de contacto obtenidos con algunos de los sustratos anteriormente estudiados, pero utilizando ahora una solución salina concentrada y una solución de cloruro de benzalconio (BAK), un tensioactivo o surfactante con propiedades conservantes y que se utiliza en algunas soluciones de lentes de contacto.

Se observa que la solución de cloruro sódico (NaCl), aunque muy concentrada, afecta poco al valor del ángulo de contacto, pero haciendo que éste aumente ligeramente. De acuerdo con la ecuación (1), esto es debido al ligero aumento que las sales tipo NaCl provocan en la tensión superficial del agua. Por contra, la solución de BAK, aunque con una concentración mucho más baja que la anterior de cloruro sódico, presenta un marcado descenso del ángulo de contacto. Esto es debido al efecto tensioactivo o surfactante de esta sustancia, que provoca un notable descenso en la tensión superficial del agua. En la bibliografía encontramos que una solución de BAK al 0.004%, la típica en soluciones de lentes de contacto, presenta un ángulo de contacto de 40° sobre PMMA. Como para estas sustancias el ángulo de contacto disminuye al aumentar la concentración, el resultado obtenido por nosotros sigue perfectamente esta tendencia.

El θ como técnica de análisis superficial

En un apartado anterior se ha comentado como el tratamiento previo de una superficie influye en el valor del ángulo de contacto que ésta presentará, puesto que el tratamiento puede modificar el estado y características de la superficie. La medida del ángulo de

contacto puede aplicarse como una técnica para analizar el estado o características de una superficie que no conocemos bien. En la figura 6 se presenta el ángulo de contacto que una gota de agua forma sobre un vidrio mineral de densidad $2,5 \text{ g/cm}^3$, la de un vidrio mineral típico. El valor medido de $\theta=55^\circ$ es superior al de un vidrio mineral típico, lo cual indica que existe un recubrimiento sobre dicho vidrio. Esta hipótesis viene reforzada por la observación óptica, con unas propiedades de transmisión y reflexión diferentes a las del vidrio mineral típico. Las medidas del ángulo de contacto realizadas con solución salina y de BAK sobre dicho vidrio, también confirman unas características superficiales diferentes, a la vez que añaden más información. El ángulo de contacto medido con la solución salina es de 40° , un valor bastante inferior al anterior y que muestra una tendencia opuesta a la observada y comentada en el apartado previo, en que la solución salina hacía aumentar ligeramente el ángulo de contacto. Por otro lado, el ángulo de contacto con la solución de BAK es similar o incluso ligeramente superior a la del vidrio mineral. Estos hechos nos vienen a indicar que la notable disminución del θ con la solución salina, que no puede atribuirse a la tensión superficial del líquido, γ_L , según la ecuación (1), ha de ser debida a una notable disminución de la tensión interfacial líquido/sólido, $\gamma_{L/S}$. Por tanto, el tipo de recubrimiento presente muestra mayor afinidad por la solución salina, indicando que la superficie del vidrio recubierto interacciona bien con los iones de la solución salina, y por tanto debe tratarse de un recubrimiento inorgánico y no orgánico, como cabría esperar al principio al observarse un ángulo de contacto mayor con el agua. También el ligero aumento en el ángulo de contacto con la solución de BAK apunta a que no se trata de un recubrimiento orgánico, sino de tipo inorgánico.

Histéresis del ángulo de contacto

Un fenómeno interesante e importante relacionado con el ángulo de contacto es que su valor depende del estado de la superficie del material. En concreto, en ciertos materiales se obtiene un valor diferente del ángulo si la gota se forma sobre una superficie seca o sobre una superficie previamente humectada. En la técnica de la gota en aire, cuando se forma la gota ésta encuentra una superficie seca, y el valor del θ medido corresponde al ángulo de avance θ_a . En cambio, si la gota una vez formada va retrocediendo se encuentra con una superficie ya humectada, que ha estado en contacto con el líquido, y

el valor del θ medido corresponde al ángulo de retroceso θ_r , el cual es menor. A este fenómeno se le conoce como histéresis del ángulo de contacto, siendo $\theta_r < \theta_a$.

El fenómeno de histéresis ha sido observado en varios de los sustratos citados en los apartados anteriores. Sin embargo, el proceso utilizado no nos ha permitido obtener el valor final o de equilibrio para θ_r , sino solo la variación del ángulo durante un cierto intervalo de tiempo, mientras la gota de agua iba retrocediendo. En la Figura 7 se muestran dichas variaciones tanto para los materiales orgánicos como para los inorgánicos. Tal como hemos indicado, los valores medidos no corresponden al estado estacionario o de equilibrio; por ejemplo, para el PMMA el valor medido al cabo de 1 min es de 59° , mientras que el valor de θ_r reportado en la bibliografía es de 40° . Es decir, se requiere un cierto tiempo para que la superficie humectada llegue al estado estacionario o de equilibrio. En la Figura 7 también se ha representado la variación del ángulo del vidrio mineral con recubrimiento analizado anteriormente; éste presenta una notable histéresis del θ , llegando a rebajar su valor desde 55° hasta 35° al cabo de 1,5 min. De todos los materiales analizados, éste es el que presenta una mayor histéresis de θ , lo cuál nos aporta más información sobre las características del recubrimiento que lleva el vidrio base.

Bibliografía

- [1] J. Torrent. Química de superficies. Tratamientos superficiales. Publicaciones de la EUOOT, Terrassa, 1992.
- [2] a) A.W. Adamson. Physical chemistry of surfaces, John Wiley & Sons, 1982. b) D.J. Shaw. Introducción a la química de superficies y coloides. Alhambra, 1977.
- [3] J. Torrent. Ver y Oír septiembre 2003, pg 478.

Tablas

Tabla I. A) ángulos de contacto de agua sobre materiales inorgánicos
B) ángulos de contacto de agua sobre materiales orgánicos

A	θ avance	B	θ avance	θ lente (retroceso)
Mica	18° (Fig 3a)	PMMA 1	65° (Fig 4)	
Vidrio *	42° (Fig 3b)	PMMA 2	73°	
Nitruro de silicio	51° (Fig 3c)	Boston Equalens II	103° (Fig 5a)	30°
Nitruro de silicio 2	45°	Boston Lens IV	71° (Fig 5b)	17°
Nitruro de silicio 3	32°	Boston RXD	112° (Fig 5c)	39°
		Boston 7	113° (Fig 5d)	54°

Vidrio *: corresponde a un vidrio de portaobjetos

Nitruro de silicio 2: atacado con HF

Nitruro de silicio 3: atacado con solución piraña

Tabla II. Valores de ángulo de contacto de avance para varios sustratos y varios líquidos

	θ solución 12% NaCl	θ solución 0,1% BAK
PMMA1	67	22
Vidrio porta	45	14

Figuras

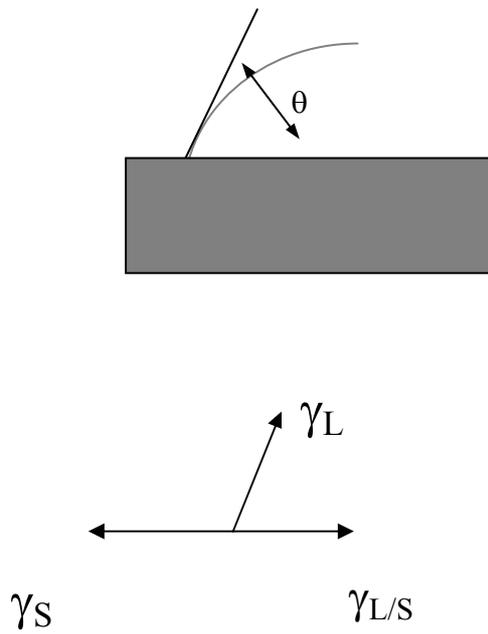


Figura 1. Esquema del ángulo de contacto, y de las tensiones que actúan en la línea de contacto entre sólido, líquido y aire.

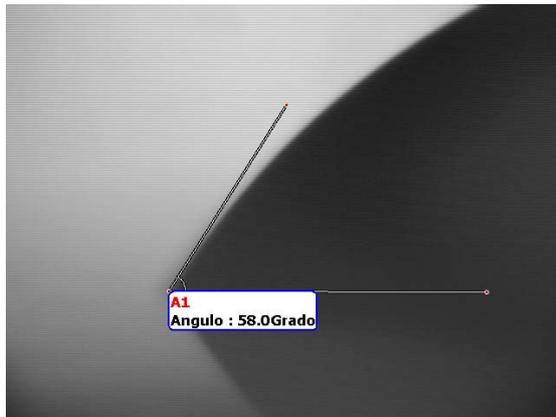


Figura 2. a) Método de medida del ángulo de contacto, imagen ampliada.

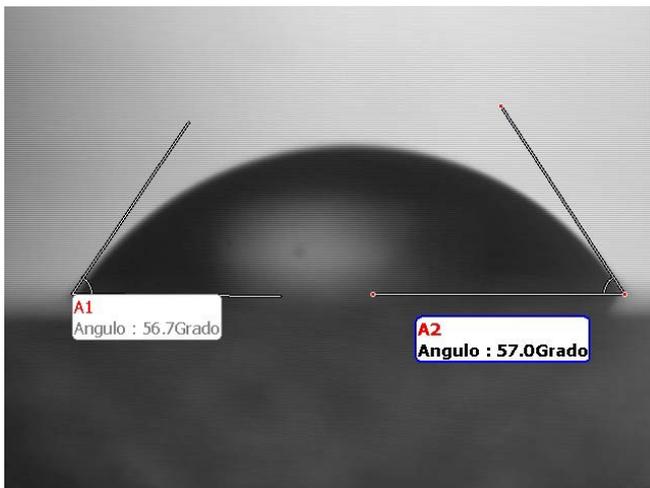


Figura 2. b) Método de medida del ángulo de contacto, ambos lados.

Figuras 3 a, b, c

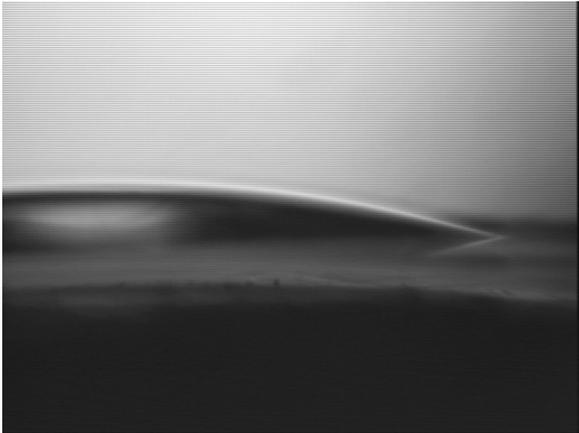


Figura 3.a) Gota de agua sobre mica.

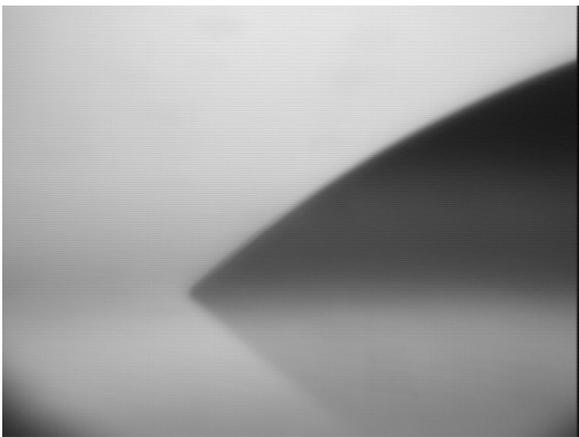


Figura 3.b) Gota de agua sobre vidrio porta.

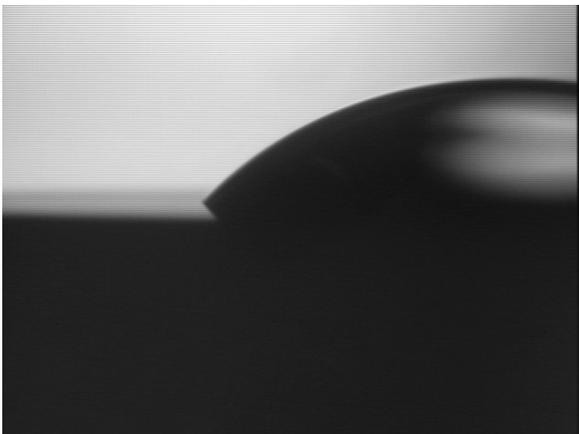


Figura 3.c) Gota de agua sobre nitruro de silicio.

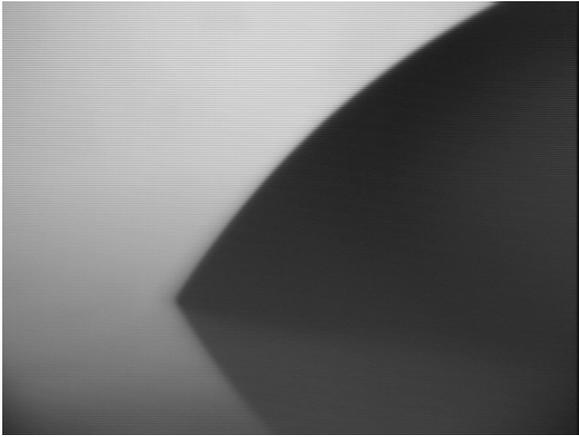


Figura 4. Gota de agua sobre PMMA.

Figuras 5 a, b, c, d

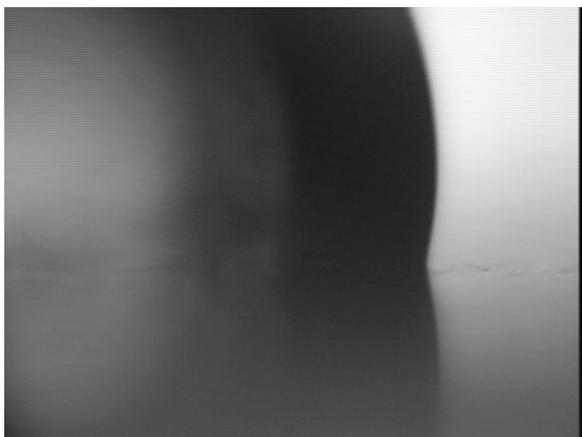


Figura 5.a) Gota de agua sobre Boston equalens II.

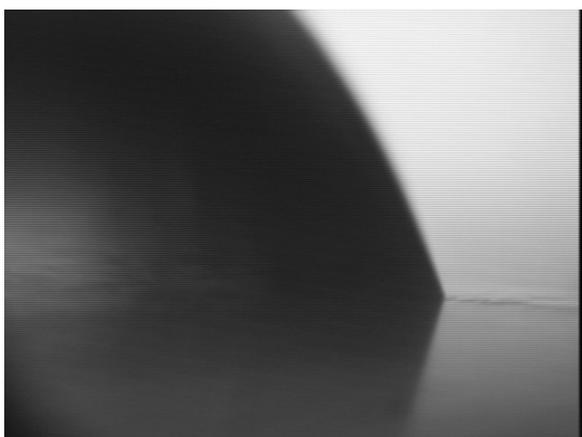


Figura 5.b) Gota de agua sobre Boston Lens IV.

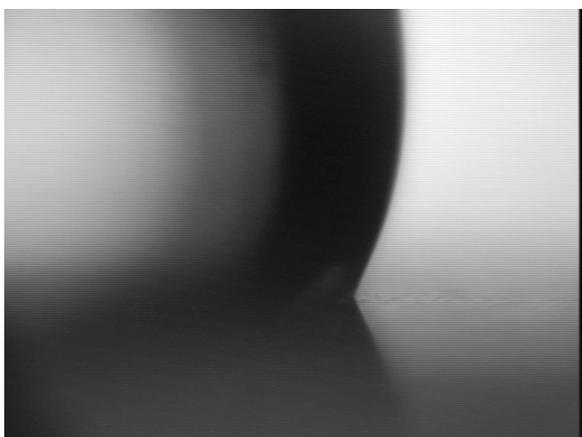


Figura 5.c) Gota de agua sobre boston RXD.

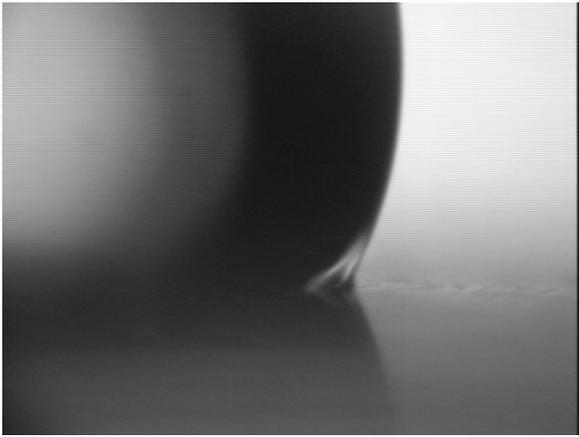


Figura 5.d) Gota de agua sobre Boston 7.

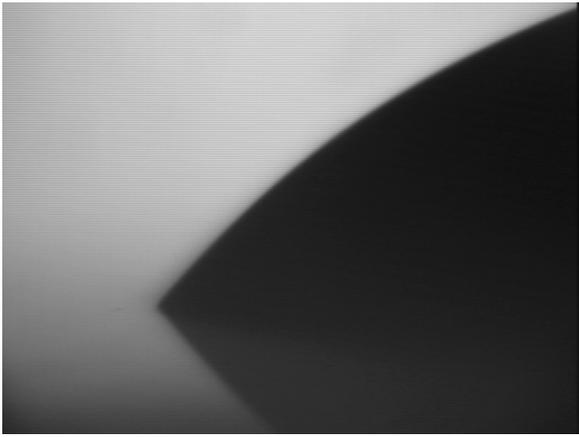


Figura 6. Gota de agua sobre vidrio recubierto desconocido.

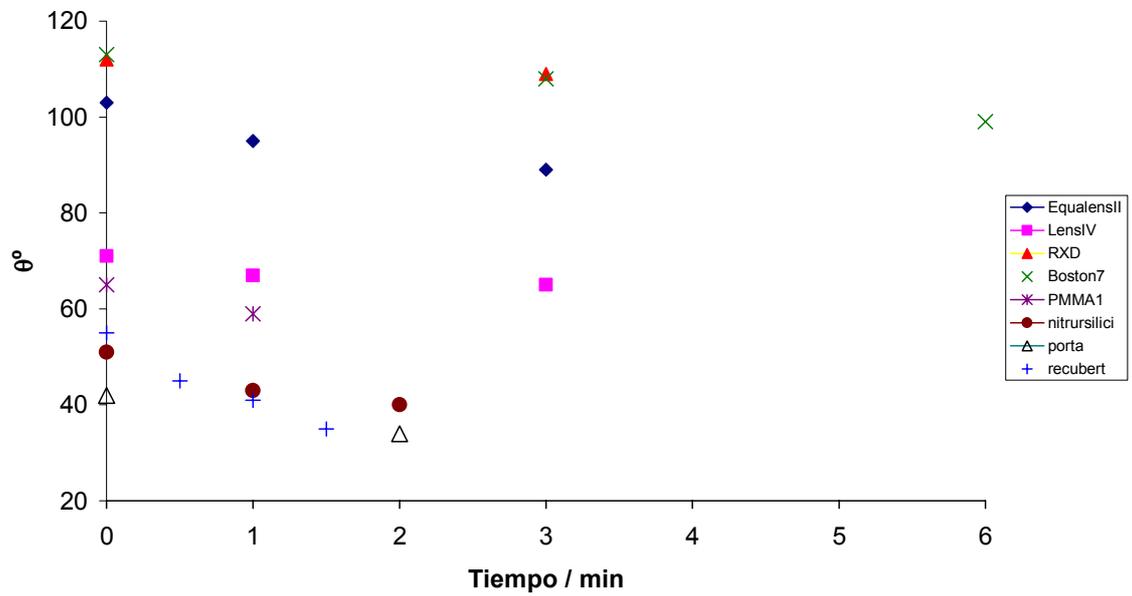


Figura 7. Variación del θ de la gota de agua durante el retroceso, sobre diferentes materiales. 1 (◆): Boston Equalens II, 2 (■): Boston Lens IV, 3 (▲): Boston RXD, 4 (X): Boston 7, 5 (*): PMMA1; a (●): Nitruro de silicio, b (△): Vidrio porta, c (+): Vidrio recubierto.