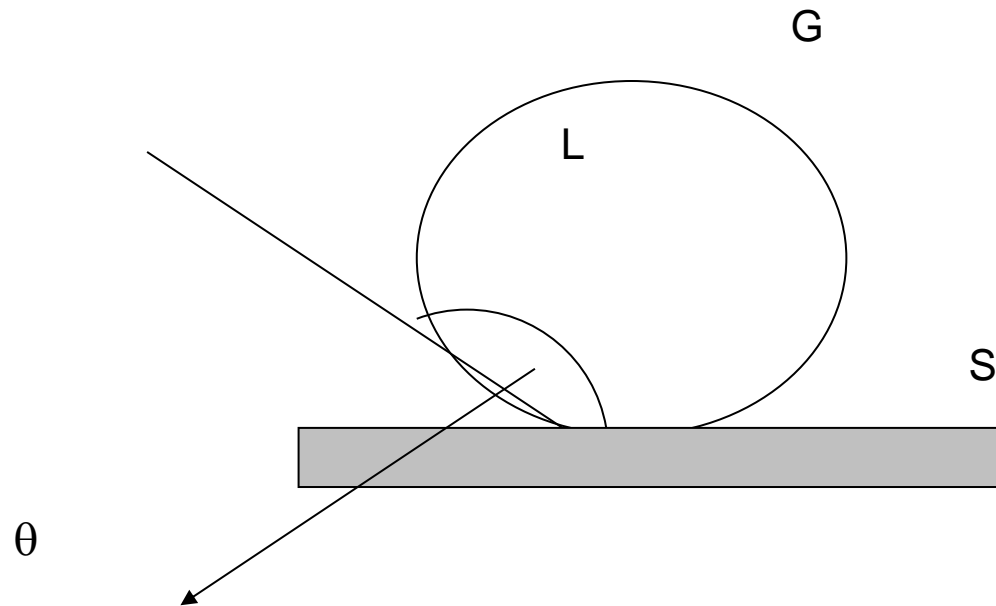


# Angolo di contatto

L'angolo di contatto solido-liquido, è l'angolo che si forma all'interfaccia solido-liquido-gas, tra una goccia di liquido, immersa in un'atmosfera gassosa e la superficie solida su cui è poggiata



Physical origin of surface tension: unfavourable state of matter at interface.

## Il valore dell'angolo di contatto tra una superficie e una goccia d'acqua, fornisce un'indicazione delle proprietà bagnanti della superficie

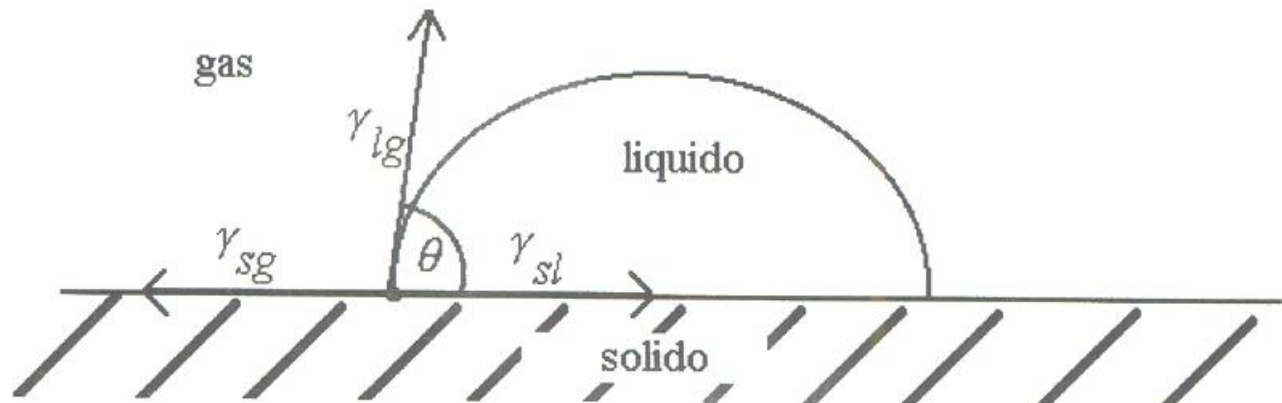
L'angolo  $\theta$  può assumere valori tra  $0^\circ$  e  $180^\circ$  ed è indice della bagnabilità del solido nei confronti di una determinata coppia liquido/gas

$\theta = 0^\circ \rightarrow$  completa bagnabilità della superficie

$\theta = 180^\circ \rightarrow$  non bagnabilità della superficie

$\theta \leq 90^\circ \rightarrow$  bagnabilità SUPERFICIE IDROFILA

$\theta > 90^\circ \rightarrow$  non bagnabilità SUPERFICIE IDROFOBICA



L'angolo di contatto  $\theta$  è ottenuto attraverso un bilanciamento di forze sulla linea di contatto solido-liquido-gas, ed è definito dall'equazione di **Young**:

$$\frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} = \cos \theta$$

$\gamma_{lg}$  = tensione superficiale all'interfaccia (tensione interfacciale) liquido/gas

$\gamma_{sg}$  = tensione superficiale all'interfaccia (tensione interfacciale) solido/gas

$\gamma_{sl}$  = tensione superficiale all'interfaccia (tensione interfacciale) solido/liquido

Condizione di equilibrio:  $\gamma_{ls} = \gamma_{sg} - \cos \theta \gamma_{lg}$

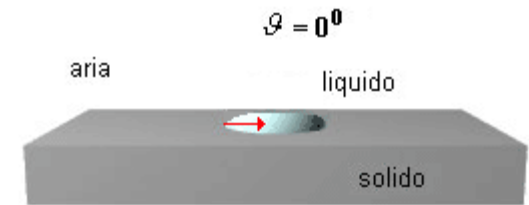
questo significa che quando una goccia di liquido è posta su una superficie solida, il suo perimetro si sposta, allargandosi o contraendosi, fino a quando l'angolo  $\theta$  assume il valore dato dall'equazione sopra riportata

In particolare, se correliamo la bagnabilità con la misura dell'angolo  $\theta$ , si possono esaminare facilmente alcuni casi possibili:

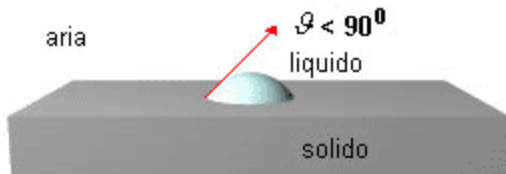
a) la bagnabilità è massima quando  $\theta = 0$  ( $\cos \theta = 1$ );

è dovuta ad una bassa tensione superficiale del liquido, ad una bassa tensione interfacciale e ad una grande tensione superficiale del solido. E' quello che si verifica, per es., quando l'olio si spande sul vetro.

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} - \gamma_{lg}$$
$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg}$$



La formazione di 2 interfacce solido-liquido e liquido-gas è favorita rispetto all'interfaccia solido-gas

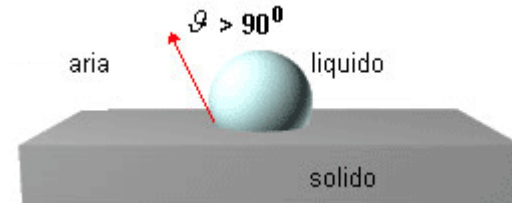


b) la bagnabilità è parziale quando  $\theta < 90^\circ$  ( $\cos \theta < 1$ ).  
Quando l'angolo  $\theta$  è minore di  $90^\circ$  la bagnabilità è parziale ed aumenta con il diminuire di  $\theta$ .

c) Per  $\theta = 90^\circ$  ( $\cos \theta = 0$ ) si presenta la situazione  $\gamma_{ls} = \gamma_{sg}$ ; le energie di interazione fra le fasi solido-liquido e solido-gas si eguagliano.

d) Si verifica se  $\gamma_{ls} > \gamma_{sg}$ .

la bagnabilità è scarsa quando  $\theta > 90^\circ$ ;



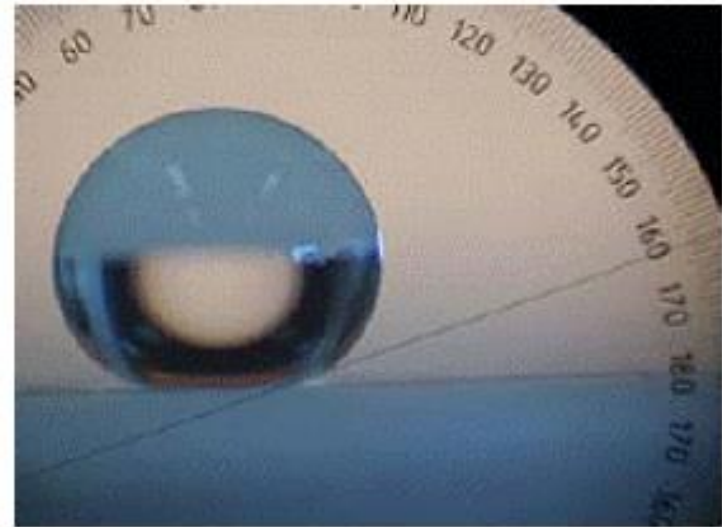
e) non si ha bagnabilità quando  $\theta = 180^\circ$  ( $\cos \theta = -1$ ). Un esempio si ha nel caso di mercurio su vetro: questa situazione è conseguente all'elevata tensione interfacciale mercurio-vetro, che in questo caso eguaglia la somma delle tensioni interfacciali vetro-aria e mercurio-aria.

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg}$$

# Misura dell'Angolo di contatto statico

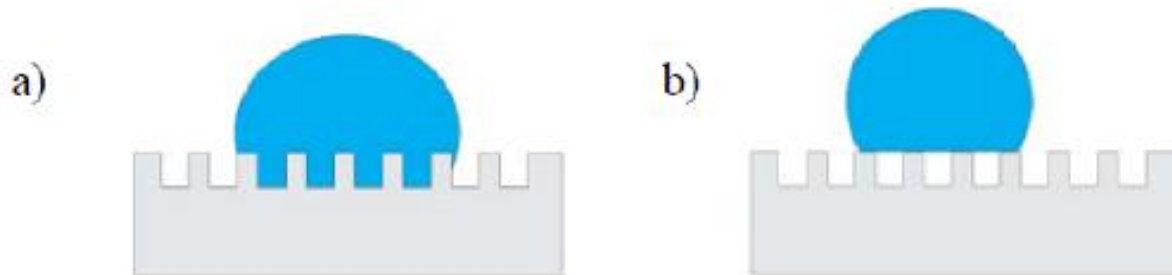
Quando si vuole determinare l'angolo di contatto statico si posiziona la goccia sulla superficie e il capillare esternamente ad essa (non si effettuano variazioni di volume)

Angolo di contatto viene misurato con un goniometro. Spesso si parla di un angolo di contatto apparente:  
Metodo della goccia sessile



**Dalla misura di  $\theta$  e conoscendo  $\gamma_{lg}$  e  $\gamma_{sg}$  si può ottenere  $\gamma_{ls}$**

In realtà poche superfici solide sono veramente piatte, perciò è necessario considerare il fattore di rugosità quando si valuta la bagnabilità. Il comportamento di una goccia d'acqua su una superficie scabra è mostrato schematicamente in Fig.



L'acqua può penetrare le asperità (a) oppure rimanere sospesa sopra di esse (b). Queste situazioni sono chiamate stato di Wenzel<sup>[4]</sup> (penetrazione) e stato di Cassie-Baxter<sup>[5]</sup>

↓  
**Regime del fachiro**

Due teorie possono aiutarci a descrivere e a visualizzare meglio il fenomeno nel caso di superfici reali, cioè ruvide, morfologicamente non omogenee: la prima è stata sviluppata da Wenzel, la seconda è attribuita a Cassie e Baxter.

Entrambe queste teorie rendono conto della non idealità delle superfici, affinando così l'equazione di Young che invece si applica a superfici solide perfettamente lisce e chimicamente omogenee.

In sintesi, la teoria di Wenzel assume che il componente liquido del sistema riempi gli interstizi che si trovano sulla superficie disomogenea del componente solido. Quindi, l'area reale del solido che viene bagnata sarà maggiore rispetto a quella di una goccia su una superficie ideale, perfettamente omogenea e liscia.

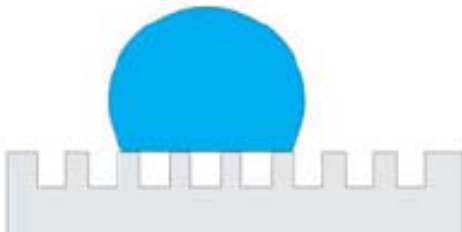
### **Modello di Wenzel: il liquido penetra nella rugosità della superficie**



si instaura una relazione lineare tra l'angolo di contatto apparente e il fattore di rugosità  $r$

La teoria di Cassie e Baxter assume invece che il liquido non riempi gli interstizi sulla superficie del solido; si determinano quindi due interfacce: una liquido-solido, più una liquido-gas tra il componente gassoso rimasto intrappolato tra le irregolarità della superficie.

### **Modello di Cassie-Baxter: il liquido galleggia sulle asperità**



l'aria intrappolata tra le asperità porta alla creazione di una superficie composita



# Fattori che influenzano l'angolo di contatto

**Superficie:** difficilmente una superficie è perfettamente liscia e omogenea (v. rugosità).

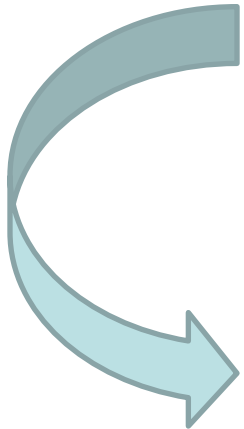
## Temperatura

Presenza di **impurità** sulla superficie dove viene effettuata la misura.

Caratteristiche chimiche del **liquido impiegato**.

**Evaporazione** della goccia (prove sul teflon).

**Assorbimento** della goccia.



### ***Ideal surfaces:***

- Solid surfaces should be homogeneous and smooth
- The liquid-solid interaction should not result in:
  - swelling
  - liquid penetration
  - liquid induced surface restructured or deformation

## Laboratorio

Film di PET, PP, PE LD, PTFE

Siringa da insulina (1 ml)

10-15 misure di angolo a dx e sin (se possibile) RIPRODUCIBILITA'

Calcolo dell'errore: deviazione standard

### VARIAZIONE DELLA MISURA NEL TEMPO

Prima misura dopo 3 secondi

Misura ogni 10-15 secondi della stessa goccia (grafico di angolo di contatto vs tempo)

H<sub>2</sub>O – Nuovo strumento

Esistono metodi diretti per calcolare la tensione superficiale di un liquido  $\gamma_{lg}$   
Per calcolare quella di un solido  $\gamma_{sg}$  si usano metodi indiretti,  
fra cui la misura dell'angolo di contatto

Si assume che l'energia interfacciale solido-liquido dipenda dalle interazioni tra dipoli o ponti idrogeno tra le due fasi e dalle interazioni deboli di tipo Van der Waals sempre tra le due fasi.

Quindi la tensione superficiale totale è la somma di due contributi  
uno dispersivo e uno polare

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

Considerando queste interazioni Fowkes propose un modello per ricavare la tensione interfacciale tra solido e liquido:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{\frac{1}{2}}$$

dove gli apici "d" e "p" indicano rispettivamente le componenti dispersive e polari delle energie superficiali.

Wu utilizza la media armonica invece di quella geometrica delle componenti polari e dispersive delle due fasi per trovare la tensione interfacciale solido-liquido.

L'equazione di Wu è quindi utilizzata per determinare la tensione interfacciale all'interfaccia solido-liquido, che si compone della sommatoria delle tensioni superficiali liquido-vapore  $\gamma_{LV}$  e solido-vapore  $\gamma_{SV}$  cui viene sottratto il doppio della media armonica delle componenti polari e dispersive delle tensioni solido-vapore  $\gamma_{pSV}$   $\gamma_{dSV}$  e liquido-vapore  $\gamma_{pLV}$   $\gamma_{dLV}$ .

Tale equazione è stata modificata adottando l'ipotesi di Fowkes che esprime l'additività delle componenti dovute alle interazioni intermolecolari tra le molecole del liquido e del solido, separando quindi le componenti dovute alle forze di interazione di London  $\gamma_d$  e quelle dovute alla presenza di dipoli permanenti  $\gamma_p$  nelle molecole.

Considerando un liquido di cui è nota la tensione liquido-vapore  $\gamma_{LV}$  nelle sue componenti polare  $\gamma_{pLV}$  e dispersiva  $\gamma_{dLV}$  e avendo misurato l'angolo di contatto che forma una sua goccia con la superficie considerata, si ottiene infine la seguente equazione in due incognite rispettivamente le componenti polare e dispersiva della tensione superficiale della superficie considerata:

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} - \cos \theta \gamma_{lg}$$

$$\Gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) = \frac{4 \cdot \Gamma_{SV}^d \cdot \Gamma_{LV}^d}{\Gamma_{SV}^d + \Gamma_{LV}^d} + \frac{4 \cdot \Gamma_{SV}^p \cdot \Gamma_{LV}^p}{\Gamma_{SV}^p + \Gamma_{LV}^p}$$

In cui  $\theta$  è l'angolo tra la goccia e la superficie. Effettuando misure di angolo di contatto con due liquidi con tensione liquido-vapore nota, è possibile quindi determinare la tensione superficiale solido-vapore cercata.

Si utilizzano come liquidi l'acqua (H2O) e il diiodometano (CH2I2).

	acqua W	diiodometano DIM
Tensione superficiale [mN/m]	72,8	52.1
Componente polare [mN/m]	51	1.3
Componente dispersa [mN/m]	21,8	50,8

Wu

Wu accepted to idea of Owen and Wendt to divide the SFE into polar and dispersive components. Instead of using the geometric mean, he used a harmonic one:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 4 \left[ \frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{(\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d)} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{(\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p)} \right]$$

And if combined with Young equation, the Wu equation can be written as

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sg} - \cos \theta \gamma_{lg}$$

$$\left[ \frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{(\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d)} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{(\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p)} \right] = 0.25 \gamma_{lv} (1 + \cos \theta_Y)$$

As in the OWRK method, the Wu method requires the use of at least two liquids, one mainly polar and one dispersive. Water and diiodomethane are again often used. From a theoretical point of view, the geometric mean is more accurate than the harmonic one.

$$\Gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) = \frac{4 \cdot \Gamma_{SV}^d \cdot \Gamma_{LV}^d}{\Gamma_{SV}^d + \Gamma_{LV}^d} + \frac{4 \cdot \Gamma_{SV}^p \cdot \Gamma_{LV}^p}{\Gamma_{SV}^p + \Gamma_{LV}^p}$$