

ÂNGULO DE MOLHAMENTO EM SUPERFÍCIES DE VIDROS

Ervin Carlos Ziemath e Edgar Dutra Zanotto, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 13560 - São Carlos (SP)

Medidas de ângulo de molhamento de líquidos fornecem informações qualitativas sobre as características de superfícies. Neste trabalho são apresentadas medidas de ângulo de molhamento, ou ângulo de contato, θ_c , em superfícies de vidros pelo método da gota, e são discutidas algumas propriedades destas superfícies com base na relação entre variações da curvatura do contorno da tripla interface sólido-líquido-gás e as tensões interfaciais.

Na Figura 1 está representada uma gota de um líquido depositada sobre uma superfície e as tensões interfaciais sólido-vapor, γ_{sv} , sólido-líquido, γ_{sl} , e líquido-

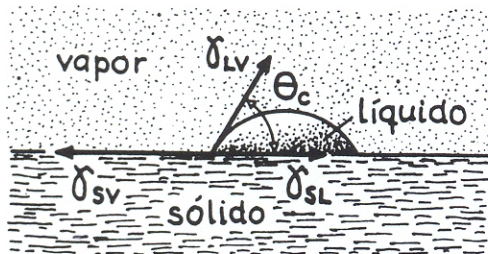


FIGURA 1. Uma gota de um líquido depositada sobre a superfície de um sólido, e a representação das tensões interfaciais γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} , e do ângulo de contato, θ_c .

vapor, γ_{lv} . No equilíbrio, a relação entre estas tensões e θ_c é dada pela equação de Young [1]:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta_c \quad (1)$$

ou

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta_c \quad (2)$$

Segundo estas equações, e considerando γ_{lv} uma constante, o aumento de γ_{sv} em relação a γ_{sl} faz diminuir θ_c , e a tendência do líquido é molhar uma área maior da superfície. Neste caso, a superfície é dita hidrófila. Caso ocorra o oposto, a superfície é dita hidrofóbica, que é, por exemplo, a situação do vidro em relação ao mercúrio metálico.

Estudos foram feitos em amostras de lâminas de vidro para microscópio com diferentes tratamentos dados às superfícies, e em amostras de vidro de cordierita,

$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (GM30870, da Schott Glaswerke), com cristais na superfície. As medidas de θ_c foram realizadas com auxílio de um microscópio ótico (JENAPOL, Carl Zeiss/Jena). As amostras foram fixadas no interior de uma cubeta cilíndrica de vidro, mostrada na Figura 2, e uma gota de água deionizada, com volume inferior a $0,1 \mu\text{l}$, foi depositada nas superfícies das amostras com auxílio de uma seringa de 1 cc, ou 1 ml. Para medidas de θ_c , as superfícies das amostras são posicionadas verticalmente. Devido à pequena massa da gota, os efeitos gravitacionais podem ser desprezados, pois as forças de adesão na interface vidro-líquido são suficientemente grandes para evitar que a gota escorra pela superfície.

No microscópio, as medidas de θ_c foram feitas com duas técnicas distintas: (1) com um goniômetro acoplado à platina e uma ocular com fios cruzados e (2) a partir de micrografias. Das micrografias, θ_c foi determinado por 3 métodos: (1) medidas do diâmetro e da altura da calota esférica formada pela gota; (2) determinação geométrica do raio da calota esférica; e (3) traçado da reta tangente à gota na tripla interface e medida do ângulo entre esta reta e a superfície da amostra com um transferidor.

Na Figura 3 são mostradas micrografias de uma gota de água depositada sobre a superfície polida até grau ótico de uma amostra de lâmina de vidro para microscópio. Para esta superfície mediu-se $\theta_{c_p} = (64 \pm 4)^\circ$, sendo $\cos \theta_{c_p} = 0,47$, e para a superfície original deste vidro foi medido $\theta_{c_0} = (32 \pm 3)^\circ$, sendo $\cos \theta_{c_0} = 0,85$. A tensão superficial da água, a 22°C , é $\gamma_{LV} = 72,6$ dinas/cm [1]. Então, a partir da equação (2), onde o valor do segundo membro se torna conhecido, é possível fazer-se uma análise do comportamen-

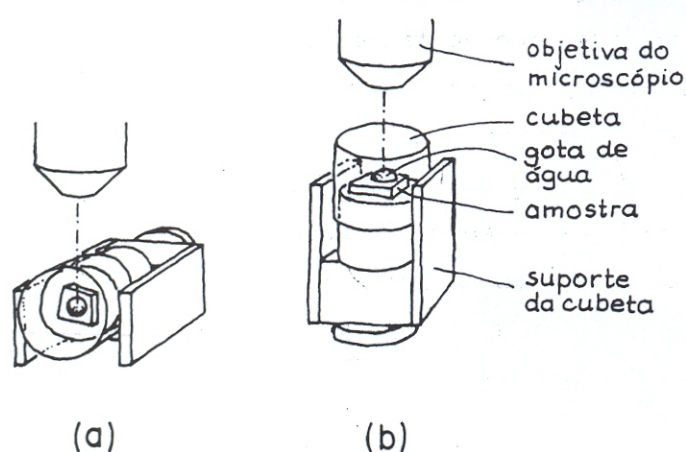


FIGURA 2. Cubeta empregada para manter as amostras numa atmosfera saturada de vapor de água para evitar a evaporação excessiva da gota, durante as medidas de θ_c . Superfície da amostra posicionada (a) na vertical para observação do perfil da gota e medidas de θ_c , e (b) na horizontal para observar o contorno da tripla interface.

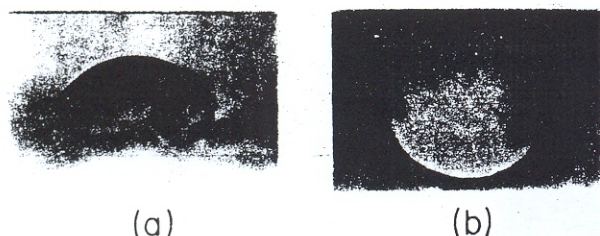


FIGURA 3. Micrografias óticas de uma gota depositada na superfície de uma lâmina de vidro de microscópio, polida com grau ótico: (a) vista de perfil, (b) vista de cima. Magnificação: 26 X.

to de γ_{SV} e γ_{SL} para ambas superfícies. Para a superfície polida, $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ é menor que para a superfície original, o que indica ter ocorrido uma diminuição de γ_{SV} e um aumento de γ_{SL} em relação à superfície original. Portanto, a energia superficial do vidro foi consideravelmente afetada pelo polimento, um processo físico-químico que provoca alterações na estrutura e na composição de superfícies [2-4].

As micrografias da Figura 4 são de gotas depositadas sobre superfícies de amostras de condierita. Para superfícies polidas com grau ótico mediu-se $\theta_c = (33 \pm 2)^\circ$, e para a superfície parcialmente cristalizada de uma amostra, tratada termicamente em 930°C por 15 minutos, após polimento, mediu-se $\theta_c = (35 \pm 3)^\circ$. Dentro do erro experimental, estes valores de θ_c são iguais, apesar das condições das superfícies serem muito diferentes. Para a amostra com a superfície parcialmente cristalizada, constatou-se que gotículas de água se condensam sobre os cristais, molhando-os totalmente, o que permite concluir que a energia superficial destes cristais é maior que da fase amorfa, ou seja, os cristais são mais hidrófilos que o vidro. Observou-se também que, removendo-se a cubeta de modo a permitir a evaporação da gota e, com isto, a retração do contorno da tripla interface, este último tende a ficar mais convexo sobre os cristais, ou seja, sua curvatura aumenta. Isto confirma que a tensão interfacial cristal-liquido é maior que a tensão interfacial vidro-liquido na mesma amostra.

As medidas de θ_c apresentadas neste trabalho são valores macroscópicos médios pois heterogeneidades superficiais alteram os valores de θ_c ao longo do contorno da tripla interface. Sob este aspecto, rugosidades em superfícies também são heterogeneidades, onde a tripla interface apresenta comportamento peculiar, como mostrado por Oliver e Mason [5].

Portanto, mostrou-se que medidas de ângulo de contato, e observações de alterações da curvatura do contorno da tripla interface de uma gota de água sobre uma superfície de vidro, permitem obter algumas conclusões sobre as características desta

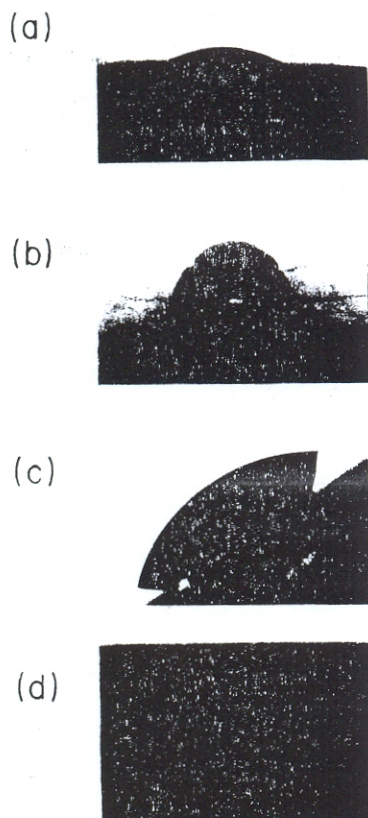


FIGURA 4. Gotas depositadas sobre superficies de amostras de cordierita. As micrografias (a) e (b) foram obtidas para uma mesma gota depositada sobre a superficie de uma amostra polida: (a) vista de perfil com luz transmitida, onde se mediu $\theta_c = (33 \pm 2)^\circ$; (b) vista de cima com luz refletida, mostrando as irregularidades ao longo do contorno da tripla interface. As micrografias (c) e (d) foram obtidas para gotas diferentes depositadas sobre a superficie de uma mesma amostra tratada termicamente em 930°C por 15 min, após polimento: (c) vista de perfil com luz transmitida, mediu-se $\theta_c = (36 \pm 4)^\circ$; (d) vista de cima com luz refletida polarizada para visualização dos cristais superficiais, sobre os quais condensaram gotículas de água, e que mostra as irregularidades do contorno da tripla interface de uma parte da gota. Magnificação: 26 X.

superfície. Pode-se mencionar que: (1) a tensão interfacial sólido-líquido, γ_{SL} , de uma superfície polida mecanicamente de uma lâmina de vidro para microscópio é maior que de uma superfície original, polida a fogo, do mesmo vidro. (2) variações da curvatura do contorno da tripla interface estão intimamente relacionadas com variações das tensões interfaciais sólido-vapor, γ_{SV} , e sólido-líquido, γ_{SL} , devido a heterogeneidades superficiais.

Agradecimentos. Os autores agradecem ao CNPq/RHAE (Proc. nº 36.0092/90.0), ao CNPq/PADCT (Proc. nº 620058/91-9) e ao CNPq (Proc. nº 301549/85-0 NV) pelo suporte financeiro.

Referências

- [1] Adamson, A. W. - "Physical Chemistry of Surfaces", 3rd ed., John Wiley & Sons, New

- York, 1976.
- [2] Holland, L. - "The Properties of Glass Surfaces", John Wiley & Sons, New York, 1964.
- [3] Izumitani, T. - Polishing, lapping, and diamond grinding of optical glasses. - Em: "Treatise on Material Science and Technology", vol. 17; M. Tomozawa e R. H. Doremus (editores), Academic Press, New York, 1979, p. 115-172.
- [4] Dunken, H. - Surface chemistry of optical glasses. - *J. Non-Cryst. Solids* 129, 64-75 (1991).
- [5] Olivier, J. F. e Mason, S. G. - Microspreading studies of rough surfaces by scanning electron microscopy. - *J. Colloid. Interf. Sci.* 60 (3), 480-487 (1977).

ERRATA

página	linha	onde se lê	leia-se
45	18	$\theta_{cP} = (64 \pm 4)^\circ$	$\theta_{cP} = (32 \pm 3)^\circ$
45	18	$\cos \theta_{cP} = 0,47$	$\cos \theta_{cP} = 0,85$
45	19	$\theta_{cD} = (32 \pm 3)^\circ$	$\theta_{cP} = (64 \pm 4)^\circ$
45	19	$\cos \theta_{cP} = 0,85$	$\cos \theta_{cP} = 0,47$
46	FIG. 3	superfície de uma	superfície original de uma
46	FIG. 3	microscópio, polida com	microscópio: (a)
		grau ótico: (a)	
46	1	$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ é menor que	$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ é maior que
47	FIG. 4	$\theta_c = (36 \pm 4)^\circ$	$\theta_c = (35 \pm 4)^\circ$
47	1	sólido-liquido, γ_{SL}	sólido-vapor, γ_{SV}