

# **CARATTERIZZAZIONE DELLE SUPERFICI SOLIDE MEDIANTE LA MISURA DELL'ANGOLO DI CONTATTO**

RELATORE: DR . GIORDANO BRUNO GOLFETTO

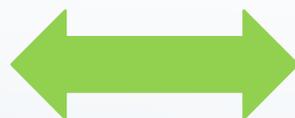
EN.CO SRL



# IL CONCETTO DI ANGOLO DI CONTATTO DERIVA DALL'OSSERVAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI BAGNABILITÀ DELLE SUPERFICI SOLIDE DA PARTE DEI LIQUIDI



Figura 1



Bagnabilità totale – Liquido si sparge completamente

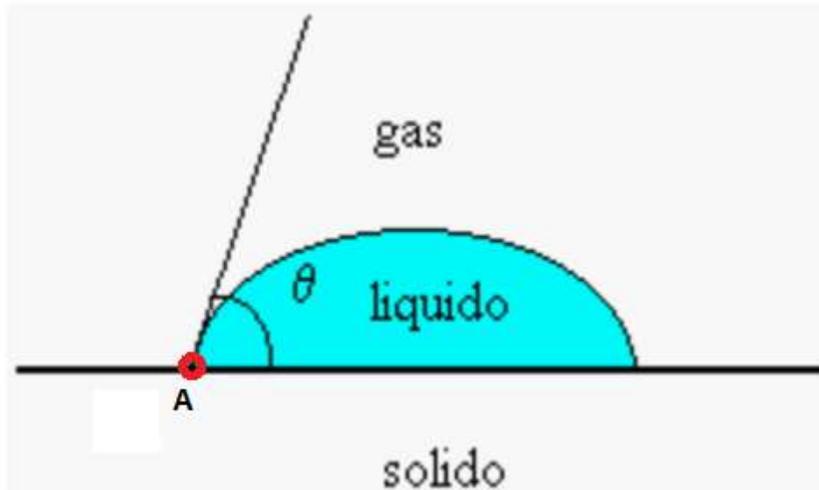


Figura 2



Bagnabilità parziale - Liquido si sparge parzialmente

# DEFINIZIONE EMPIRICA ANGOLO DI CONTATTO



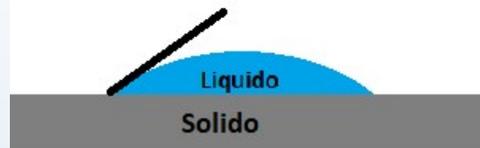
## Angolo di contatto

L'angolo interno compreso tra la tangente al contorno del liquido e la superficie solida bagnata nel punto di contatto A ( Punto triplo di coesistenza delle tre fasi gas-liquido-solido)

# ANGOLO DI CONTATTO: PARAMETRO DI BAGNABILITÀ



$\theta = 0^\circ$  BAGNABILITÀ TOTALE



$0^\circ < \theta < 90^\circ$  BUONA BAGNABILITÀ



$90^\circ < \theta < 180^\circ$  SCARSA BAGNABILITÀ



$\theta = 180^\circ$  BAGNABILITÀ NULLA

# ANGOLO DI CONTATTO: PARAMETRO QUANTITATIVO DI BAGNABILITÀ

PARAMETRO FENOMENOLOGICO DI COMPARAZIONE

Solo questo?

NO,

in realtà è un punto di partenza per conoscere altro sulla superficie di un solido

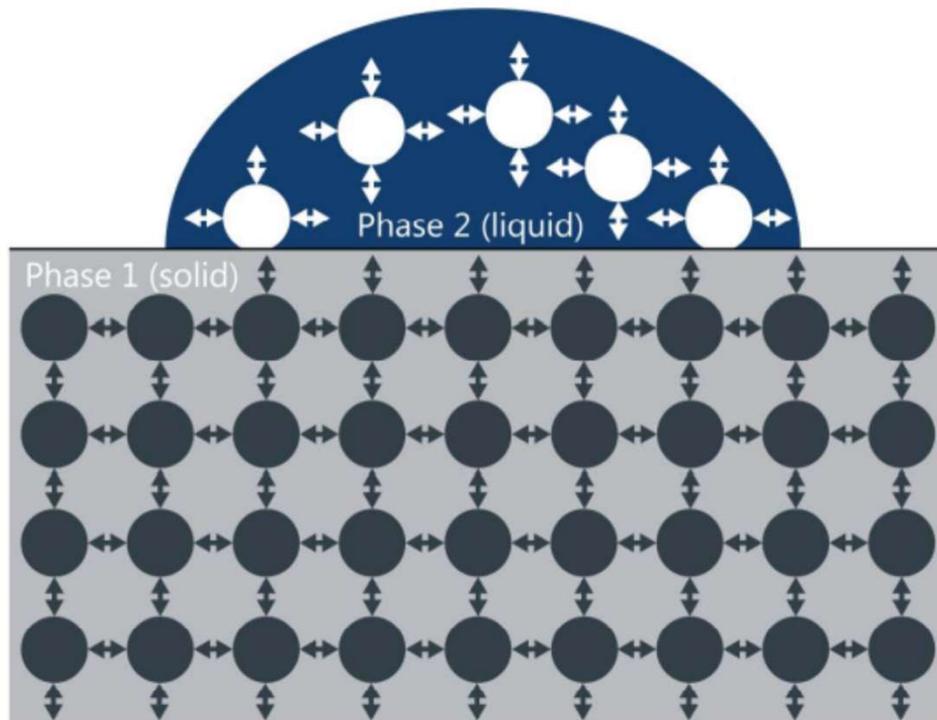
# Principi di interazione superficiale

**FORZE DI COESIONE** Le forze che tengono unite le molecole di una stessa sostanza

**FORZE DI ADESIONE** Le forze che tengono unite le molecole di sostanze diverse

**Si oppongono entrambe alle forze esterne che tendono a separare le molecole**

# Principi di interazione superficiale



## Forze di Coesione:

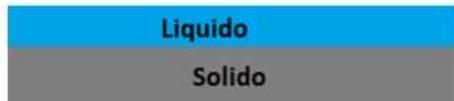
- **LIQUIDO- LIQUIDO (Phase 2)**
- **SOLIDO-SOLIDO (Phase 1)**

## Forze di ADESIONE:

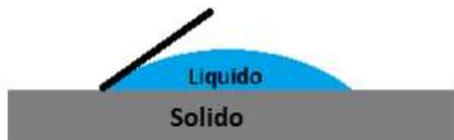
- **Solido- liquido ( Interfaccia Phase 1 – Phase2)**

# Il liquido bagna il solido

Forze di adesione  $>$  Forze di coesione del liquido



Angolo di contatto	Bagnabilità	Adesione	Coesione
$\theta = 0^\circ$	perfetta	(molto) forte	(molto) debole



Angolo di contatto	Bagnabilità	Adesione	Coesione
$0 < \theta < 90^\circ$	alta	forte/debole	forte/debole

# Il liquido non bagna il solido:

Forze di adesione  $<$  Forze di coesione del liquido

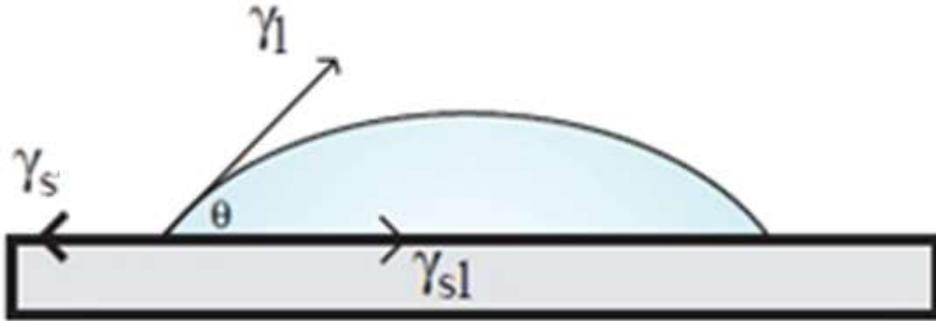


Angolo di contatto	Bagnabilità	Adesione	Coesione
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	bassa	debole	forte



Angolo di contatto	Bagnabilità	Adesione	Coesione
$\theta = 180^\circ$	nessuna	(molto) debole	(molto) forte

## DEFINIZIONE OPERATIVA – « SCIENTIFICA » DI ANGOLO DI CONTATTO



Equazione di Young

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$$

$\gamma_L$  = energia libera/tensione superficiale liquido

$\gamma_S$  = energia libera superficiale del solido

$\gamma_{SL}$  = energia libera interfacciale solido liquido

**Angolo di contatto come espressione del bilanciamento delle energie libere superficiali**

L'EQUAZIONE DI YOUNG CI DICE QUINDI CHE

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$$

UN LIQUIDO RIESCE A SPANDERSI SULLA SUPERFICIE DI UN SOLIDO SE LA SUA TENSIONE SUPERFICIALE E' UGUALE O INFERIORE A QUELLA DEL SOLIDO

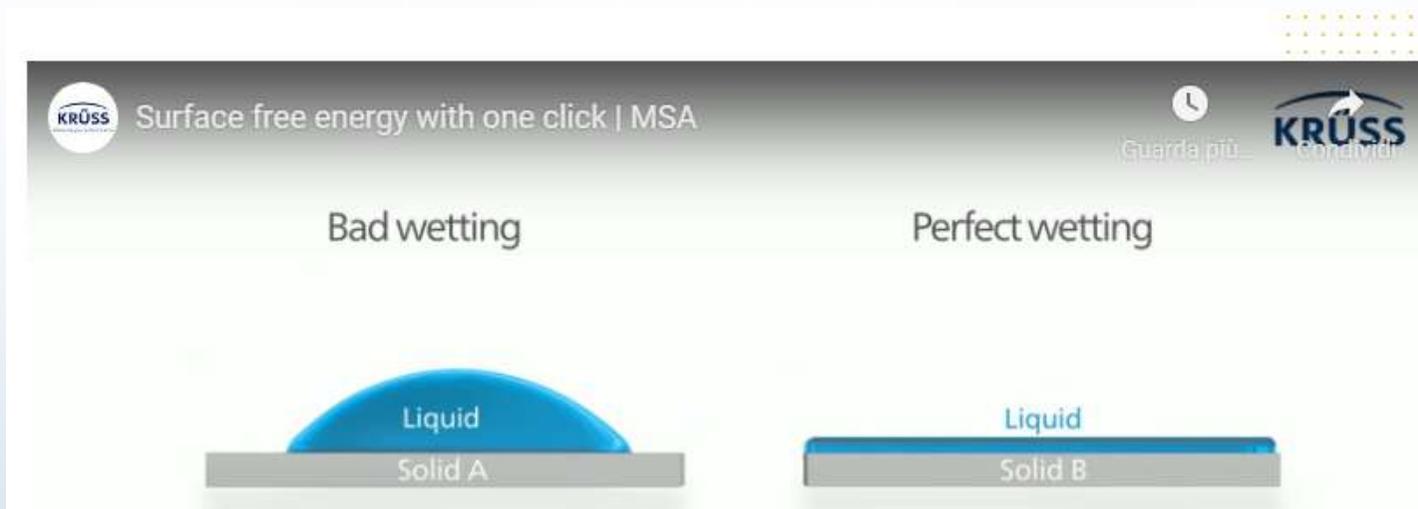
QUINDI

PER STIMARE/DETERMINARE L'ENERGIA LIBERA SUPERFICIALE DI UN SOLIDO SEMBREREBBE ESSERE SUFFICIENTE TROVARE UN LIQUIDO DI TENSIONE SUPERFICIALE NOTA CON ANGOLO DI CONTATTO PARI A 0° SULLA SUPERFICIE DEL SOLIDO IN ESAME

**NON è sempre vero**

**Non sempre un liquido bagna una superficie completamente se ha lo stesso valore di energia libera superficiale del solido.**

Non sempre un liquido bagna una superficie se la sua tensione superficiale è uguale all'energia libera superficiale del solido.



$$\gamma_{SA} = \gamma_{SB} = \gamma_L$$

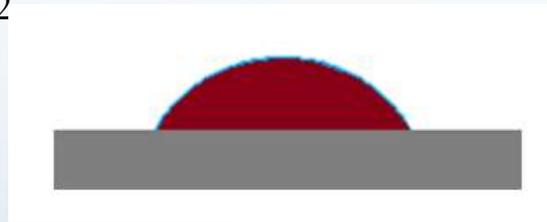
MA

$$\theta_{solidoA} > 0^\circ$$

$$\theta_{solidoB} = 0^\circ$$

# ESEMPIO ANGOLI DI CONTATTO DI ACQUA E DI IODOMETANO SU VETRO

$$\theta_{H_2O} < \theta_{I_2CH_2}$$



$$\text{MA } \gamma_{H_2O} > \gamma_{I_2CH_2O}$$

??????

# Forze di interazioni molecolare

Le forze di interazione molecolari sono distinte in due tipi:

## **FORZE DI TIPO DISPERSO**

Interazioni di Van der Waals – London  
(Legami covalenti)

## **FORZE DI TIPO POLARE**

Interazioni dipolo – dipolo, Legami idrogeno – Ponti idrogeno

# Principi di interazione superficiale

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

ENERGIE LIBERE DEI SOLIDI E DEI LIQUIDI COME SOMME DI DUE COMPONENTI

Componente dispersa  $\gamma^d$

Componente polare  $\gamma^p$

# Principi di interazione superficiale

ENERGIA LIBERA INTERFACCIALE SOLIDO-LIQUIDO COME UNA  
FUNZIONE DELLE COMPONENTI POLARI E DISPERSE DELLE TENSIONI  
SUPERFICIALI DEL SOLIDO E DEL LIQUIDO

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_l^d, \gamma_l^p, \gamma_s^d, \gamma_s^p)$$

# Principi di interazione superficiale

Tensione interfacciale tra due fasi liquido/solido

(OWENS-WENDT-RABEL-KAELBE 1969)

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \cdot \left( \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p} \right)$$

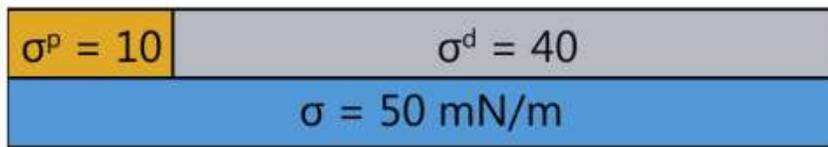
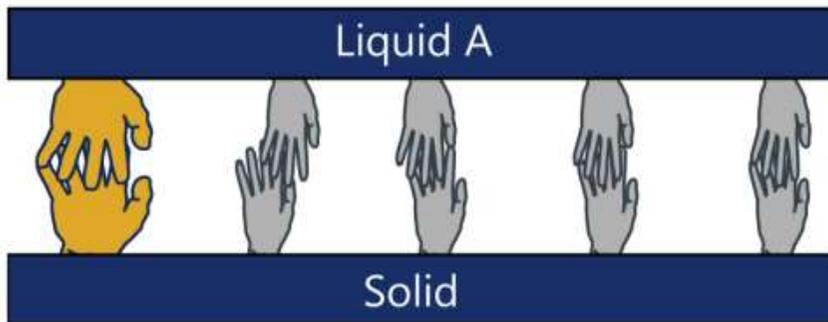
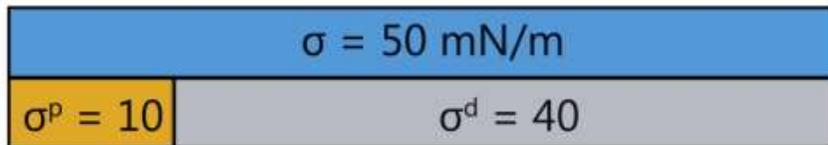
Equazione della media geometrica

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \cdot \frac{\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - 4 \cdot \frac{\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p}$$

(WU 1971)  
Equazione della media armonica

**All'interfaccia interagiscono tra loro solo le componenti di tensione superficiale di natura uguale delle due fasi: polare con polare e dispersa con dispersa**

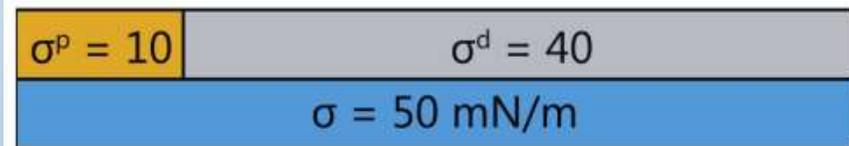
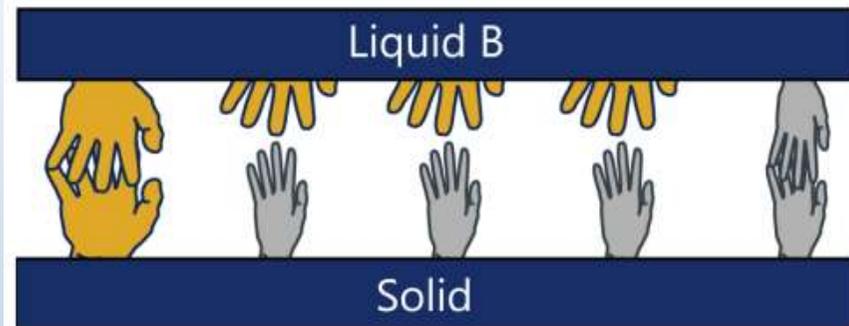
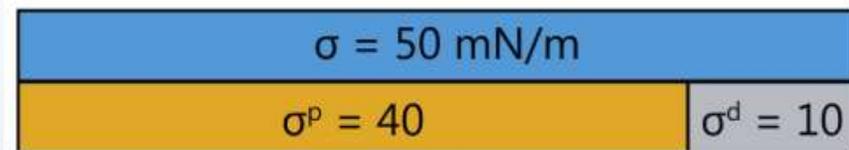
# COMPLETA AFFINITÀ TENSIOMETRICA



$$\theta = 0^\circ$$

$$\gamma_{sl} = 0$$

# NON COMPLETA AFFINITÀ TENSIOMETRICA



$$\theta > 0^\circ$$

$$\gamma_{sl} \neq 0$$

## **CONCLUSIONI:**

LA MISURA DELL'ANGOLO DI CONTATTO È UNA TECNICA DI TIPO MACROSCOPICO CHE PERMETTE DI CARATTERIZZARE UNA SUPERFICIE SOLIDA DETERMINANDONE L'ENERGIA LIBERA SUPERFICIALE NELLE SUE COMPONENTI POLARI E DISPERSE.

## CONCLUSIONI:

- PER LA DETERMINAZIONE DELLE TENSIONI SUPERFICIALI DEI SOLIDI si misurano gli angoli di contatto di almeno n°2 liquidi di cui siano note le tensioni superficiali nelle componenti disperse e polari
- I liquidi più usati sono acqua e diiodometano, non solo per i loro valori di tensioni superficiali abbastanza elevati, ma anche per la diversità delle forze di coesione in gioco

Liquido	$\gamma$ (mN/m)	$\gamma$ Disp (mN/m)	$\gamma$ pol (mN/m)
H2O	72,8	21,8	51

Liquido	$\gamma$ (mN/m)	$\gamma$ Disp (mN/m)	$\gamma$ pol (mN/m)
I2CH2	50,8	48,5	2,3

## CAMPI DI APPLICAZIONE:

- Ottimizzazione dei processi di adesione-incollaggio
- Ottimizzazione/ verifica dei processi di pulizia
- Ottimizzazione di coating e dei processi di modifica delle proprietà di superficie e attivazioni delle superfici
- Miglioramento delle proprietà idrofiliche, idrofobiche, oleofiliche e oleofobiche delle superfici
- Ottimizzazione dei trattamenti anticorrosivi
- Ricerca e Sviluppo di nuove superfici
- Controllo di Qualità

## Come è fatto un misuratore di angolo di contatto



Sistema di dosaggio liquidi singolo o multiplo gestito da software

Telecamera ad alta risoluzione e alta velocità  
Acquisizione di immagini e realizzazione filmati per l'analisi dei processi dinamici



Portacampioni con assi x,y z manuali o automatici gestiti da software

Luce Led Monocromatica



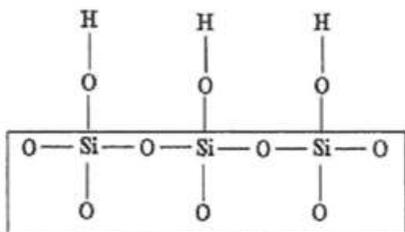
## Come è fatto un misuratore di angolo di contatto



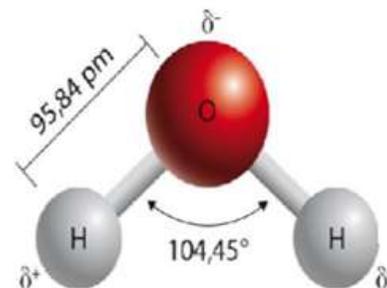
Il software misura gli angoli di contatto e calcola le componenti polari e disperse dell'energia libera superficiale del solido

# Esempio di applicazione - Processo di silanizzazione del vetro

SI-O-H silanoli di superficie:  
elevata presenza di legami polari



Polarità Molecola dell'acqua  
Gruppi ossidrilici O-H - Legami polari



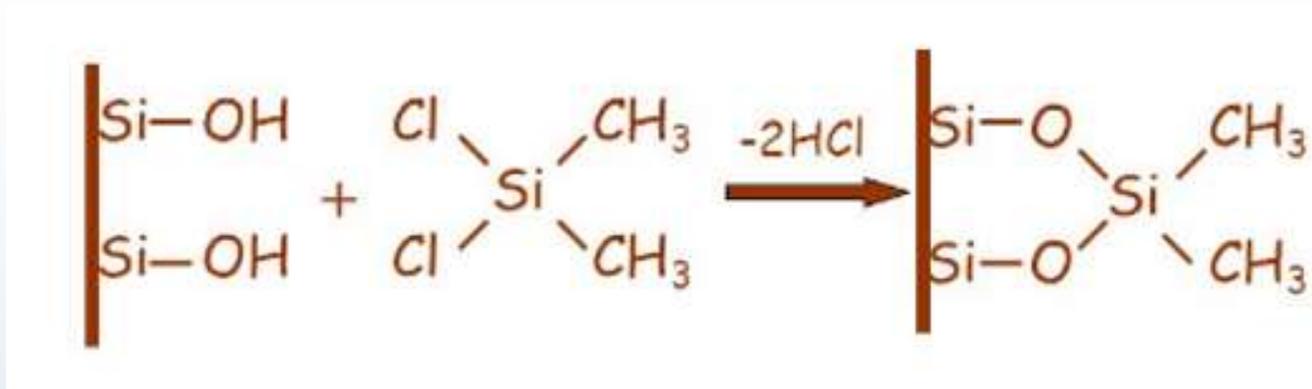
$$\theta_{H_2O} \approx 10^\circ$$



$$\theta_{I_2CH_2} = 60^\circ$$

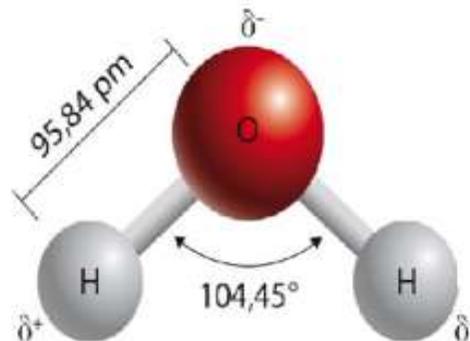
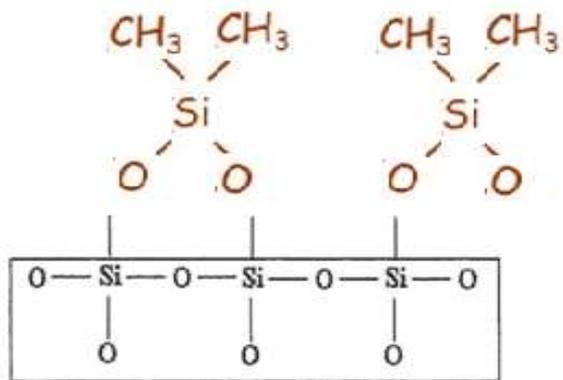


## Esempio di applicazione - Processo di silanizzazione del vetro



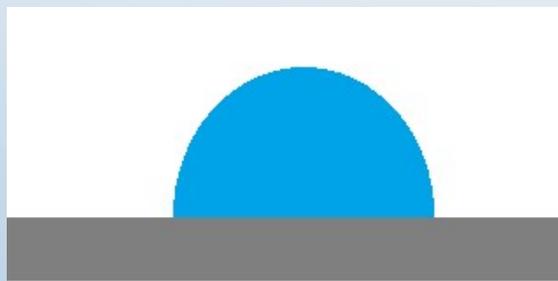
Realizzando un coating con il dimetilclorosilano i gruppi ossidrilici OH ad elevata polarità sono sostituiti da gruppi dimetilici CH<sub>3</sub> che costituiscono legami di tipo disperso

# Esempio di applicazione - Processo di silanizzazione del vetro



Gruppi dimetilici CH<sub>3</sub> sulla superficie - legami dispersi

$$\theta_{H_2O} \approx 90^\circ$$



$$\theta_{I_2CH_2} = 60^\circ$$



# Esempio di applicazione - Processo di silanizzazione del vetro

## Prima

Sostanza	$\gamma$ (mN/m)	$\gamma$ Disp (mN/m)	$\gamma$ pol (mN/m)
Vetro tal quale	66,4	17,3	49,1

## Dopo

Solido	$\gamma$ (mN/m)	$\gamma$ Disp (mN/m)	$\gamma$ pol (mN/m)
Vetro Silanizzato	25,7	22,6	3,1

La misura dell'angolo di contatto permette di determinare l'energia libera superficiale complessiva del vetro prima e dopo il trattamento, con la determinazione anche delle componenti polari e dispersi.

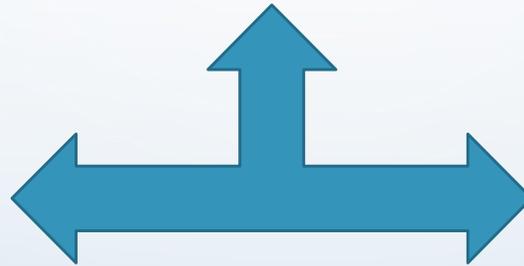
In particolare la tecnica si rivela in grado di quantificare la variazione della componente polare della superficie

# Esempio di applicazione – Superfici Autopulenti

2 approcci efficaci  
agli antipodi

**Superfici  
superidrofobiche**

Effetto Loto



**Superfici  
superidrofiliche**

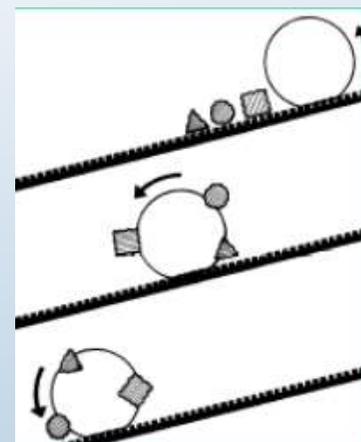
Superfici ceramiche  
trattate con ossido di  
titanio

# Effetto loto - superfici autopulenti - superidrofobicità

Le foglie di loto rimangono molto pulite e sono molto idrofobiche

LA MICRORUVIDITÀ A LIVELLO NANOMETRICO DELLA FOGLIA NON CONSENTE ALLE PARTICELLE SOLIDE DI DEPOSITARSI NELLE PARTI PIÙ INTERNE DELLE SUPERFICI, MENTRE CONSENTONO ALLA GOCCIA DI H<sub>2</sub>O DI SCIVOLARE VIA VELOCEMENTE E DI PORTARSI CON SE LE SOSTANZE DEPOSITATE SULLA SUPERFICIE

**Lo sporco quindi rimane in superficie e la goccia d'acqua rotolando funge da detergente**



# Effetto loto - superfici autopulenti - superidrofobicità

Mediante tecniche di trattamento e di modifica della struttura della superficie si cerca di:

- Riprodurre le medesime condizioni di ruvidità e morfologia della foglia di loto
- Depositare, impiantare materiali idrofobici mediante particolari processi di coating

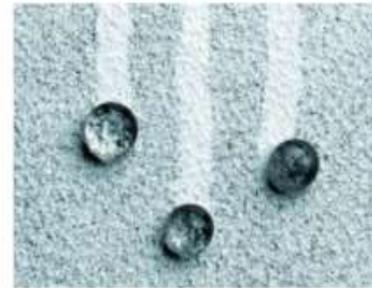
**La misura dell'energia libera superficiale del solido trattato ci permette di quantificare le componenti disperse e polari e verificare l'efficacia del trattamento**

$$\theta \rightarrow 180^\circ$$
$$\gamma_s^p \rightarrow 0$$

**Trattamento  
idrofobico  
più efficace**



VERNICE PER ESTERNI



VETRO ANTI GOCCIA

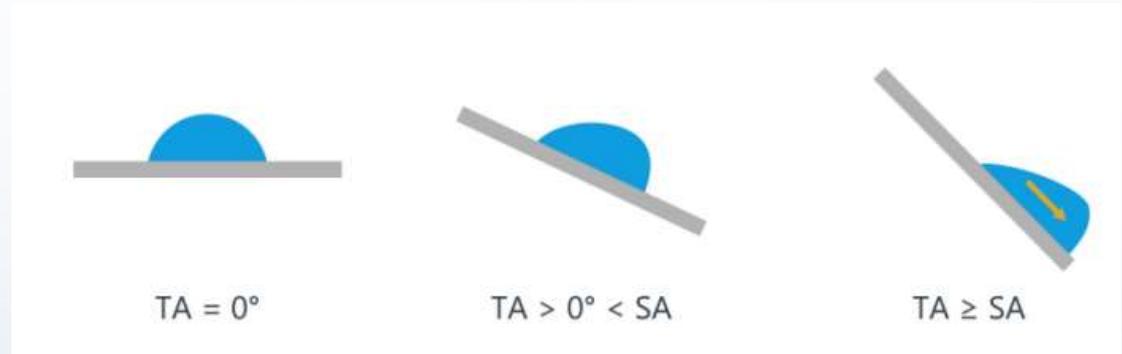


# Effetto loto - superfici autopulenti - superidrofobicità

Tilting table – Angolo di scivolamento «rolling off angle»



Sistema di tilting  
automatico gestito  
da software



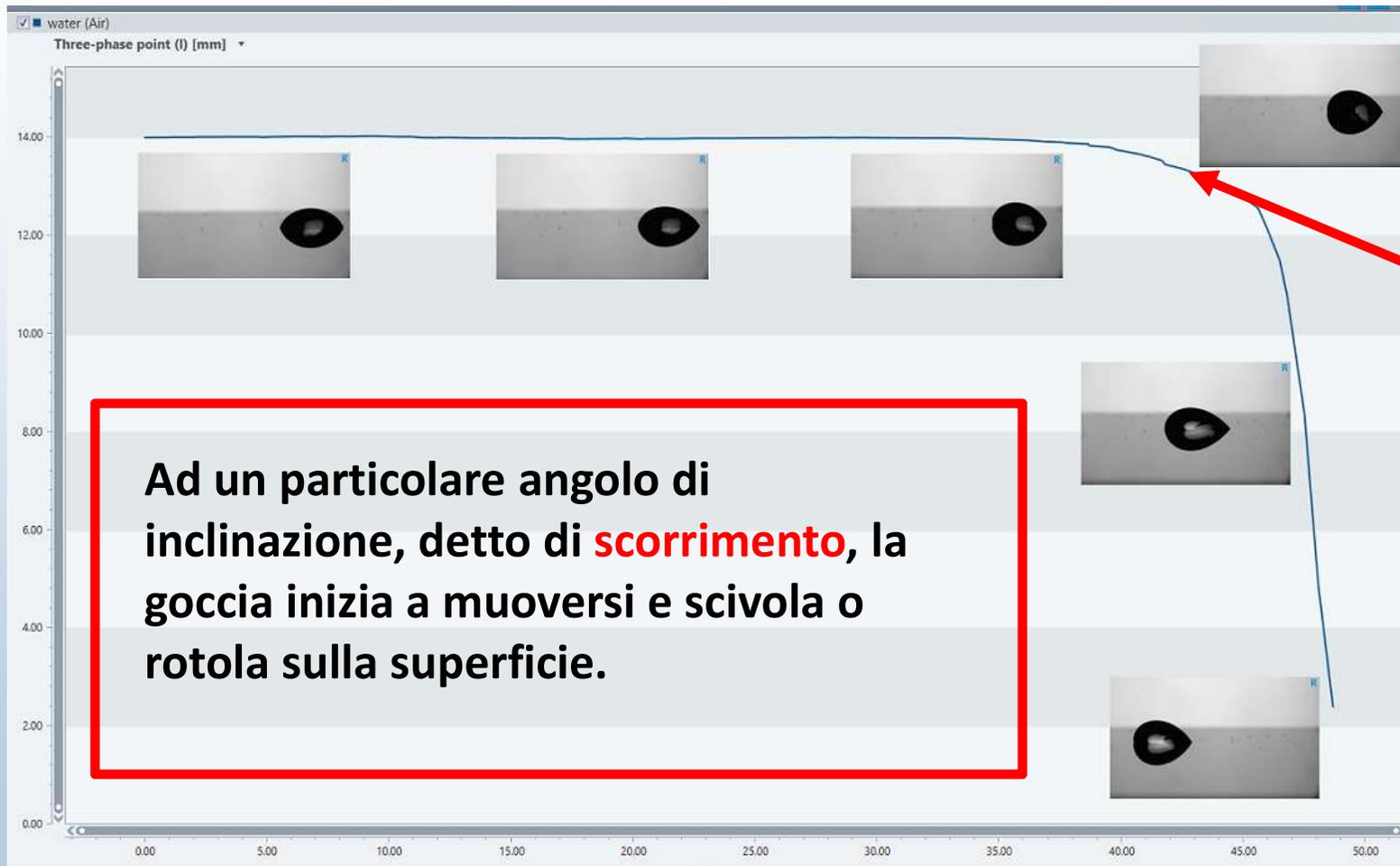
La goccia è depositata sul campione posto orizzontalmente.

Il tavolo portacampione viene quindi inclinato lentamente.

All'inizio la goccia non si muove, ma si deforma, in misura variabile a seconda della sua densità, volume e tensione superficiale.

# Effetto loto - superfici autopulenti - superidrofobicità

Tilting table – Angolo di scivolamento «Roll off angle»

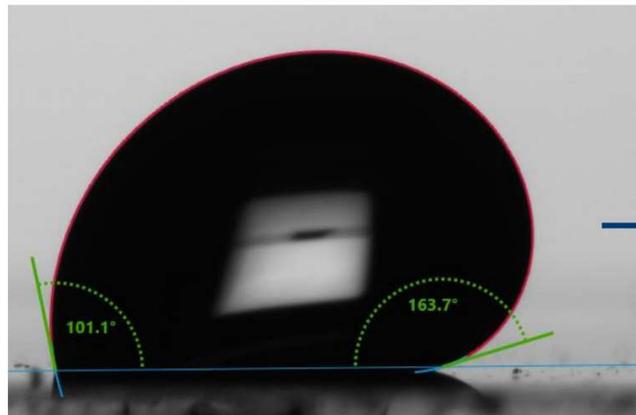


Ad un particolare angolo di inclinazione, detto di **scorrimento**, la goccia inizia a muoversi e scivola o rotola sulla superficie.

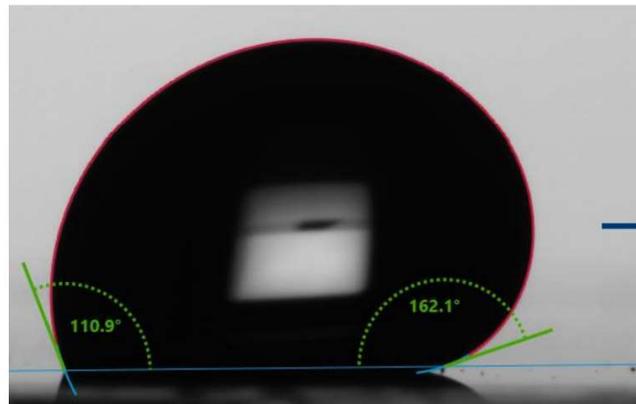
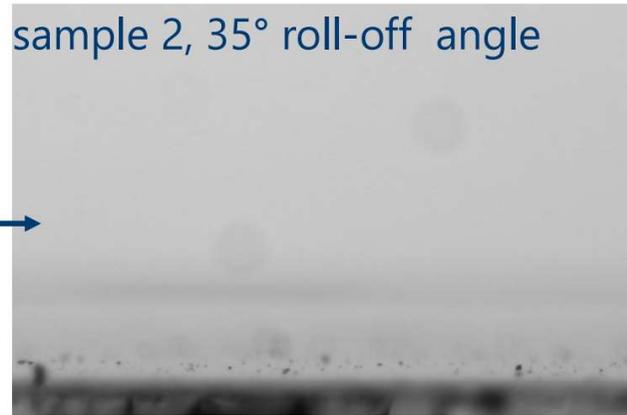
Il liquido comincia a scorrere

# Effetto loto - superfici autopulenti - superidrofobicità

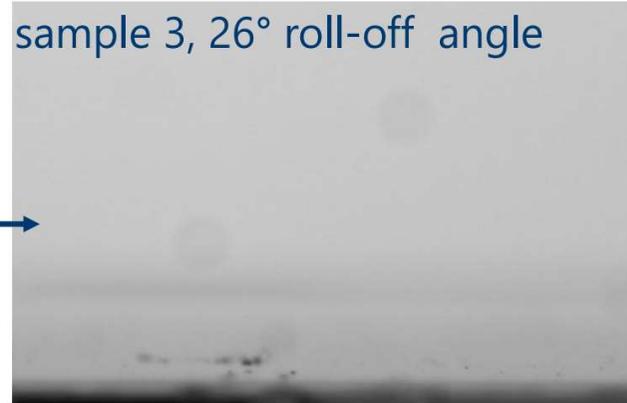
Tilting table – Angolo di scivolamento «Roll off angle»



sample 2, 35° roll-off angle



sample 3, 26° roll-off angle

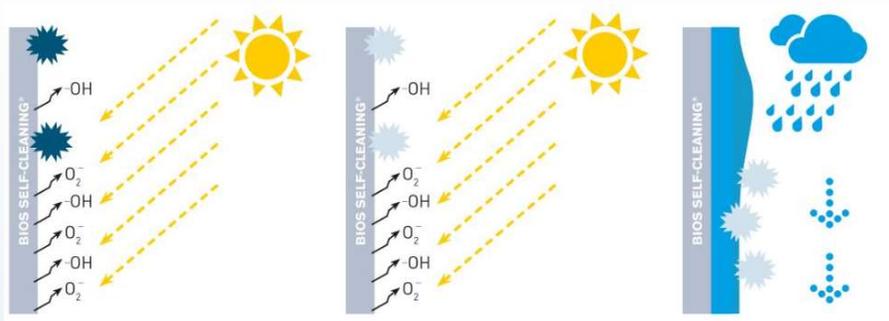


Sample	Static CA [°]	Roll-Off angle [°]
1	135	65
2	144	35
3	147	26
4	147	28
5	146	31
Glass	25	-

Angolo di contatto di H<sub>2</sub>O uguale per tutti i campioni ma angolo di scivolamento diverso.

Il campione 3 si comporta meglio degli altri

# Superfici autopulenti - superidrofilicità



## Superfici superidrofiliche - Superfici ceramiche trattate con ossido di titanio

Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) nanoparticellare, grazie all'azione dei raggi ultravioletti del sole o di una fonte d'illuminazione artificiale, può rendere le superfici "super-idrofiliche".

In tal modo le particelle d'acqua, presenti nell'atmosfera, per effetto dell'umidità, si distribuiranno sulla superficie in modo omogeneo, formando una pellicola protettiva, sottile ed invisibile, che impedirà allo sporco di depositarsi.

Lo sporco potrà essere rimosso naturalmente dalla pioggia, o per mezzo di un lavaggio con acqua, senza che si formino gocce od aloni, creando quindi una "superficie autopulente".

# Superfici autopulenti - superidrofilicità

Angolo di contatto permette di valutare l'efficacia del trattamento superficiale:



Parametri quantitativi forniti

Angoli di contatto di H<sub>2</sub>O prima e dopo il trattamento

Energia libera superficiale totale con determinazione delle componenti polari e disperse

$$\theta \rightarrow 0$$

$$\gamma_s^p \rightarrow \infty$$

**Tattamento idrofilico  
più efficace**

# Superfici autopulenti - superidrofilicità

Con il misuratore di angolo di contatto è possibile anche seguire la **dinamica** di spargimento dell'acqua sulla superficie trattata mediante l'acquisizione di video che ci permettono di definire:

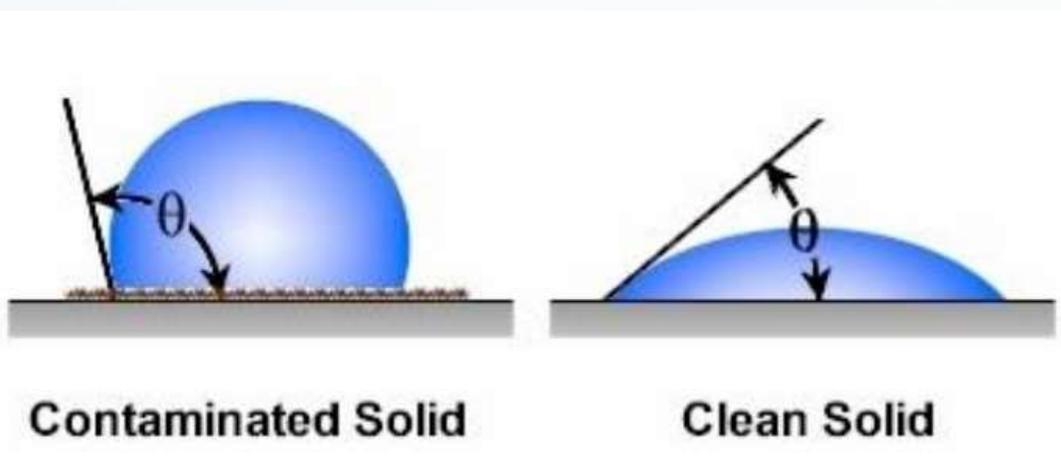
- **Angolo di contatto iniziale della goccia di H<sub>2</sub>O**
- **Angolo di contatto finale della goccia di H<sub>2</sub>O**
- **Velocità di diffusione/spargimento ed eventuale assorbimento della goccia di H<sub>2</sub>O**



TEMPO

# Esempio di applicazione – valutazione processi di lavaggio

I processi di lavaggio hanno spesso la funzione di eliminare le impurità di origine organica su determinate superfici solide



$$\left. \begin{array}{l} \theta \rightarrow 0 \\ \gamma_s^p \rightarrow \infty \end{array} \right\} \text{Lavaggio più efficace}$$

**La misura dell'angolo di contatto di H<sub>2</sub>O e delle componenti polari e disperse dell'energia libera superficiale, prima e dopo la pulizia della superficie, ci permettono di definire dei parametri di controllo del processo di lavaggio**

# VANTAGGI DELLA TECNICA DELL'ANGOLO DI CONTATTO

- Sensibile alle variazioni della superficie e capace di fornire parametri tensiometrici ripetibili, esprimibili tramite precise grandezze fisiche.
- Veloce
- Relativamente economica
- Non distruttiva

# GRAZIE PER L'ATTENZIONE

DR. GIORDANO BRUNO GOLFETTO



[www.encosrl.com](http://www.encosrl.com)  
[commerciale@encosrl.com](mailto:commerciale@encosrl.com)  
Tel. 0415411133



[www.kruss-scientific.com](http://www.kruss-scientific.com)