Projecto e construção de um goniómetro de ângulos de contacto

MADALENA DIONÍSIO^{*a)}, JOAQUIM GARCIA^{b)},
MARGARIDA MONTEIRO^{c)}, PEDRO RODRIGUES^{c)},
JOÃO SOTOMAYOR^{*a)}
(EM MEMÓRIA DE JOAQUIM GARCIA)

Destreve-se a construção de um goniómetro de ângulos de contacto para interfaces líquido/sólido, podendo o aparelho ser igualmente utilizado para medir ângulos de contacto entre dois líquidos imiscíveis. Os resultados obtidos são comparados com os valores encontrados na literatura, e com medidas efectuadas num aparelho comercial. A reprodutibilidade dos valores obtidos é comparável à observada no aparelho comercial, com a vantagem do aparelho construído ser substancialmente mais económico.

1 - INTRODUÇÃO

O interesse do estudo de fenómenos de superfície como molhabilidade e adesão, tem sido alargado a diferentes áreas da Ciência, nomeadamente à Ciência de Materiais e Ciência de Superfícies, sendo de grande importância no que respeita a aplicações tecnológicas. Assim, a compreensão de fenómenos daquele tipo pode resultar em que propriedades como a aderência ou hidro-repêlência em tintas e tecidos¹, a detergência em tensioactivos², a compatibilidade em biomateriais³, e ainda as características topológicas de uma superfície sólida⁴, sejam modeladas e optimizadas.

A par da evolução da Ciência de Superfícies, surge o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas, em paralelo com técnicas de ultra alto-vácuo, cada vez mais sofisticadas. Neste universo de tecnologia tão específica, a medida de ângulos de contacto surge com um método analítico relativamente simples, aliando o seu interesse na determinação de propriedades fundamentais, como a tensão superficial, à sua componente pedagógica.

Quando uma gota de líquido é depositada sobre uma superfície sólida, a forma que adopta resulta do

efeito simultâneo de três forças: a tensão superficial da interface sólido-vapor, γ_{SV} , a tensão superficial da interface líquido-vapor, γ_{LV} , e a tensão superficial da interface sólido-líquido, γ_{SL} , definindo-se, **ângulo de contacto**, θ ,

Fig. 1 - Balanço de forças numa gota de líquido sobre a superfície de um sólido.

(ver Fig.1), como o ângulo entre a superfície sólida e a tangente à superfície da gota no ponto de contacto desta com o sólido (ângulo entre γ_{SL} e γ_{LV}). Assim, quando um líquido é colocado sobre uma superfície sólida assumindo forma de gota, o seu ângulo de contacto com a superfície relaciona-se com aquelas tensões através da **equação de Young**^{**}:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta \quad (1)$$

onde θ pode variar entre 0 e 180°. O lado esquerdo desta equação é um parâmetro de adesão, que descreve a tendência de um líquido para se espalhar sobre a superfície do sólido, isto é, a **molhabilidade**. Um líquido molha completamente o sólido se $\theta = 0^\circ$, ou parcialmente se $0^\circ < \theta < 90^\circ$

Fig. 2 - Líquidos com diferentes molhabilidades: a) o líquido molha parcialmente a superfície, $0^\circ < \theta < 90^\circ$ b) o líquido não molha a superfície, $\theta > 90^\circ$.

(exemplo: benzeno sobre teflon, $\theta = 46^\circ$ ⁷, ver Figura 2a)). Líquidos cujos ângulos de contacto são superiores a 90° diz-se que não molham a superfície sólida (exemplo: mercúrio sobre teflon, $\theta = 150^\circ$ ⁷, ver figura 2b)).

Um ângulo de contacto de 180° corresponde a uma situação ideal em que o líquido não molha o sólido.

Dupré define **trabalho de adesão**, W_{SL} , para a interface sólido-líquido como o trabalho necessário para separar uma unidade de área da interface sólido-líquido em duas interfaces sólido-vapor e líquido-vapor, sendo dado por:

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

A equação (2) é designada por **equação de Young – Dupré**. O trabalho de adesão, atendendo à equação (1), pode ser igualmente dado por^{***}:

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (3)$$

Assim, conhecendo a tensão superficial do líquido e medindo o ângulo de contacto entre uma gota de líquido e a superfície sólida, é possível determinar o trabalho de adesão para a interface líquido-sólido e que será tanto maior quanto maior a molhabilidade, isto é, maior a afinidade do líquido para a superfície. Quando o líquido possui forças coesivas fortes, caso do mercúrio, tem pouca afinidade para a superfície (ex. vidro) e o trabalho de adesão ou, visto de outra forma, o trabalho para o separar do sólido, é menor.

Como foi referido, a técnica de determinação de ângulos de contacto não requer instrumentação muito complexa. A relativa facilidade de manuseamento, aliada à componente pedagógica deste tipo de medidas, torna a técnica de medidas de ângulo de contacto um apoio experimental ideal, nomeadamente para estudantes de licenciatura.

No presente artigo descreve-se um goniómetro de ângulos de contacto, construído por um de nós (J. Garcia), que conduz a resultados comparáveis aos de um goniómetro comercial (p.e, da firma Ramé-Hart), sendo consideravelmente mais económico.

2 - DESCRIÇÃO DO APARELHO

O goniómetro utilizado neste trabalho foi construído de raiz, sendo constituído pelos seguintes componentes: base, microscópio, retículos para medição de ângulos, plataforma para suporte do porta amostras e sistema de iluminação do porta amostras. A Figura 3 mostra o aparelho construído e identifica algumas das suas partes mais importantes.

Base ou estativo

A base é uma peça em forma de T construída em perfil de alumínio, tendo nas suas extremidades parafusos que permitem proceder ao seu nivelamento.

Microscópio

Sobre a base encontra-se solidamente aparafusada a parte do instrumento destinada a poder proporcionar a observação microscópica da gota. Este componente é constituído por elementos mecânicos e ópticos que passamos a descrever:

Elementos mecânicos

Uma estrutura prismática truncada é encimada por um tubo desti-

nado a receber a ocular do microscópio (1 da Fig.3). Essa estrutura é composta por duas partes que deslizam entre si por meio de um dispositivo mecânico que permite o ajuste de focagem (2 da Fig.3) dos elementos ópticos. A parte superior da estrutura é oca, destinada a receber um espelho e a servir de suporte à objectiva do microscópio (3 da Fig.3).

Elementos ópticos

A objectiva está montada horizontalmente, para que se possa observar o perfil da gota. À objectiva segue-se um espelho plano (espelhagem à face), o qual permite desviar o trajecto do feixe óptico numa direcção tal, que a ocular se apresente para o observador numa posição confortável.

A escolha desta combinação de elementos ópticos teve em vista a possibilidade de observar a gota com a concavidade virada para cima, apresentando sómente uma inversão direita esquerda do bordo, sem qualquer inconveniente para a observação. É assim muito mais agradável e intuitivo visualizar uma imagem em posição direita e não invertida, como em alguns instrumentos comercializados.

Optou-se por elementos ópticos

com as seguintes características: uma objectiva de 40mm (4X) e f:0.1, e uma ocular de 20mm (12.5X), o que perfaz um valor de ampliação do microscópio de 50 aumentos (50X), permitindo uma distância de trabalho de 37mm.

A objectiva é um simples doublet acromático. A ocular é uma kellner com uma lente de olho acromática e uma lente de campo simples. A ocular foi mecanicamente modificada a fim de poder comportar no seu plano focal um dos retículos (retículo em cruz), que tem movimento rotativo para poder proporcionar a leitura dos ângulos (4 da Fig.3).

O segundo retículo, graduado de 0 a 360°, é fixo. Encontra-se montado no interior do tubo do microscópio e justaposto ao primeiro retículo à distância de 0.05mm, de modo a obter-se focagem para o conjunto.

Plataforma para suporte do porta-amostras

Três estruturas paralelepípedicas sobrepõem-se ortogonalmente e estão entre si justapostas por meio de calhas que lhes permitem movimentos longitudinal, transversal e vertical em relação à base do instrumento.

A primeira das estruturas a contar da base está solidamente aparafusada nesta, e tem no seu interior um dispositivo para deslocamento longitudinal de todo o conjunto (5 da Fig.3). Trata-se de um sistema mecânico constituído por um parafuso de passo fino (2 espiras/mm), accionado por uma roda dentada e senfim, proporcionando um factor de desmultiplicação de 10X. Desta forma dispõe-se de um movimento micrométrico de movimentação lenta, que permite focagens de grande precisão.

Justaposta a esta primeira estrutura e solidária com ela, encontra-se uma segunda que apresenta um dispositivo de deslocamento segundo um eixo transversal. Este movimento é obtido por rotação de um parafuso, que não apresenta desmultiplicação a fim de se conseguir um movimento rápido (6 da Fig.3).

LEGENDA:

- 1- Ocular
- 2- Focagem
- 3- Objectiva
- 4- Anel de ajuste do retículo em cruz
- 5- Focagem fina ou deslocamento longitudinal
- 6- Deslocamento transversal
- 7- Deslocamento vertical
- 8- Porta amostras
- 9- Sistema de iluminação
- 10- Interruptor do LED

Fig. 3 - Configuração geral do goniómetro.

Uma terceira estrutura solidária com as anteriores, é montada de forma a proporcionar movimento segundo um eixo vertical (7 da Fig.3). Na parte superior encontra-se uma plataforma circular de 25 mm de diâmetro, destinada a receber o porta amostras (8 da Fig.3). Foram construídos vários porta amostras em 4 materiais diferentes: *teflon* – politetrafluoroetileno (PTFE), poli (cloreto de vinilo) (PVC), aço inox e vidro. Desta forma é possível medir ângulos de contacto sobre diferentes substratos sólidos.

Sistema de iluminação

É constituído por uma estrutura tubular ortogonal através da qual passam os fios eléctricos destinados a fornecer corrente a um LED de alta intensidade luminosa (9 da Fig.3). Este sistema possibilita a movimentação do LED quer na direcção vertical quer em rotação, permitindo regular adequadamente a iluminação da gota. A fonte de alimentação é proporcionada por duas pilhas alcalinas de 1.5 Volt.

O circuito de alimentação consta de: um LED de alta intensidade, duas resistências eléctricas montadas em série (uma fixa de 25 Ohm e outra variável de 0 a 350 Ohm para a regulação da intensidade luminosa) e um interruptor de passagem de corrente (10 na Fig.3). Todo este conjunto foi colocado numa pequena caixa metálica instalada ao longo da base do instrumento.

3 – TÉCNICA EXPERIMENTAL

Posiciona-se o porta amostras na plataforma circular e nivela-se o aparelho com o auxílio de um nível de bolha de ar, actuando nos parafusos das extremidades da base. Coloca-se uma gota do líquido a estudar no centro do substrato sólido com uma micropipeta e liga-se o sistema de iluminação. Através dos parafusos dos movimentos longitudinal e vertical, foca-se e posiciona-se a gota, tal que o plano focal (perpendicular ao

plano do substrato sólido) passe pelo centro da gota. Com o parafuso do movimento transversal faz-se coincidir a imagem de uma das extremidades, direita ou esquerda, da gota com o centro dos dois retículos. Roda-se o retículo em cruz de modo a que um dos traços seja tangente à imagem da superfície da gota no ponto de contacto desta com o substrato sólido. Em seguida lê-se o ângulo formado entre a superfície do substrato sólido e a tangente, no retículo angular, no sentido do interior da gota para o seu exterior. Todas as medições são feitas, alternadamente, na extremidade direita e esquerda da gota, três vezes para cada par líquido/substrato.

4 – SISTEMAS ESTUDADOS

Já se referiu anteriormente o interesse das medidas de ângulos de contacto na avaliação da molhabilidade de um líquido relativamente a um substrato.

O goniómetro aqui descrito foi manuseado por diversos estudantes, na determinação do ângulo de contacto de alguns líquidos em diferentes substratos. Na tabela I mostram-se os ângulos de contacto para diferentes líquidos sobre *teflon*, lidos neste goniómetro e num goniómetro comercial (*NRL contact angle goniometer*, catalog nº 100-00) da Ramé-Hart.

Apresentam-se igualmente os valores da literatura, para comparação; no entanto, as medidas efectuadas em ambos os goniómetros não foram feitas em ambiente saturado, ao contrário dos valores da literatura.

Como se pode observar na tabela anterior, os valores obtidos e a reprodutibilidade dos resultados do goniómetro descrito, são comparáveis aos lidos no aparelho comercial. Foram ainda lidos os ângulos de contacto dos líquidos que figuram na Tabela I em substratos sólidos diferentes, nomeadamente poli (cloreto de vinilo) (PVC), aço inox, vidro e poli(tereftalato de etileno) (PET). De igual forma foram observados valores e reprodutibilidades comparáveis nos dois aparelhos.

CONCLUSÕES

Mostra-se neste trabalho que é possível a construção de um goniómetro de ângulos de contacto, que conduz a resultados comparáveis aos de um aparelho comercial, mas de custo significativamente inferior. Além disso, este modelo apresenta melhoramentos face ao aparelho comercial, resultando num modelo compacto (18 cm x 23cm x 28 cm, cerca de metade das dimensões do aparelho comercial) e facilmente transportável, pesando menos de 2 kg sem o estojo de transporte, o

Tabela I – Comparação dos valores de ângulos de contacto sobre *teflon*, medidos no goniómetro aqui descrito, com os determinados no goniómetro comercial da Ramé-Hart e comparados com os valores da literatura

Líquido	Ângulo de contacto no goniómetro descrito	Ângulo de contacto no goniómetro Ramé-Hart	Valores da Literatura
Água destilada	107±3	100±5	98 ⁸ , 108 ^{7,17} , 112 ⁹ , 118 ¹⁰
Di-iodometano	77±2	77±3	85 ¹¹ , 88 ¹²
n-octano	20±2	21±5	26 ⁸ , 30 ¹³
n-decano	35±1	39±7	32 ¹³ , 35 ¹⁴ , 40 ¹⁵
1-propanol	33±1	35±5	43 ¹⁶
Glicerol	100±3	104±1	101 ¹⁰

Casa no campo, condomínio fechado, grande área

Campo de refugiados no Ruanda.

Quando procuram asilo, os refugiados trazem consigo histórias de perseguição e violência. A casa que esperavam encontrar noutro país acaba por ser o campo onde são detidos indefinidamente à espera de uma resposta.

Direitos Humanos para os Refugiados. Com a sua ajuda eles chegam lá.
1997, Ano Internacional dos Refugiados.

que, aliado ao facto de possuir fonte de iluminação própria e não depender da rede eléctrica, o torna muito mais prático do ponto de vista de utilização. Mais ainda, a imagem da gota é observada com a concavidade virada para cima e apresentando uma ampliação de 50X, o que facilita a medição do ângulo de contacto relativamente ao aparelho comercial, que apresenta uma imagem invertida e uma ampliação de apenas 23X.

Optou-se na construção, pela escolha de uma objectiva fixa, tal como no goniómetro comercial, ou seja, ausência de um sistema rotativo de objectivas (à semelhança do que acontece num microscópio clássico) para escolha da melhor ampliação da gota, o que simplificou a construção deste aparelho. Desta forma, a ampliação conseguida não é variável, o que representa uma limitação deste tipo de instrumentos.

Encontra-se neste momento em estudo a construção da câmara de saturação de vapor para o porta amostras, de modo a que os ângulos de contacto sejam medidos em condições de equilíbrio entre o líquido e o seu vapor. Para tal, uma caixa cúbica em acrílico (40 mm de aresta) envolverá a plataforma de suporte do porta amostras, estando solidária com esta. A face superior do cubo funcionará como porta de acesso ao substrato sólido. Há ainda a hipótese de se adicionar à caixa uma resistência eléctrica ou simplesmente uma lâmpada, uma ventoinha eléctrica ou um sistema manual de agitação e um termopar ligado à resistência, de modo que seja possível variar a temperatura dentro da câmara de saturação de uma forma controlada.

Com os valores dos ângulos de contacto dos líquidos estudados sobre diversos substratos sólidos e as tensões superficiais dos líquidos puros, é possível através da equação de Young-Dupré (equação (3)) calcular os respectivos trabalhos de adesão líquido-sólido. Mais ainda, assumindo este trabalho como o dobro da média geométrica das tensões superficiais da interface sólido-vapor,

γ_{SV} , e da interface líquido-vapor, γ_{LV} ¹⁸, pode prever-se através da equação de Young e da equação (2) o valor de γ_{SV} ¹⁹.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Manuel Maneira (Dep. Física da FCT-UNL) a cedência do goniómetro de ângulos de contacto da Ramé-Hart, e as proveitosas discussões, conselhos e esclarecimentos prestados pela Prof.^a Benilde Saramago (CQE-UTL), Eng.^a Natália Correia (CQFM – UTL), Prof.^a Anabela Fernandes (CQE-UTL) e pelo Prof. Joaquim Moura Ramos (CQFM-UTL).

- a) Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa
- b) Planetário Calouste Gulbenkian
- c) Estudante da licenciatura de Química Aplicada na FCT-UNL

REFERÊNCIAS

1. S. Baxter, A.B.D. Cassie, *J. Text. Inst.*, **36**, T67 (1945); A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).
2. A. G. Gaonkar, R. D. Neuman, *J. Colloid Interface Sci.*, **98** (1), 112 (1984); "Solution Behavior of Surfactants", vol.1, K.L. Mitlal e E.S. Fendler ed.s, Plenum Press, 1982.
3. A.P. Serro, A.C. Fernandes, B. Saramago, J. Lima, M. A. Barbosa, *Biomaterials*, **18**, 963 (1997); A.P. Serro, A.C. Fernandes, B. Saramago, *Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects*, **125**, 209, (1997).
4. M. E. Schrader, *J. Colloid Interface Sci.*, **100**(2), 372 (1984).
5. Arthur W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5th ed., Wiley & Sons, New York, 1990, cap. X e referências nele contidas.
6. J. J. Moura Ramos, *Langmuir*, **13**(24), 6607 (1997).
7. W. A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, (1964).
8. P.Hu, A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 605 (1977).
9. J. R. Dann, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 302 (1970).
10. C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, *Langmuir*, **4**, 884 (1988).
11. A. El-Shimi, E.D. Goddard, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 242 (1974).
12. F. M. Fowkes, D.C. McCarthy, M. A. Mostafa, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 200 (1980).
13. C. L. Sutula, R. Hautala, R.A. Dalla Betta, L. A. Michel, Abstracts 153rd Meeting, American Chemical Society, April 1967.
14. H. W. Fox, W. A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, **5**, 514 (1950).
15. A. W. Adamson, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 273 (1973).
16. J. B. Jones, A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 646 (1968).
17. M. Yekta-Fard, A. B. Ponter, *J. Colloid Interface Sci.*, **126** (1), 134, (1988).
18. N. T. Correia, J. J. Moura Ramos, Benilde J. V. Saramago, Jorge C. G. Calado, *J. Colloid Interface Sci.*, **189**, 361 (1997).
19. M. Dionísio, J. Sotomayor, artigo em preparação.

* Autor a quem deve ser endereçada a correspondência

** A equação de Young descreve uma situação de equilíbrio para um sistema onde o sólido está em equilíbrio com o vapor do líquido. Este equilíbrio com o vapor é um requisito fundamental para que as medidas de ângulos de contacto sejam correctas e reprodutíveis e tenham significado termodinâmico^{5,6}.

*** Em rigor, o trabalho de adesão nas equações (2) e (3) deveria ser escrito como $W_{S(V)L}$ ⁶. A diferença reside na definição da tensão superficial do sólido. Assim, W_{SL} refere-se a γ_S , isto é, a tensão superficial do sólido no vácuo, e que difere de γ_{SV} de uma quantidade π_e , a pressão de espalhamento. É frequente encontrar-se na literatura apenas W_{SL} , mesmo quando se trata de $W_{S(V)L}$, daí termos adoptado essa notação.

berta, segurança 24 horas por dia, pronta a habitar.

CONCORDANDO COM A ACÇÃO DA AMNISTIA INTERNACIONAL, É MEU DESEJO:

☐ Contribuir financeiramente, ou de outros modos (como simpatizante) NOME _____ IDADE _____
 MORADA _____
☐ Ser membro da Amnistia Internacional C.P. _____ TEL. _____
☐ Vir a integrar um dos seus grupos locais PROFISSÃO _____ Junto envio cheque no valor de: _____
 DONATIVO ☐ QUOTA ANUAL ☐ \$ BANCO _____

Amnistia Internacional
secção portuguesa

Rua Fialho de Almeida, 13, 1º - 1070 Lisboa
Tel: 386 16 52 - Fax: 386 17 82