

# VII Jornades d'actualització científica

**Àrea de Ciències**

**Dimecres 4 de febrer de 2009**

**Nanociència i Nanotecnologia**

# Fenòmens superficials: l'efecte del mullat. Caràcter hidrofòbic/hidròfil

## Objectiu:

Verificar el comportament hidrofòbic/hidròfil de diferents superfícies sotmeses a diferents pretractaments superficials mitjançant el mullat d'aquestes superfícies amb aigua.

## Introducció

El mullat és la capacitat que presenta un líquid de mantenir el contacte amb una superfície sòlida, la qual cosa resulta de les interaccions intermoleculars entre elles. El grau de mullat ve determinat per el balanç entre les forces adhesives i cohesives i és important per a l'adherència dels materials. Aquest tipus de procés interfacial és responsable d'altres efectes relacionats com la capilaritat. Una forma d'observar aquest fenomen de mullat és posant sobre la superfície d'estudi gotes d'aigua i observant com és la forma d'aquestes. La Figura 1 mostra un exemple de diferents morfologies que pot adquirir una gota depenent de la seva interacció amb la superfície. Les forces adhesives entre un sòlid i un líquid fan que la gota es distribueixi a través de la superfície mentre que les forces cohesives dins el líquid fan que la gota minimitzi el contacte amb la superfície. Per a l'aigua, una superfície que es pot mullar es diu *hidròfila* i la que no es mulla es diu que es una superfície *hidrofòbica*.

Una forma quantitativa de caracteritzar la forma de la gota és determinant l'angle de contacte (Figura 2).

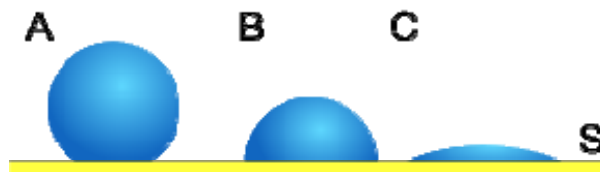


Figura 1. A) La gota de aigua minimitza el contacte amb la superfície que en aquest cas té característiques totalment hidrofòbiques, mentre que en C) la gota mulla totalment la superfície maximitzant les interaccions i indicant el caràcter hidròfil de la superfície

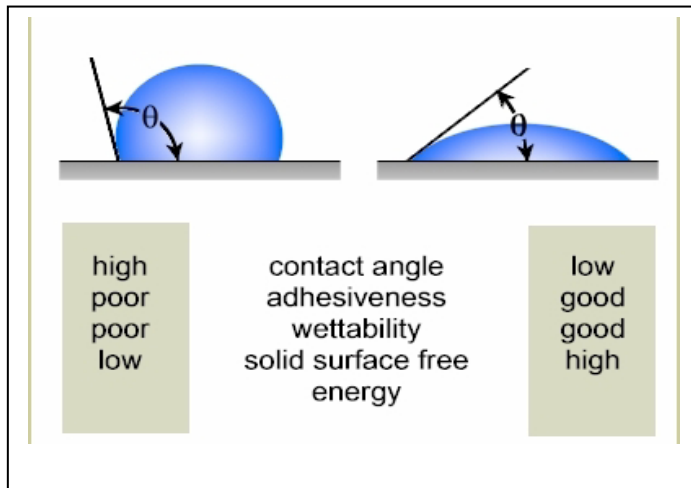


Figura 2. Angles de contacte per a una superfície hidrofòbica i una hidròfila quan s'aplica aigua sobre les superfícies

L'angle de contacte és l'angle determinat per la resultant entre les forces adhesives i cohesives. La tendència d'una gota per a estendre's sobre una superfície s'incrementa a mida que l'angle de contacte decreix. (Taula 1)

Taula 1

Contact Angle	Degree of Wetting	Strength of:	
		S/L Interactions	L/L Interactions
$\theta = 0^\circ$	perfect wetting	strong	weak
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	high wettability	strong	strong
		weak	weak
$90^\circ \leq \theta < 180^\circ$	low wettability	weak	strong
$\theta = 180^\circ$	perfectly non-wetting	weak	strong

Un angle de contacte menor de  $90^\circ$  (angle de contacte baix) normalment indica que el mullat de la superfície és força favorable i el fluid s'estendrà en tota la superfície. Angles de contacte més grans de  $90^\circ$  (angle de contacte alt) generalment significa que el mullat de la superfície no és favorable per la qual cosa el fluid minimitzarà el contacte amb la superfície i formarà una gota líquida compacta.

Un dels aspectes de gran importància dins el camp de la nanociència i la nanotecnologia té que veure amb l'enginyeria de superfícies. Moltes de les aplicacions en aquest àmbit estan relacionades amb l'efecte del mullat. Així, el disseny de plataformes superficials intel·ligents on s'involucren processos de nanofabricació, autoensamblatge, formació de nanopatternings funcionals per a aplicacions (bioreconeixement, etc) confien en propietats hidròfiles/hidrofòbiques. Existeix una eina de gran importància de suma

importància per al disseny de nano/microestructures o *patternings*: la nanolitografia *dip-pen*. Aquesta tècnica es troba dins de la família de les microscòpies por sondes d'escombrat y es l'anàleg nanoscòpic a escriure sobre un paper. Consisteix en una punta impregnada en una solució una (biomolècula, tinta) que s'apropa a una superfície. La tinta es transferida a la superfície (paper) ajudada por un menisc d'aigua que es forma entre punta/superfície marcada per el caràcter hidròfil superficial. Amb aquest procediment molts micro/nano patrons de una gran diversitat d'espècies s'han pogut fabricar en diferents superfícies.

També en la naturalesa existeixen exemples on el caràcter hidròfil/hidrofòbic d'una superfície ha donat lloc a efectes interessants i de gran interès des del punt de vista nanotecnològic per a desenvolupar noves tecnologies.

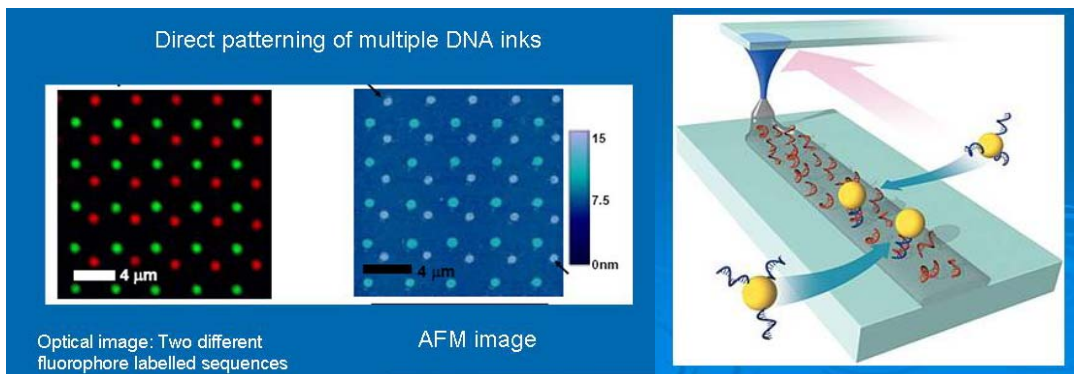
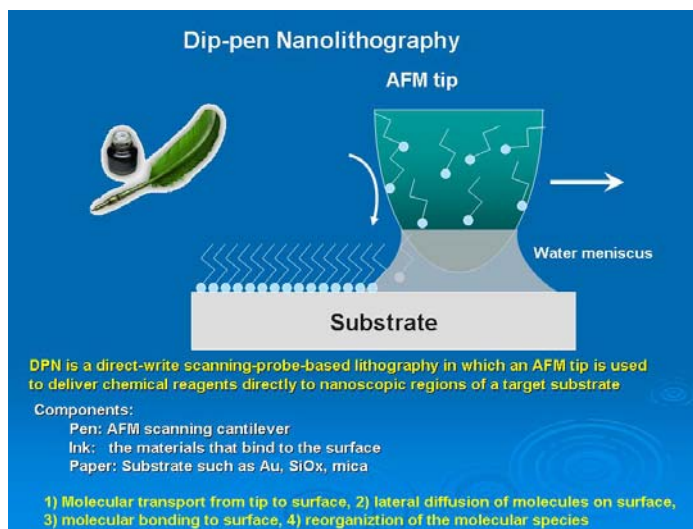


Figura 3. Tècnica Dip-Pen Lithography: basada en la microscòpia de força atòmica és una eina molt valuosa en la nanofabricació i en la generació de dispositius intel·ligents funcionals. En la figura es mostra com aquesta tècnica pot ser utilitzada per a generar *patternings* en base a ADN que serveixin com a plataformes de dispositius biosensors en front d'un analit (en aquest cas el seu complementari modificat ja sigui amb nanopartícules o amb marcadors fluorescents)

Exemples de la naturalesa es poden trobar en insectes del desert que presenten un nanopatterning hidròfil que atrapa l'aigua de la rosada. De forma inversa, la planta del lotus ha convertit en un exemple d'inspiració de nous materials que s'autonetejen. Aquestes plantes presenten nanoestructures superhidrofòbiques. Quan cau la pluja, el

caràcter hidrofòbic fa desplaçar la gota fora de la planta arrossegant les partícules de brutícia dèbilment adsorbides a la superfície degut a les nanoestructures. D'aquesta manera es garanteix una superfície neta tal como se observa en la figura.



Figura 4. Insecte del desert que en la seva esquena presenta un nanopatterning hidròfil que li permet capturar les petites gotes de la rosada i poder-se hidratar.

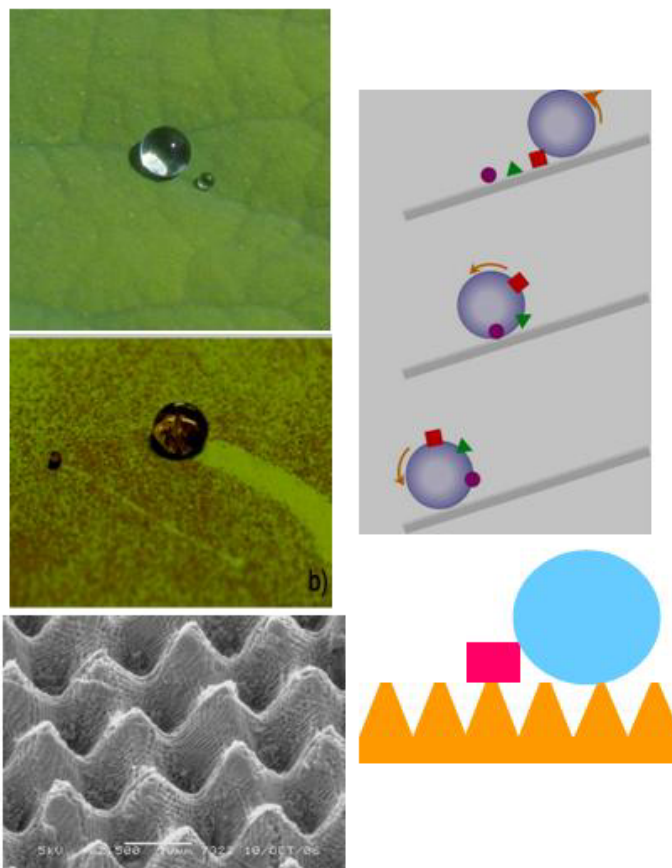


Figura 5. Efecte Lotus. Les fulles de les plantes de lotus tenen un nanopatterning altament hidrofòbic que fa que les partícules de brutícia no s'adhereixin tant fortament i que, amb la pluja, les gotes d'aigua fortament repel·lides arrosseguen les partícules produint un efecte d'auto-neteja.

## Efecte del mullat en diferents substrats pretractats

En aquesta part s'analitzaran substrats de silici i de silici modificats amb una pel·lícula d'or, que són els substrats més utilitzats en diverses aplicacions de la nanotecnologia. Finalment se sintetitzarà una pel·lícula de plata mitjançant una típica reacció de química orgànica basada en el reactiu de Tollens.

### Substrats de silici

Els substrats de silici estan sempre coberts per una pel·lícula d'òxid formada espontàniament. Moltes vegades, els òxids de silici de gruix més gran es fan créixer de forma tèrmica. Aquesta superfície presenta un caràcter hidròfil que es pot incrementar atacant aquests substrats amb una solució de piranya (80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +20% $\text{H}_2\text{O}_2$ ). D'altra banda, les propietats hidròfiles es poden canviar a hidrofòbiques pretractant aquests substrats amb àcid fluorhídric (HF).

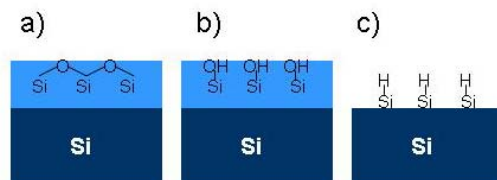


Figura 6. Diferents superfícies de silici pretractades a) Si/òxid de Silici que ha crescut tèrmicament amb propietats hidròfiles, b) silici tractat amb piranya amb propietats altament hidròfiles, c) silici tractat amb HF on s'ha destruït l'òxid generant una superfície hidrofòbica.

### Procediment

Agafem un substrat de silici que conté 500 nm d'òxid de silici format tèrmicament. Es submergeix en solució piranya durant 15 minuts. Posteriorment es renta amb aigua abundant. S'asseca amb un flux de nitrogen. Sobre la superfície seca s'hi col·loca una gota d'aigua i s'avalua qualitativament l'angle que adquireix aquesta gota.

Agafem un altre substrat de silici amb òxid tèrmic i es submergeix en una solució concentrada de HF durant uns 2 minuts. Posteriorment es treu el substrat i es renta amb aigua abundant i s'asseca amb flux de nitrogen. Es col·loca una gota d'aigua sobre la superfície i s'avalua el grau de mullat.

### Substrats d'or

Les superfícies d'or nates tenen un marcat caràcter hidròfil. Les seves propietats superficials, però, es poden ajustar mitjançant l'autoensamblatge amb monocapes en

base de tiols amb diferents grups funcionals terminals. Així, per exemple, si es submergeix el substrat en una solució d'alcantiols amb grups funcionals terminals metil, es pot obtenir una superfície altament hidrofòbica.

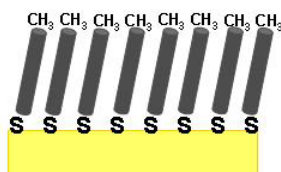


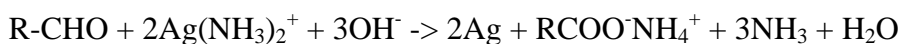
Figura 7. Monocapa autoensablada d'alcantiols sobre un substrat d'or.

### Procediment

S'agafa un substrat d'or, es passa per una flama d'un Bunsen per a netejar-lo de contaminacions superficials.. Es deixa refredar i es col·loca una gota d'aigua. S'avalua el grau de mullat mitjançant una estimació de l'angle de contacte. Posteriorment es submergeix el substrat en una solució de dodecantiol (0.5 ml de tiol en 5 ml d'isopropanol) durant uns 10 minuts. Es treu el substrat, es renta bé amb isopropanol i s'asseca amb flux de nitrogen. ES col·loca una gota d'aigua sobre la superfície d'or modificada amb tiols i s'avalua la forma de la gota.

### Síntesi d'una pel·lícula de plata i avaluació de l'efecte de mullat amb i sense una monocapa de tiols

La síntesi d'aquest substrat es fonamenta en el test de Tollens, el qual es basa en la detecció de grups aldehid d'acord amb la següent reacció



### Procediment

Preparar les següents solucions:

Glucosa 0.5M

KOH 0.8 M

Nitrat de plata 0.1 M

Amoníac 15 M

**Preparació del reactiu de Tollens:** a 10 ml de la solució de  $AgNO_3$  0.1 M s'afegeix una gota de  $NH_3$  concentrat. Primer es formarà un precipitat que es dissol amb un excés d'amoníac. Un cop redissolt el precipitat, s'afegeixen 5 mL de KOH 0.8 M. Es formarà un precipitat fosc que s'haurà de redissoldre amb gotes adicionala d'amoníac concentrat. Aquesta solució de plata activada s'ha d'utilitzar desseguida d'haver-la preparat per a evitar la formació del de nitruro de plata, compost molt explosiu.

**Síntesis de la pel·lícula de plata:** s'agafa un portaobjectes de vidre ben net i sec per a ésser utilitzat com a suport de la reacció. Es col·loquen 4 gotes de la solució de glucosa 0.5M sobre el portaobjectes (a). Posteriorment s'addicionen 12 gotes de solució de Tollens (b). Esperar uns minuts fins que la solució es torni fosca i es formi un precipitat gris (c). Una pel·lícula de plata s'anirà formant sobre el portaobjectes. Rentar el vidre amb aigua i assecar amb flux de nitrogen (d). (Fig. 8)

**Efecte del mullat:** es col·loca sobre la superfície seca de plata una gota d'aigua i s'avalua la seva forma. Posteriorment es col·loquen unes gotes de la solució de dodecantiol sobre la superfície de plata i s'esperen uns 5 minuts. Després es renta la superfície amb isopropanol i s'asseca amb nitrogen. Es torna a col·locar una gota d'aigua i s'avalua el grau de mullat sobre la superfície de plata modificada amb la monocapa de tiols.

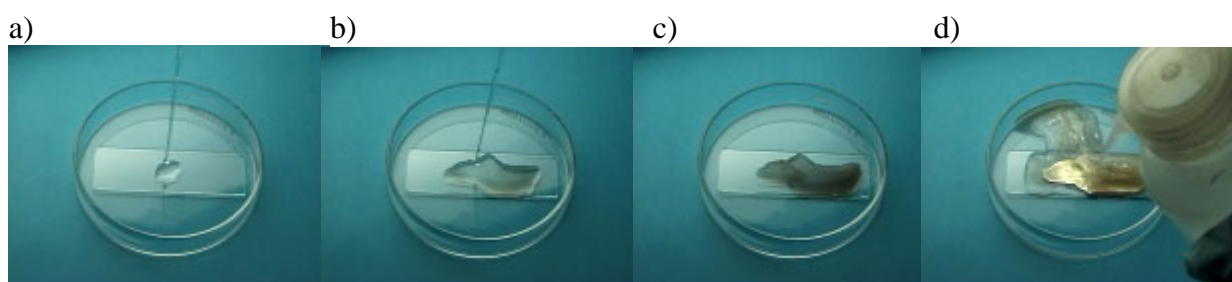


Figura 8. Diferents etapes en la preparació de la pel·lícula de plata

### **Avaluació de les propietats hidròfiles/hidrofòbiques amb resolució espacial nanomètrica: Microscopi de Força Atòmica (AFM)**

La microscòpia de força atòmica és una tècnica crucial en l'àrea de la nanociència i la nanotecnologia. Consisteix en una punta nanomètrica que s'aproxima a una superfície on es poden avaluar diferents tipus de forces. Analitzant les diferents forces d'interacció entre punta i mostres diferents es poden realitzar diferents estudis. Així, per exemple és una tècnica que permet avaluar la topografia de superfícies amb resolució atòmica/molecular, avaluar propietats fisicoquímiques (mecàniques, elèctriques, magnètiques i químiques) amb resolució lateral nanomètrica. També és una eina que es pot usar per a la nanofabricació de superfícies funcionals intel·ligents, com és el cas de la litografia per dip-pen abans mencionada. En aquesta part s'analitzaran en forma local les interaccions per efecte hidrofòbic/hidròfil sobre algunes de les mostres preparades. Per això, s'aproximarà la punta sobre la mostra i després es retractarà. Això generarà una corba de forces, de la qual es podrà valorar el caràcter hidrofòbic/hidròfil superficial per la histèresi produïda a l'apropar i retraure la punta. La histèresi que es produeix és proporcional a les forces de capil·laritat o d'adhesió que s'incrementen quan les superfícies són hidròfiles. Per exemple, si la superfície és hidròfila, sempre estarà present sobre ella una capa d'aigua nanomètrica. A l'aproximar-se la punta d'òxid de silici (hidròfila) interaccionarà amb la capa d'aigua i al retraure's es forma un menisc que costarà trencar, la qual cosa produeix la histèresi en la corba de forces.



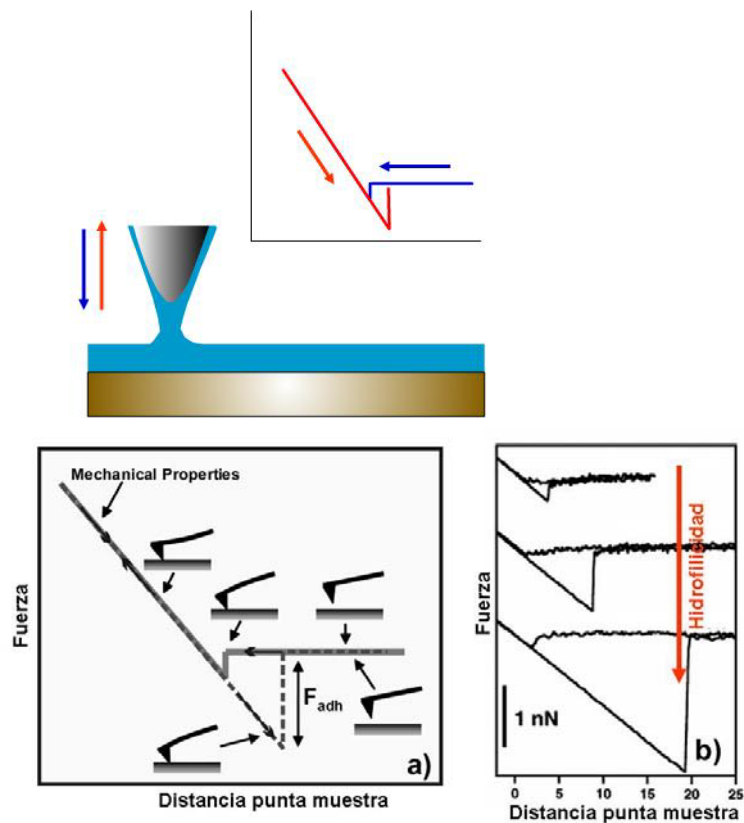


Figura 9. Corbes de forces a l'aproximar-se i retraure's la punta de la superfície (a y b). (c) Augment de la histèresi a l'incrementar-se les propietats hidròfiles de la superfície (punta hidròfila).

### Procediment

Obtenir les corbes de forces d'alguns dels substrats prèviament analitzats (per exemple superfície hidròfila de silici pretractat amb piranya i hidrofòbica d'or amb tiols) utilitzant una punta hidròfila de silicio. Analitzar la histèresi de les corbes de forces, determinant la força d'adhesió. Correlacionar aquests resultats amb les propietats hidrofòbiques/hidròfiles de les superfícies.

## **Bibliografía**

Patterned Superhydrophobic Surfaces: Toward a Synthetic Mimic of the Namib Desert Beetle, Lei Zhai, Michael C. Berg, Fevzi . Cebeci, Yushan Kim, John M. Milwid, Michael F. Rubner, and Robert E. Cohen, *Nano Lett.*,6, 1213 (2006).

Self-cleaning materials: Lotus leaf-inspired nanotechnology, P. Forbes, American Scientific, 30 July, 2008.

<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/index.html>

Scanning probe microscopies for analytical studies at the nanometer scale, M.J. Esplandiu, Contributions to science, 3, 33 (2005).