

Resum

La naturalesa fisicoquímica de la superfície del titani és cabdal en els processos d'adhesió proteica que ocorren quan s'implanta aquest en un organisme viu. El tipus de proteïnes, l'estructura, orientació i l'enllaç d'aquestes determinen la posterior adhesió cel·lular i el seu creixement.

S'han fet mesures de l'angle de contacte amb aigua ultrapura i medi de cultiu D.M.E.M., líquids de contacte escollits per la seva naturalesa no aliena al medi fisiològic en què es troba immers el titani en tot teixit viu. Aquestes mesures permeten traure informació de propietats fisicoquímiques de la superfície del titani. S'ha treballat amb mostres polides i granallades amb partícules abrasives de naturalesa química diferent i de distinta grandària, que s'han esterilitzat amb diferents mètodes.

Es pretén establir quines de les condicions de topografia superficial i de tècnica d'esterilització donen un caràcter més hidrofílic en relació als líquids de contacte, per tal d'assegurar un bon contacte físic entre el medi líquid i el substrat; fet clau per assolir una adequada adhesió proteica. Aquesta relació encara no es troba aclarida i, actualment, és objecte d'estudi; és per això que es pretén establir unes primeres bases de caire fisicoquímic gràcies a l'exhaustiva descripció de la caracterització d'hidrofilicitat de les superfícies per a fer correlacions amb posteriors estudis d'adhesió proteica i cel·lular.

Adicionalment, s'inclou la posada en funcionament de l'aparell de mesura d'angles de contacte *Oca 15 plus* (Dataphysics, Alemanya) i el disseny i fabricació d'una cambra climàtica per a assolir un control detallat del medi exterior immediat de les gotes sobre els substrats.

Les configuracions de granallat i esterilització més hidrofíliques en el cas de l'aigua ultrapura corresponen a les provetes polides i granallades amb alumina F-36 esterilitzades amb òxid d'etilè i granallades amb alumina F-36 i esterilitzades amb radiació γ . En el cas del medi de cultiu, les més hidrofíliques respecte a aquest líquid són les provetes polides i esterilitzades. Aquestes configuracions són les que presenten valors del treball d'adhesió i energia lliure superficial major. La configuració de polit i esterilitzat amb òxid d'etilè és la que coincideix per ambdós líquids.

Per ambdós líquids i les mostres granallades, el mètode d'esterilització que dóna lloc a una major hidrofobicitat és el vapor d'aigua saturat.





Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
1 GLOSSARI	6
2 PREFACI	7
2.1 Origen del projecte	7
2.2 Motivació	7
3 INTRODUCCIÓ	8
3.1 Objectius del projecte.....	9
3.2 Abast del projecte.....	10
4 FONAMENTS TEÒRICS	11
4.1 Tensió superficial/interficial i energia lliure superficial/interficial	12
4.2 Treball d'adhesió	13
4.3 Energia lliure superficial dels sòlids	14
4.3.1 Avaluació de l'excés d'energia lliure específic. Equació d'estat per a les energies lliures superficials	15
4.3.2 Avaluació de l'excés d'energia lliure específic a partir de mesures de la histèresi en angles de contacte	16
4.4 Histèresi en la mesura d'angles de contacte	16
4.4.1 Aparició de la histèresi quan es treballa amb el mètode de mesura d'angles de contacte <i>Sessile Drop</i>	17
4.5 Mètodes per a la determinació d'angles de contacte i tensions superficials/interficials	18
4.5.1 Mètodes <i>Sessile Drop</i> per a la determinació de l'angle de contacte i <i>Pendant Drop</i> per a determinar tensions superficials/interficials	20
4.6 Caracterització topogràfica de la superfície de les diferents mostres	21
4.6.1 Paràmetre R_a	22
4.6.2 Paràmetre P_c	22
5 POSADA EN FUNCIONAMENT DE L'APARELL OCA 15 PLUS	23
5.1 Disseny i fabricació de la cambra climàtica	23
5.2 Mètode <i>Sessile Drop</i> de mesura d'angles de contacte	24
5.3 Mètode <i>Pendant Drop</i> de mesura de tensions superficials de líquids	25
6 MATERIALS I SUBSTÀNCIES EMPRADES	27



6.1	Titani c.p. (comercialment pur) grau 2.....	27
6.1.1	Propietats físiques del titani	27
6.1.2	Propietats mecàniques del titani.....	28
6.2	Partícules per a granallar	29
6.3	Aigua ultrapura Milli-Q.....	29
6.4	D.M.E.M. (Dulbecco's Modified Eagle Medium).....	29
7	APARELLS, MUNTATGE I PROCEDIMENT EXPERIMENTAL _____	31
7.1	Aparells utilitzats	31
7.1.1	Trossejadora de disc.....	31
7.1.2	Polidora.....	31
7.1.3	Procés de granallat	31
7.2	Protocols de preparació de mostres.....	32
7.2.1	Mostres per a granallar	32
7.2.2	Provetes per a fer les mesures de l'angle de contacte	32
7.3	Procés de granallat	32
7.4	Procés d'esterilització	32
7.5	Procés de polit	33
7.6	Procediment experimental per a fer les mesures de l'angle de contacte	33
7.6.1	Condicions prèvies requerides per a l'obtenció d'imatges adients per als posteriors càlculs per a la determinació de l'angle de contacte	34
7.6.2	Mesures amb aigua ultrapura (milli-Q) com a líquid de contacte	35
7.6.3	Mesures amb D.M.E.M. com a líquid de contacte	37
7.7	Procediment experimental per a mesurar la tensió superficial del medi de cultiu D.M.E.M.....	38
8	RESULTATS EXPERIMENTALS _____	39
8.1	Mesures amb aigua ultrapura com a líquid de contacte	39
8.1.1	Energia lliure superficial del substrat sòlid (designada per F_s) i el treball d'adhesió del líquid de contacte amb la superfície sòlida (AW)	42
8.2	Mesures amb D.M.E.M. com a líquid de contacte	43
8.2.1	Energia lliure superficial del substrat sòlid (designada per F_s) i el treball d'adhesió del líquid de contacte amb la superfície sòlida (AW)	44
8.2.2	Mesures de la tensió superficial del medi de cultiu	45
8.3	Caracterització de la rugositat de les mostres.....	46
9	DISCUSSIÓ DELS RESULTATS EXPERIMENTALS _____	49
9.1	Discussió de les mesures de rugositat quantificades amb el paràmetre R_a .	49
9.2	Discussió de les mesures amb aigua ultrapura.....	50
9.2.1	Angle de contacte d'avançament.....	50



9.2.2	Histèresi	52
9.2.3	Treball d'adhesió	52
9.2.4	Energia lliure superficial del sòlid	53
9.3	Discussió de les mesures amb D.M.E.M.	55
9.3.1	Angle de contacte d'avançament.....	55
9.3.2	Histèresi	58
9.3.3	Treball d'adhesió	58
9.3.4	Energia lliure superficial de la superfície sòlida	60
9.4	Comparació dels resultats obtinguts amb aigua ultrapura i D.M.E.M	61
10	PROPOSTES DE MILLORA	63
10.1	En relació a la metodologia de mesura de l'angle de contacte	63
10.2	En relació a la preparació de les mostres.....	63
10.3	Estudis futurs.....	64
	CONCLUSIONS	65
	AGRAÏMENTS	67
	BIBLIOGRAFIA	68
	Referències bibliogràfiques	68



1 Glossari

Es creu necessari i convenient clarificar la notació usada per a designar els diferents grups de provetes utilitzades. Cada grup representa un conjunt de cinc provetes de titani granallades amb un dels tipus de partícules abrasives usades i un dels mètodes d'esterilització amb els que s'ha treballat.

Grup 11: provetes sense esterilitzar i polides

Grup 12: provetes esterilitzades amb vapor d'aigua saturat i polides

Grup 13: provetes esterilitzades amb òxid d'etilè i polides

Grup 14: provetes esterilitzades amb radiació gamma i polides

Grup 21: provetes sense esterilitzar i granallades amb alúmina F-36

Grup 22: provetes esterilitzades amb vapor d'aigua saturat i granallades amb alúmina F-36

Grup 23: provetes esterilitzades amb òxid d'etilè i granallades amb alúmina F-36

Grup 24: provetes esterilitzades amb radiació gamma i granallades amb alúmina F-36

Grup 31: provetes sense esterilitzar i granallades amb alúmina F-60

Grup 32: provetes esterilitzades amb vapor d'aigua saturat i granallades amb alúmina F-60

Grup 33: provetes esterilitzades amb òxid d'etilè i granallades amb alúmina F-60

Grup 34: provetes esterilitzades amb radiació gamma i granallades amb alúmina F-60

Grup 41: provetes sense esterilitzar i granallades amb SiC F-36

Grup 42: provetes esterilitzades amb vapor d'aigua saturat i granallades amb SiC F-36

Grup 43: provetes esterilitzades amb òxid d'etilè i granallades amb SiC F-36

Grup 44: provetes esterilitzades amb radiació gamma i granallades amb SiC F-36



2 Prefaci

2.1 Origen del projecte

La naturalesa fisicoquímica de la superfície d'un material que treballarà com a biomaterial és cabdal en els processos d'adhesió proteica i cel·lular, que determinen el creixement de teixit cel·lular circumdant al biomaterial, que és el que es pretén assolir en elevat grau, per exemple, per tal d'assolir una bona capacitat d'osteointegració.

L'estudi de l'estat superficial mitjançant mesures de l'angle de contacte permeten caracteritzar propietats molt significatives de l'estat fisicoquímic de la superfície.

2.2 Motivació

Es pretén visualitzar tendències i correlacions entre la mesura de l'angle de contacte i les diferents condicions dels materials estudiats, que s'han tractat amb distints processos d'esterilització i de granallat donant lloc a una certa rugositat controlada. L'estudi té la motivació de trobar configuracions que donin lloc a característiques d'elevada hidrofilitat amb els líquids de contacte usats, ja que es parteix de la hipòtesi, encara no establerta, que cal un bon contacte físic, per tant, un angle de contacte baix per tal de facilitar l'adhesió proteica.



3 Introducció

La implantació d'un biomaterial en un ésser viu dona lloc a una doble acció entre l'organisme receptor i el material sintètic. Aquest fa que l'organisme reaccioni i, en un principi, el reconeix com un element aliè, i aquest darrer provoca una acció sobre el biomaterial, que donarà lloc a una resposta específica d'aquest.

En el marc en què es parla, l'ús de la paraula biomaterial contempla el seu caràcter de biocompatibilitat, ja que el Ti c.p. presenta una biocompatibilitat excel·lent, sense caure en el parany d'entendre la biocompatibilitat com una propietat intrínseca del material, fet que no és cert. Un determinat material pot ser en unes determinades condicions biocompatible i en d'altres no tal com passa amb el polietilè en les pròtesis de maluc; en volum, presenta una bona biocompatibilitat, però com a partícules de desgast, no, ja que s'allibera cap als teixits circumdants tot provocant una reacció inflamatòria, coneguda col·loquialment com la malaltia de les partícules.

El titani és un material bioinert, fet que fa que no indueixi una resposta específica a l'organisme receptor característica dels materials bioactius, presenta una bona biocompatibilitat i una excel·lent capacitat d'osteointegració. Quan el titani c.p. s'implanta en teixit dur, l'os es capaç de créixer ordenat en contacte directe amb l'implant, sense una apreciable càpsula fibrosa al seu voltant. No obstant, l'implant no es troba adherit a l'os i s'aprecia una fina capa de colagen d'escassos 5-10 nm de gruix. Aquest fet és l'origen de l'excel·lent biocompatibilitat que presenta, donant lloc al fet de no provocar toxicitat i a la lleu reacció a cos estrany que genera a l'organisme. Això fa que pugui portar a terme la seva funció d'ancoratge mecànic a llarg termini de manera òptima. L'elevada resistència a la corrosió, unes propietats mecàniques més adaptades als requeriments com a substitut de teixit dur amb suport de càrrega a les que presenten els polímers i ceràmics, una conductivitat tèrmica relativament baixa en comparació amb d'altres metalls, ..., fan que sigui un material adient per a la substitució de teixit dur, per exemple en implants dentals.

Com a conseqüència de la implantació d'un biomaterial, en qüestió de segons, es forma una pel·lícula fina de naturalesa proteica sobre la superfície d'aquest. L'orientació de les proteïnes adherides depèn dels enllaços que formen amb la superfície del substrat. Així diferents característiques de la superfície sòlida (substrat) poden modificar l'activitat biològica d'aquestes proteïnes i, per tant, donar lloc a l'adhesió d'altres proteïnes distintes que poden donar lloc a una altra resposta cel·lular.

Les cèl·lules tenen en la seva membrana externa unes determinades proteïnes d'adhesió, anomenades integrines, que determinen l'acoblament o no amb la pel·lícula proteica segons



reconeguin o no dites proteïnes. Per això, la bona l'adhesió de certes proteïnes és cabdal per al posterior reconeixement de les cèl·lules i l'adhesió i creixement d'aquestes.

En el cas del titani, en concret de la capa superficial d'òxid (TiO_2), que és el que s'ha analitzat, la interacció de les cèl·lules amb la capa de TiO_2 ve mitjançada per les proteïnes de la matriu extracel·lular produïdes per la cèl·lula, que també produeix les proteïnes de la superfície cel·lular. Es creu que la fibronectina, que és una de les primeres proteïnes d'adhesió produïdes pels osteoblasts, cèl·lules formadores d'os, juga un paper rellevant en la interacció dels implants amb el medi immediat que els envolta. En conseqüència té un paper clau en l'osteointegració. [1]

L'abast de l'estudi, com ja s'ha esmentat, no abraça la temàtica de l'adhesió proteica ni de la posterior adhesió cel·lular, sinó que es pretén caracteritzar la superfície del substrat mitjançant mesures de l'angle de contacte amb dos líquids de naturalesa diferent, però que no són aliens al medi fisiològic d'un ésser viu, per tal de veure quines configuracions de mètode d'esterilització i rugositat superficial donen un caràcter més hidrofílic en relació als líquids de contacte utilitzats. Així, s'entén que una major hidrofilitat permetrà un millor contacte físic entre el medi líquid i el substrat sòlid i així s'afavorirà l'adhesió proteica i, com a conseqüència d'això, la cel·lular. Aquest argument no deixa de ser ambiciós i una mica arriscat, però es creu lícit pensar que un mal contacte físic entre el medi líquid i el substrat sòlid no porti a una adhesió proteica adient. La majoria d'estudis coincideixen en què una superfície hidrofílica és beneficiosa per a l'adhesió, dispersió i diferenciació cel·lular, mentre que les hidrofòbiques afavoreixen la proliferació cel·lular.

L'adhesió proteica ve governada per la naturalesa fisicoquímica de la superfície i és aquest punt el nus de l'estudi. En el caràcter hidrofílic de les superfícies, la interacció de les proteïnes amb aquesta té un determinat pes per a determinar la hidrofilitat; les més estudiades són la fibronectina, la vitronectina i l'albumina per estar directament relacionades amb l'adhesió i conformació estructural de la cèl·lula. Malgrat els estudis no permeten discernir quina dona lloc a una major hidrofilitat, tots coincideixen en la necessitat de tenir una superfície altament hidrofílica per afavorir l'ancoratge mecànic del teixit dur. [2], [3], [4]

3.1 Objectius del projecte

La posada en funcionament de l'aparell de mesura d'angles de contacte *Oca 15 plus* (Dataphysics, Alemanya) per tal de poder caracteritzar la mullabilitat dels líquids amb el titani, usat com a substrat.

Establir i avaluar la capacitat del paràmetre θ , angle de contacte, per a caracteritzar les propietats fisicoquímiques del substrat.



Identificar i quantificar la influència de la rugositat, esterilització i naturalesa química de la superfície en la mullabilitat del Ti c.p.

Obtenció dels paràmetres treball d'adhesió i energia lliure superficial a partir dels dos líquids usats i comparar-los per les diferents superfícies.

Establir qualitativament la influència que tenen les proteïnes presents al medi de cultiu sobre la mullabilitat del Ti c.p.

L'assoliment d'unes determinades condicions de rugositat i d'esterilització que donin lloc a una hidrofilitat rellevant en relació als líquids de contacte utilitzats.

3.2 Abast del projecte

Cal ser conscients que s'ha treballat amb líquids, a priori, no aliens al medi fisiològic que mulla tot teixit viu, com són l'aigua ultrapura, ja que el percentatge d'aigua en el cos humà és d'un 70 % aproximadament; i el medi de cultiu D.M.E.M., que inclou ions i molècules orgàniques, com ara proteïnes i hidrats de carboni. No obstant, no són iguals al medi fisiològic.

Lluny de fer una anàlisi quantitativa d'adhesió proteica i creixement cel·lular, es pretén determinar unes característiques de caire fisicoquímic del substrat que permetin assolir una important hidrofilitat, assegurant un bon contacte físic entre el líquid i la superfície sòlida.

L'abast del projecte correspon a un estudi previ per tal de quantificar característiques superficials del titani, que permetin establir en posteriors estudis les condicions fisicoquímiques idònies per tal d'assolir una bona osteointegració, és a dir, una bona integració biològica i funcional de l'implant metàl·lic.



4 Fonaments teòrics

Es presentaran des d'una visió formal tots aquells conceptes usats al llarg del projecte i s'inclouran descripcions dels mètodes de mesura més comuns dins l'àmbit de l'estudi de les magnituds i processos que intervenen a les interfícies.

Com a aclariment, l'ús de les designacions tensió i energia lliure superficial, en detriment d'interficial, i a la inversa, és només una qüestió de nomenclatura. En el cas de líquids i sòlids en contacte amb l'aire, un cert gas o amb el seu corresponent vapor es parla de tensió i energia lliure superficial; en canvi, si les fases lliúndars amb els sòlids i líquids són fases condensades (líquides o sòlides), llavors es parla de tensió i energia lliure interfacial.

La tensió superficial dels líquids i de l'energia lliure superficial dels sòlids tenen el seu origen en les superfícies lliúndars de les fases condensades (sòlides o líquides), ja que apareixen forces intermoleculares i/o interatòmiques descompensades. L'existència d'aquestes dues magnituds es deu a la diferència de l'energia lliure que presenten les molècules de la superfície en comparació amb les del volum.

Abans de profunditzar en els aspectes més formals, es creu convenient introduir l'equació de Young, que governa l'equilibri d'una gota de líquid sobre un substrat sòlid, per la seva rellevància dins l'estudi de la mullabilitat de líquids en sòlids.

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} , \quad (\text{Eq. 4.1})$$

on γ_{sv} és l'energia lliure superficial del sòlid i γ_{sl} l'energia interfacial sòlid-líquid.

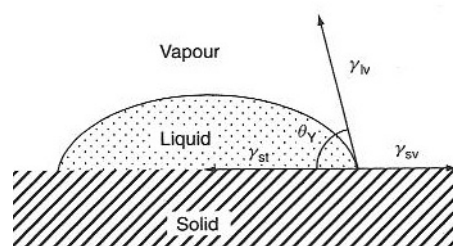


Fig. 4.1. Imatge esquemàtica d'una gota de líquid que mulla un sòlid. Catherine Lam, C.N., Lu, J.J., Neumann, A.W. *Measuring Contact Angle*.



4.1 Tensió superficial/interficial i energia lliure superficial/interficial

L'anàlisi del significat de la tensió superficial es pot enfocar des de dues vessants que donen lloc a dues definicions diferents.

Una de les dues definicions contempla la tensió superficial, denotada per γ , com una força que opera en una superfície i que actua perpendicularment i cap a l'interior d'aquesta des del llindar físic de la interfície; aquesta tendeix a disminuir l'àrea de la interfície. La força actua sobre tot el marge interficial i perpendicularment a la línia que representa una unitat de longitud de la superfície. Les dimensions de N/m de la tensió superficial permeten visualitzar aquesta definició en termes d'una força per unitat de longitud.

La segona definició es fa en termes energètics i relaciona la tensió superficial amb el treball necessari per a incrementar l'àrea d'una superfície. Així la tensió superficial es pot escriure com

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}, \quad (\text{Eq. 4.2})$$

i les dimensions de J/m^2 permeten visualitzar aquesta definició en termes d'una energia per unitat de superfície, necessària per a crear-la.

Contràriament al cas dels líquids, en els sòlids no es pot assegurar sempre que la tensió superficial sigui igual a l'energia lliure superficial, que també rep el nom d'excés específic d'energia lliure. Per a comprendre aquest fet es pot pensar el procés de formació d'una nova superfície en dues etapes, la primera correspon al trencament del sòlid o del líquid per a exposar-se a la nova superfície mantenint els àtoms en la mateix posició que tenien abans de patir la separació i la segona correspon a l'evolució dels àtoms cap a les noves posicions d'equilibri. En els líquids aquests dos passos ocorren simultàniament o en temps molt curts, però en els sòlids el segon pas té lloc molt lentament degut a la menor mobilitat dels àtoms superficials, que dona lloc a l'existència d'una superfície de no equilibri, de la qual no es pot definir estrictament una tensió superficial com en els líquids, però sí es pot parlar d'energia lliure superficial.



Shuttleworth dóna una relació entre l'energia lliure superficial i la tensió superficial que per a un sòlid anisotròpic on l'àrea s'incrementa en dues direccions un dA_1 i un dA_2 , l'increment total d'energia lliure es donat pel treball reversible en contra de les tensions superficials γ_1 i γ_2 ,

$$d(AF_s) = \gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2, \quad (\text{Eq. 4.3})$$

on F_s és l'energia lliure per unitat d'àrea, energia lliure superficial o excés específic d'energia lliure. Si el sòlid és isotròpic, llavors $\gamma_1 = \gamma_2$ i es té que

$$\gamma = \frac{d(AF_s)}{dA} = F_s + A \frac{d(AF_s)}{dA}. \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Pels líquids, el segon terme de l'equació és zero ja que els àtoms que formen part de la interfície assolixen l'equilibri gairebé de forma instantània o en temps molt curts, per tant, la tensió superficial coincideix amb l'energia lliure superficial. Igual succeeix amb sòlids que tenen una superfície d'equilibri. En canvi, pels sòlids que no presenten superfícies d'equilibri, ambdues magnituds són diferents. [5], [6]

4.2 Treball d'adhesió

El treball d'adhesió és un paràmetre que informa de l'energia necessària (per unitat de superfície) per a separar dues fases condensades en contacte. En certa manera, dóna informació de la magnitud de la interacció entre els àtoms i/o molècules d'ambdues fases.

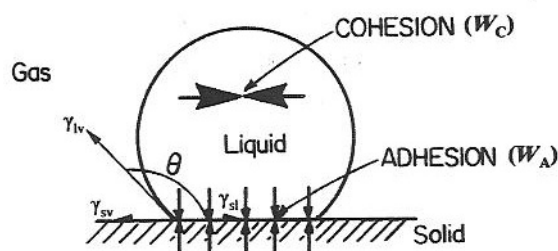


Fig. 4.2. Imatge esquemàtica que il·lustra la competició entre el treball d'adhesió, W_A , i el treball de cohesió, W_C . Zhenghe, X., Masliyah, J.H. *Contact angle measurements on oxide and related surfaces*.



S'ha usat la següent expressió, derivada de l'equació de Young, per a determinar-lo

$$AW = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta_a), \quad (\text{Eq. 4.5})$$

on γ_{lv} és la tensió superficial del líquid i θ_a l'angle de contacte d'avançament.

Quan l'angle de contacte és inferior a 90° , l'energia superficial del sòlid és major que l'energia interfacial entre el sòlid i el líquid. S'estableixen interaccions atractives entre el sòlid i el líquid que fan que l'energia superficial de l'interfície disminueixi i, qualitativament es pot dir que el sòlid prefereix el líquid que l'ambient gasós, donant lloc a un elevat treball d'adhesió en comparació amb la situació de no mullat. En canvi, quan l'angle de contacte és superior a 90° , el líquid no mulla el sòlid; això reflecteix la interacció no cohesiva entre el líquid i la superfície sòlida. En aquest cas el treball d'adhesió és petit. [7]

4.3 Energia lliure superficial dels sòlids

Una interfície és una zona de transició entre dues fases distingibles i identificables. Entre dues fases en contacte sempre hi ha una regió on les propietats intensives o intrínseques d'una fase canvien cap a les propietats de l'altra fase.

Els àtoms i les molècules a les interfícies tenen un medi que els envolta especial en comparació amb el medi que envolta els àtoms i les molècules de la zona interna del volum. Tenen energies i reactivitats diferents a les que tenen els àtoms i molècules de mateixa naturalesa de dins el volum. Una unitat estructural, àtom o molècula, de dins el volum sofreix en promig un camp de forces uniforme degut a la interacció amb els seus veïns. Degut a què les unitats estructurals a la superfície es troben en un ambient energètic distint, la seva energia lliure canvia respecte a l'energia lliure de les unitats del volum; tenen una energia lliure major que és proporcional a l'àrea de la nova superfície formada, que ha provocat que determinats àtoms i molècules es trobin en una situació singular, i a la densitat d'unitats interfacials. Aquesta energia addicional rep el nom d'excés d'energia lliure, que no és igual a l'energia lliure total del sistema. L'excés d'energia lliure específic es refereix a l'energia per unitat d'àrea, o sigui a l'energia lliure superficial o a l'excés d'energia lliure específic.

Així, les superfícies o interfícies tenen la capacitat d'emmagatzemar energia extra del sistema. Amb paraules planeres, són magatzems d'energia. Aquest excés d'energia és el que juga un paper rellevant en els fenòmens superficials i és el que s'ha avaluat.



Les unitats de la tensió superficial i de l'excés d'energia lliure superficial són dimensionalment equivalents i per a un líquid pur en equilibri amb el seu vapor són numèricament iguals. Aquestes representen propietats intensives del sistema a diferència de l'excés d'energia lliure que depèn de l'àrea de la superfície considerada.

Pels sòlids, en els que les unitats estructurals no es poden reorganitzar a la nova situació, a diferència dels líquids en què assoleixen l'equilibri ràpidament, la tensió superficial no és igual l'energia lliure superficial. En el cas dels sòlids s'usa una nova definició de tensió superficial que és la força necessària per a dur la nova superfície formada a l'estat d'equilibri.

Sovint, s'intercanvien les paraules tensió superficial i energia superficial, però s'ha d'esmentar que ambdós paraules no són sinònims en exactitud. La tensió superficial s'usa per a tractar la termodinàmica de superfícies i interfícies de sistemes isotròpics, més propis dels líquids, i l'energia lliure superficial s'usa per a tractar la termodinàmica de sistemes anisotròpics, més propis dels sòlids. [8], [9]

4.3.1 Avaluació de l'excés d'energia lliure específic. Equació d'estat per a les energies lliures superfícials

De l'equació de Young només poden ser mesurats directament els paràmetres angle de contacte, θ , i tensió superficial del líquid de contacte, γ_{lv} . Per a estimar l'energia lliure interfacial sòlid-líquid i l'energia superficial sòlid-vapor, γ_{sl} i γ_{sv} respectivament, cal informació addicional. Zisman fou el primer en adonar-se que per a un sòlid donat, els angles de contacte mesurats no variaven a l'atzar d'un líquid a un altre, sinó que canviaven amb la tensió superficial d'aquests. Treballs més recents de Li i Neumann i Kwok i Neumann verifiquen que el producte $\gamma_{lv}\cos\theta$ és funció de γ_{lv} i γ_{sv} ,

on la funció f és desconeguda. Aplicant l'equació de Young, l'expressió anterior es pot

$$\gamma_{lv} \cos \theta = f(\gamma_{lv}, \gamma_{sv}) \quad (\text{Eq. 4.6})$$

reescriure com

i, per tant,

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = f(\gamma_{lv}, \gamma_{sv}) \quad (\text{Eq. 4.7})$$



$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} - f(\gamma_{lv}, \gamma_{sv}) = F(\gamma_{lv}, \gamma_{sv}), \quad (\text{Eq. 4.8})$$

on $F(\gamma_{lv}, \gamma_{sv})$ és una funció també desconeguda que rep el nom d'equació d'estat per a les tensions interfacials. Una vegada determinada l'equació d'estat i combinant l'expressió de Young amb l'equació 4.8, es pot avaluar l'energia lliure superficial del sòlid, γ_{sv} (expressada també per F_s), amb la mesura de l'angle de contacte i de la tensió superficial del líquid de dispensació.

$$\gamma_{sl} = F(\gamma_{lv}, \gamma_{sv}) = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_{sv}} \exp\left(-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2\right), \quad (\text{Eq. 4.9})$$

on β és una constant empírica de valor $0,0001247 \text{ (m}^2/\text{mJ)}^2$. [10]

4.3.2 Avaluació de l'excés d'energia lliure específic a partir de mesures de la histèresi en angles de contacte

Chibowski proposà un model fonamentat en la mesura de la histèresi en angles de contacte per a estimar l'excés d'energia lliure específic sòlid-vapor. Dit model s'expressa amb l'equació

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \frac{(1 + \cos \theta_a)^2}{(1 + \cos \theta_r)^2 - (1 + \cos \theta_a)^2}, \quad (\text{Eq. 4.10})$$

on θ_a i θ_r són els angles d'avançament i de retrocés respectivament. [11]

4.4 Histèresi en la mesura d'angles de contacte

L'angle de contacte és un paràmetre d'interès en problemes on la interfície és rellevant, com ara la detergència, flotació, mullabilitat de superfícies,..., però de vegades la seva interpretació és complexa, ja que la majoria de superfícies exhibeixen dos angles de contacte diferents estables, el d'avançament, θ_a , i el de retrocés, θ_r . [5]

Sovint es defineix la histèresi com la diferència aritmètica entre l'angle de contacte d'avançament, θ_a , i el de retrocés, θ_r ; així, la histèresi, $\Delta\theta$, s'expressa com



$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r. \quad (\text{Eq. 4.11})$$

L'origen de la histèresi encara no està del tot ben establert, però bona part de la literatura sobre aquest tema coincideix en què la histèresi en líquids estacionaris (líquids que presenten angles de contacte estàtics) s'atribueix a la rugositat superficial, a heterogeneïtats tals com contaminants, a noves disposicions de les molècules (reorganització molecular), a la interdifusió, adsorció, a la deformació superficial de la superfície sòlida, Moltes d'aquestes causes no es poden aïllar per separat, fet que fa que la comprensió i interpretació de la histèresi encara no estiguin ben resoltes.

Adam i Jessop suggereixen que la histèresi ve causada per forces de fricció que actuen al llarg de la superfície.

Shuttleworth i Bailey van proposar l'existència d'estats metaestables de la gota de líquid sobre la fase sòlida. Van realitzar una anàlisi geomètrica tal com va fer Gibbs. Van proposar que els angles de contacte aparents (angles mesurats respecte una línia horitzontal imaginària) depenien del pendent màxim i mínim de les irregularitats superficials. Si ψ i ψ' són els pendents màxim i mínim de la superfície ondulada, el punt metaestable en el qual un front d'avançament de líquid s'aturarà correspon a un angle de contacte aparent de valor $\theta + \psi$ en el cas dels angles d'avançament; en el cas dels de retrocés, el front de retrocés s'aturarà quan l'angle aparent assoleixi el valor de $\theta + \psi'$.

Estudis teòrics i experimentals suggereixen que existeix un valor llindar de rugositat, típicament d'uns 100 nm, per sota del qual la rugositat no influeix en la histèresi. Cal ser conscients que hi ha molts altres factors que indueixen histèresi i així aquesta pot ser present en mostres polides que presentin paràmetres R_a inferiors a 100 nm. [6]

4.4.1 Aparició de la histèresi quan es treballa amb el mètode de mesura d'angles de contacte *Sessile Drop*

Si es diposita una petita gota de líquid sobre una superfície, aquesta s'estén fins assolir un angle de contacte estable, θ . Si s'addiciona una mica més de líquid sobre, la línia de contacte (línia on coexisteixen les fases sòlida, líquida i vapor) avança i la gota exhibeix un altre angle una vegada arribat al nou equilibri, que rep el nom d'angle de contacte d'avançament, θ_a . Si pel contrari, es retira, en aquesta darrera situació, una mica de líquid, l'angle de contacte de la gota disminueix cap un valor θ_r , que és l'angle de contacte de retrocés, abans que la línia de contacte retrocedeixi.



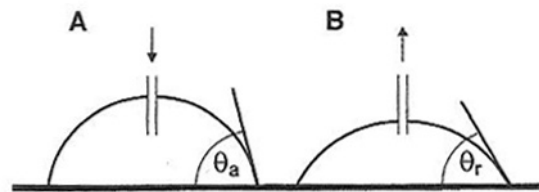


Fig. 4.3. A: addició de líquid a la gota i avançament de la línia de contacte fins assolir θ_a .
 B: extracció de líquid mentre la línia de contacte roman fixada i l'angle decreix fins a θ_r . Extrand, C.W. *Hysteresis in contact angle measurements*.

4.5 Mètodes per a la determinació d'angles de contacte i tensions superficials/interficials

Els mètodes *Sessile Drop* i *Pendant Drop*, per a determinar l'angle de contacte d'una gota de líquid que mulla un substrat sòlid i la tensió superficial del líquid de contacte respectivament, són tècniques que usen l'anàlisi geomètrica de la interfície formada per una gota; tècnica coneguda amb el nom d'*ADSA* (*Axisymmetric Drop Shape Analysis*). En concret, s'ha treballat amb l'*ADSA-P* (*Axisymmetric Drop Shape Analysis – Profile*). Per a simplificar l'anàlisi i així poder treballar amb imatges amb dues dimensions es requereix una elevada simetria axial de les gotes. Ambdós mètodes esmentats corresponen a les dues principals aplicacions d'aquesta tècnica.

Les forces de contorn que inclouen les superficials, que condueixen a formes esfèriques, i les gravitacionals, que actuen en el sentit d'allargar la gota, dicten la morfologia de la interfície, governada per l'equació de Laplace de la capil·laritat

$$\Delta P = P_l - P_v = \gamma_{lv} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right), \quad (\text{Eq. 4.12})$$

coneguda també per equació de Young-Laplace, que determina l'equilibri mecànic d'una superfície corba que separa dues fases. ΔP és la diferència de pressió a través de la interfície líquid-vapor, P_l i P_v són les pressions a la banda on hi ha el líquid i a on hi ha el vapor respectivament de la interfície; γ_{lv} és la tensió superficial del líquid, R_1 i R_2 són els principals radis de curvatura de la interfície.



La tècnica *ADSA-P* permet determinar angles de contacte i tensions interfacials líquid-fluid a a partir del perfil de les gotes de líquid. D'una forma aclaridora, aquesta tècnica es basa en l'ajust dels perfils experimentals de les gotes amb els teòrics, proporcionats per l'equació de Young-Laplace amb condicions de contorn adients, com són la gravetat local i la diferència de densitat entre les dues fases que conformen la interfície. La millor corba d'ajust s'identifica cercant la mínima desviació entre els perfils experimentals de les gotes dels perfils teòrics. Així, per a un perfil experimental donat d'una gota de líquid, el programa permet cercar la corba teòrica que minimitza les desviacions dels punts analitzades, o en altres paraules que s'ajusta més, és la usada per a calcular l'angle de contacte i la tensió interfacial. Dit programa varia els paràmetres de l'equació teòrica fins assolir una que és la que presenta una desviació menor respecte a l'experimental.

La següent imatge mostra la comparació entre els punts experimentals U_i escollits del perfil de la gota dispensada i la corba teòrica obtinguda a partir de l'equació de Laplace. Es calcula les respectives desviacions, d_i , dels punts experimentals escollits respecte a la corba teòrica i minimitza dites desviacions. Com a resultat es troben unes condicions per a l'equació de Laplace que donen lloc a una corba teòrica que no es més que el millor ajust cercat.

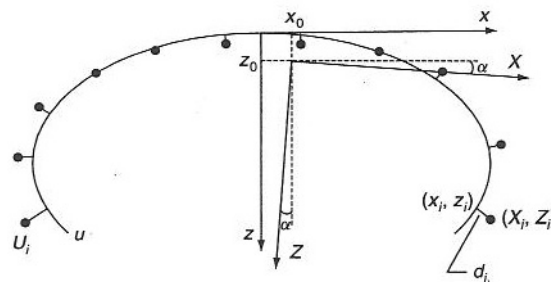


Fig. 4.4. Comparació entre els punts experimentals i la corba laplaciana. Catherine Lam, C.N., Lu, J.J., Neumann, A.W. *Measuring contact angle*.

Mentre els eixos de coordenades del perfil de la gota experimental i el de la corba teòrica no coincideixin, el punt (x_0, z_0) i l'angle de rotació α s'hauran de tenir en compte. Ambdós són paràmetres d'optimització. El programa crea una funció que recull totes les d_i i minimitza globalment aquestes distàncies donant com a resultat una determinada corba laplaciana, que correspon al millor ajust. El paràmetre θ , angle de contacte, s'usa com a paràmetre d'optimització.



La forma d'equilibri d'una gota es pot determinar numèricament amb la solució de l'equació de Laplace juntament amb adients condicions de contorn. La tècnica crea una funció que representa la discrepància entre la corba teòrica calculada a partir de l'equació de Laplace i el perfil real de la gota, la minimitza i dóna com a resultat un corba laplaciana.

Per un perfil experimental d'una gota, la corba teòrica que minimitza la funció objectiu s'usa per a calcular θ i γ , que és la tensió superficial. [12]

4.5.1 Mètodes *Sessile Drop* per a la determinació de l'angle de contacte i *Pendant Drop* per a determinar tensions superficials/interficials

Aquests mètodes s'explicaran amb detall en els apartats 5.1 i 5.2 del capítol 5.

Cal esmentar que per a què les mesures d'angles de contacte siguin reproduïbles és fonamental definir i obeir unes condicions estàndard de l'entorn del nostre sistema; al mateix temps, també és indispensable realitzar un treball metòdic seguint un cert protocol preestablert o estandaritzat.

Cal tenir present que hi ha una multitud de paràmetres que influeixen a l'hora de fer les mesures i que cal tenir-los, com a mínim, presents i en la mesura de les possibilitats quantificats. Entre aquests factors, es distingeixen la qualitat del líquid, el temps de realització de les mesures, la temperatura, el volum de les gotes dispensades, el valor de la gravetat local (en determinats casos cal considerar les variacions de la gravetat amb la latitud del lloc on es realitza la recerca), la densitat del líquid dispensat, la qualitat de la superfície (i la preparació d'aquesta), la velocitat de dispensació, el volum de la gota, el medi ambient de la gota (entorn immediat que l'envolta), l'evaporació del líquid, l'adsorció i/o absorció d'aquest per part de la superfície, el treball amb superfícies parcialment solubles,

El fonament d'aquest mètode rau en l'anàlisi del perfil d'una gota que mulla un determinat sòlid; s'estudia amb això la mullabilitat d'un líquid en un determinat sòlid.

En el mètode *Sessile Drop* no és necessari conèixer el valor de la gravetat ni la densitat del líquid dispensat per tal determinar θ . En canvi, sí que es necessari conèixer la gravetat i les densitats del líquid i del vapor per a mesurar la tensió superficial d'un líquid o la tensió interfacial entre dos líquids. [13]



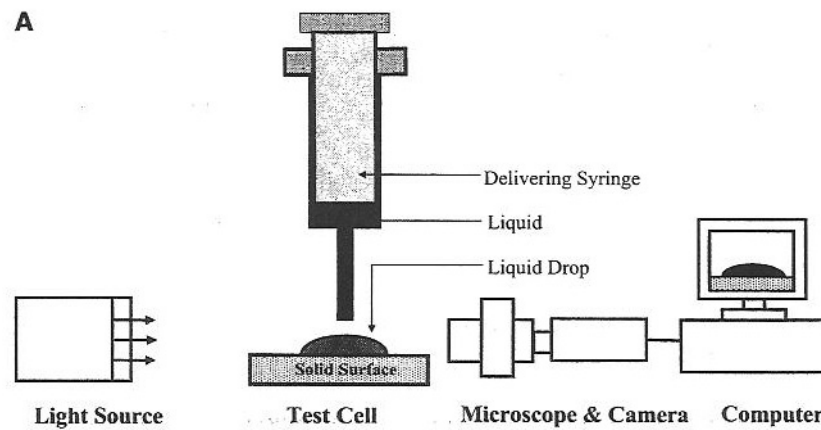


Fig. 4.5. A: dispositiu de captació d'imatges *Sessile Drop* i *Pendant Drop*. Yongan, G. *Contact angle measurement techniques for determination of wettability*

4.6 Caracterització topogràfica de la superfície de les diferents mostres

Per a caracteritzar superficialment la topografia de les distintes mostres, polides i granallades, esterilitzades amb diferents mètodes i sense esterilitzar, s'ha fet servir la interferometria òptica.

El fonament físic de les mesures rau en la quantificació de la rugositat a partir de les interferències constructives que es produeixen quan un emissor de llum policromàtica incorporat a l'interferòmetre òptic avança una certa distància predeterminada cap a la mostra emprada.

S'ha usat el paràmetre R_a , que és la mitjana aritmètica de les desviacions del perfil, per a quantificar la rugositat en alçada i el paràmetre P_c per a fer-ho en relació a la distribució horitzontal dels pics i de les valls, d'acord amb les conclusions d'Aparicio [14].



4.6.1 Paràmetre R_a

És la mitjana aritmètica del valor absolut de les distàncies des de la línia mitjana al perfil $R(Y_i)$ dins la regió de la mostra utilitzada. Aquesta línia mitjana actua com a línia de referència per al càlcul dels diferents paràmetres, i s'obté per un ajust del perfil R de la mostra per mínims quadrats.

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N |Y_i|}{N}. \quad (\text{Eq. 4.13})$$

4.6.2 Paràmetre P_c

Correspon al nombre de parells pic-vall (cicles) per unitat de longitud al llarg de la línia mitjana del perfil, sempre dins de la regió de mostra tractada. Es dibuixen dues línies paral·leles a la línia mitjana, que reben el nom de línies de comptatge, una per damunt i l'altra per sota que es troben a una distància de valor igual al corresponent al R_a de dita mostra (cal esmentar que l'elecció de la distància d'aquestes línies només és un criteri per tal de poder interpretar els resultats; es podria haver escollit una altra distància de separació entre les diferents línies). Cada cicle del perfil que intersecciona amb la línia mitjana, en el que el pic sobrepassa la línia de comptatge superior i la vall corresponent cau per sota de la línia de comptatge inferior es compta com un cicle pic-vall. [14]



5 Posada en funcionament de l'aparell Oca 15 plus

La posada en funcionament de l'aparell de mesura d'angles de contacte *Oca 15 plus* (Dataphysics, Alemanya) ha esdevingut, com és obvi, l'eina bàsica per a realitzar la part experimental. Les mesures de l'angle de contacte i de la tensió superficial dels líquids de contacte s'han determinat amb els mètodes *Sessile Drop* i *Pendant Drop*, respectivament, amb el suport del *software SCA 20* (Dataphysics, Alemanya).

Per tal de no allunyar-se de l'abast del projecte, en aquest capítol s'explicaran l'essència del mètode de mesura d'angles de contacte *Sessile Drop* en el cas d'angles estàtics (d'equilibri) i la del mètode *Pendant Drop* per a mesurar tensions interfacials, les diferents opcions i la manera de procedir del *software SCA 20* en relació a aquests mètodes. Així només es tractaran les opcions de l'aparell usades per a obtenir les mesures experimentals.

Prèviament a procedir a explicar aquests mètodes, es parlarà del disseny i fabricació de la cambra climàtica per a realitzar les mesures, punt cabdal per a tenir controlat el medi exterior immediat que envolta la gota, i així fer que les mesures puguin ser representatives i reproduïbles.

5.1 Disseny i fabricació de la cambra climàtica

Per tal de donar sentit i capacitat de reproducció a les mesures d'angle de contacte cal controlar acuradament el medi ambient que envolta les gotes. Per això es va dissenyar una cambra climàtica de base quadrada de 10 cm de costat, d'igual àrea que la plataforma per a dipositar les mostres que serveix de suport, i 3,8 cm d'alçada. L'estructura és de polimetilmetracrilat, exceptuant la part central dels laterals del paral·lelepípede que es troben un front a la càmera de vídeo i l'altre front el focus de llum difosa que són de vidre òptic per a facilitar la captació de les imatges i així obtenir imatges el més nítides possibles.

La cambra té una obertura lateral amb una porta per tal de poder col·locar les mostres i una petita obertura de forma rectangular de 5 cm per 2 mm en la part superior per tal que l'agulla per a fer les dispensacions pugui penetrar dins la cambra.

La finalitat principal de la cambra climàtica ha estat la de poder controlar que l'entorn immediat de les gotes de líquid de contacte sigui un ambient format per vapor saturat del propi líquid, i així evitar possibles evaporacions del líquid de la gota.



5.2 Mètode *Sessile Drop* de mesura d'angles de contacte

Com ja s'ha esmentat, es farà referència a la mesura d'angles estàtics, que assoleixen l'estabilització de la gota just després de dispensar-la, una situació d'equilibri que presenta un angle de contacte estable. Al final, es farà un petit incís de les possibilitats que ofereix el *software* per a mesurar angles de contacte dinàmics i els angles d'avançament i de retrocés.

Es dispensa una gota de líquid sobre un determinat substrat que per un costat s'il·lumina amb llum difosa i per l'altre es capta llur imatge. El procés de dispensació tant es pot fer manualment com automàticament amb el sistema mecànic de l'aparell; s'aconsella aquest últim ja que es pot controlar amb més precisió el volum de líquid de la gota. El *software SCA 20* permet determinar l'angle de contacte segons quatre mètodes diferents

1. Ajust circular. És el mètode més ràpid, però també el menys acurat
2. Ajust el·lipsoidal. Correspon al mètode estàndard de mesura
3. Línia tangent; mètode basat en el traç de la línia tangent a la corba donada pel perfil de la gota en el punt triple
4. Ajust per Young-Laplace (Y-L). És el mètode més lent dels quatre, però també el més acurat. Aquest també proporciona, al mateix temps, la tensió superficial del líquid si s'introdueixen la gravetat local, les densitats del líquid i la del medi gasós que envolta la gota.

Cal notar que la diferència en l'obtenció dels resultats pels distints mètodes és molt minsa, sent l'ajust per Young-Laplace el mètode més lent que pot trigar en donar el resultat d'un a dos segons. Els tres primers mètodes (1, 2, i 3) proporcionen l'angle de contacte corresponent al punt triple situat a l'esquerra de la imatge pertinent, θ_e , i el situat a la dreta, θ_d . En canvi, el darrer mètode (4) proporciona directament l'angle de contacte, θ .

En el mètode *Sessile Drop* no és necessari conèixer el valor de la gravetat ni la densitat del líquid dispensat per tal de determinar l'angle de contacte.

Per tal de procedir a determinar l'angle de contacte, cal escollir, en primer lloc, la forma bàsica de la gota del menú de possibilitats que ofereix el programa. Després es connecta la càmera de vídeo per tal de visualitzar la dispensació i es procedeix a fer aquesta; la dispensació automàtica permet establir la velocitat de caiguda i el volum de la gota. Un cop dispensada la gota cal ajustar l'objectiu de la càmera, els augments i la intensitat de la llum per tal d'assolir una imatge el més nítida possible. Dita imatge es pot guardar amb l'opció *Snap the Image*.



Per a procedir al càlcul de l'angle cal establir la línia base, reconèixer la forma de la gota (perfil d'aquesta) i posteriorment continuar amb el càlcul pròpiament dit. L'ajust de la línia base es pot realitzar de forma manual o de forma automàtica. La icona $\theta\gamma$ de la pantalla principal permet realitzar la determinació de la línia base, el reconeixement del perfil de la gota i el posterior càlcul a la vegada, tot prement aquesta. En el cas de tenir angles propers a 90° i treballar amb una superfície no reflectant, cal establir la línia base de forma manual.

En el cas d'obtenir angles de contacte dinàmics, en els que l'angle varia amb el temps, es poden distingir dues alternatives per tal d'enregistrar les mesures; en el cas que els líquids dispensats sobre el substrat s'estenen amb facilitat sense arribar, amb un relatiu poc temps, a un angle de contacte estàtic, és aconsellable usar l'opció *Movie Function* per tal d'enregistrar una pel·lícula de l'evolució de l'angle amb el temps; el càlcul i l'anàlisi d'aquest es poden fer un vegada la pel·lícula s'hagi gravat. Per a processos dinàmics però amb un ràtio de canvi de l'angle amb el temps no tan brusc, s'aconsella usar l'opció *Dynamic Tracking Function*, que cal prémer abans de realitzar la dispensació; així es pot anar avaluant l'angle de contacte cada cert temps predeterminat, que el *software* permet variar i així canviar la freqüència en la presa de dades.

Per tal d'avaluar els angles de contacte d'avançament, θ_a , i de retrocés, θ_r , existeix l'opció *ARCA: Advancing and Receding Contact Angle*, que permet dispensar un cert volum de gota i després recuperar la quantitat que es predetermini; cal usar simultàniament l'opció *Dynamic Tracking Function* per tal d'emmagatzemar les dades. [15]

5.3 Mètode *Pendant Drop* de mesura de tensions superficials de líquids

La forma del perfil d'una gota de líquid que surt d'un capil·lar es deu a les contribucions de dues forces, la deguda a la tensió superficial del líquid, que actua mantenint la gota en una forma esfèrica per a minimitzar la superfície i així la seva energia, i a la força de l'acceleració de la gravetat, el pes, que tendeix a allargar-la. L'equilibri d'aquestes dues forces dóna lloc a una determinada curvatura de la forma de la gota que roman penjada de l'extrem del capil·lar. Aquesta morfologia ve regida per l'equació de Young-Laplace. Així, si es determina la forma de la gota en el punt on el pes i la força deguda a la tensió superficial del líquid s'equilibren, es pot avaluar la tensió superficial d'aquest, introduint abans l'acceleració de la gravetat corresponent al lloc geogràfic on es realitza la mesura i les densitats del líquid i de la fase ambient gasosa.

Per tal de procedir a la mesura, cal establir primer el tipus bàsic de forma de gota amb què es treballarà. Després es gira la càmera de vídeo 90° , així la imatge de la gota es sostindrà



de dreta a esquerre o d'esquerre a dreta segons el sentit de gir de la càmera. Cal que l'elecció sigui coherent amb la forma de la gota escollida. Cal obrir també una pantalla de recopilació de resultats, que rep el nom de *Result Window* per tal de poder introduir en l'opció *System* d'aquesta la gravetat, les densitats del líquid i la de la fase ambient, que s'usen per a determinar la tensió superficial del líquid, i així també enregistrar els valors obtinguts.

Per a les mesures cal usar agulles on la gota que es formi no sigui excessivament esfèrica, per això es recomanen agulles de diàmetre el més gran possible.

De la mateixa manera que en el mètode *Sessile Drop*, la dispensació tant es pot fer manual com automàtica, però en aquest mètode és encara més convenient la dispensació automatitzada, ja que és adequat gravar una pel·lícula per tal de veure posteriorment com creix la gota i aturar la imatge just en el moment previ en què cau la gota. Aquesta és la situació que permet determinar la tensió superficial del líquid amb precisió.

Un cop es té la imatge adequada, cal calibrar-la adequant la grandària absoluta amb l'opció *Scaling of the Image Window*, determinar la forma de la gota amb l'opció *Determination of the Drop Shape* i procedir al càlcul amb l'opció de Young-Laplace. La icona θ/γ permet realitzar els tres darrers passos d'una sola vegada. [15]

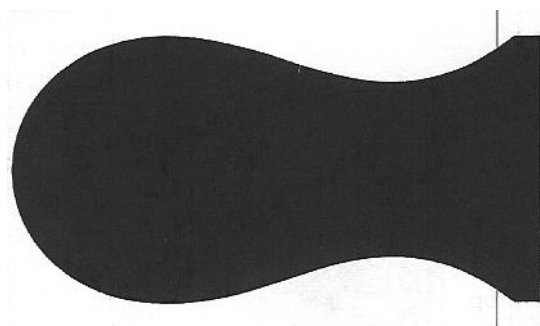


Fig. 5.1. Imatge adient d'una gota penjada d'un capil·lar, agulla, per a poder determinar la tensió superficial del líquid. *Operating manual DataPhysics OCA.*



6 Materials i substàncies emprades

En aquest punt, s'esmentaran els materials i substàncies emprades per a l'obtenció de les mesures de l'angle de contacte d'avançament, θ_a , i el de retrocés, θ_r , i el mode de preparació d'aquests.

6.1 Titani c.p. (comercialment pur) grau 2

Norma A.S.T.M. F67-89. *Standard Specification for Unalloyed Titanium for Surgical Implant Applications* (1989). Reapproved in 1991.

El titani comercialment pur (Ti c.p.) és disponible com a producte metal·lúrgic des dels anys 50 del segle passat i s'ha utilitzat en aplicacions on es requereix una moderada resistència mecànica combinada amb una alta resistència a la corrosió.

El Ti c.p. es disposa en diversos graus, els quals tenen diferents quantitats d'impureses, com ara el carboni, hidrogen, ferro, nitrogen i oxigen. En general, conté més de 1000 ppm d'oxigen i ferro, nitrogen, carboni i silici com a principals impureses. Degut a què petites quantitats d'impureses intersticials afecten en elevat grau les propietats mecàniques, és més còmode i útil distingir els diferents graus de titani per les propietats mecàniques en comptes de fer la distinció segons la seva anàlisi química.

6.1.1 Propietats físiques del titani

El titani és un metall de transició amb una estructura electrònica $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$, amb la capa d incompleta. Dita estructura electrònica és l'origen que el titani formi solucions sòlides amb molts elements substitucionals, amb un factor de grandària atòmica de fins un 20%, i tingui una elevada tendència per a formar solucions sòlides intersticials.

Presenta una transformació alotròpica a la temperatura de 882 °C; per sota d'aquesta, el titani pur presenta una estructura cristal·lina hexagonal compacta (H.C.P.), anomenada α , i per damunt, dita estructura pateix una transformació alotròpica que dóna lloc a una estructura centrada en el cos (B.C.C.).



Propietats	Valor
Nombre atòmic	22
Massa atòmica (g/mol)	47,88
Punt de fusió (°C)	1670 ± 5
Temperatura de transició (°C)	882 ± 2
Densitat (g/cm ³)	fase α (20 °C): 4,507 fase β (885 °C): 4,35
Conductivitat tèrmica (W/m °C)	17
Conductivitat elèctrica (% de la del Cu)	3,1

Fig. 6.1. Propietats físiques del titani.

6.1.2 Propietats mecàniques del titani

Les propietats mecàniques del titani depenen de la seva puresa. El grau 2 té un límit elàstic garantitzat de 275 MPa i una bona ductilitat i conformabilitat. També posseeix unes bones propietats a l'impacte a baixes temperatures, així com una excel·lent resistència al desgast i a la corrosió. [16]



Grau A.S.T.M.	Tensió a la ruptura (MPa)	Límit elàstic (MPa)
1	240	170-310
2	345	275-450
3	440	380-550
4	550	480-655

Fig. 6.2. Propietats mecàniques del titani.

6.2 Partícules per a granallar

F.E.P.A. 42-F-84. *Norme F.E.P.A. des grains de coridon electrofundu et de carbure de silicium pour abrasifs agglomerés* (1984).

Per tal de donar rugositat controlada a les mostres s'han fet servir partícules d'alúmina (Al_2O_3) F-36, F-60 i partícules de carbur de silici (SiC) F-36. L'òxid d'alumini és de color blanc i les partícules de carbur de silici negres. L'interval de grandària de partícules d'alúmina F-36 va de les 425 μm a 600 μm ; les d'alúmina F-60 de 212 μm a 300 μm i les de carbur de silici F-36 de 425 μm a 600 μm .

L'elecció d'aquestes partícules abrasives s'ha fet per la seva naturalesa inert i biocompatible i la grandària d'aquestes per la rugositat que introdueixen, que afavoreix l'activitat biològica.

6.3 Aigua ultrapura Milli-Q

S'ha usat aigua de qualitat Milli-Q. És una aigua molt estudiada i on els seus paràmetres fisicoquímics estan ben establerts, tals com la densitat i la tensió superficial.

6.4 D.M.E.M. (Dulbecco's Modified Eagle Medium)

El D.M.E.M. és un medi de cultiu cel·lular que s'ha usat com a líquid de contacte. És una substància composta per sals inorgàniques, vitamines i aminoàcids. Aquesta ha estat



suplementada amb un 10 % en volum de F.C.S. (Fetal Calf Serum), que incorpora proteïnes, un 5 % en volum d'Estreptomicina i Penicil·lina, que són antibiòtics, un 5 % en volum de L-Glutamina i un 5 % en volum de Pirurat.



7 Aparells, muntatge i procediment experimental

S'esmentaran i introduiran els aparells fets servir per a obtenir les mostres quadrades de Ti c.p., els usats per a granallar les mostres i els per a esterilitzar-les.

Es descriurà el procediment experimental usat per a determinar els angles de contacte, les condicions d'assaig i tots els problemes i qüestions que han sorgit a l'hora de fer les mesures.

7.1 Aparells utilitzats

7.1.1 Trossejadora de disc

S'ha usat la trossejadora de disc de grafit per a preparar mostres quadrades de titani d'1 cm² i d'1,2 mm de gruix.

7.1.2 Polidora

Per a desvastar i posteriorment polir les mostres de titani s'ha fet servir una polidora automàtica. En concret, la polidora automàtica *Ecomet4* (Buehler, Alemanya).

S'han usat papers P600 (25 µm) i P1200 (15 µm) respectivament per a desvastar (la nomenclatura usada per a designar els papers correspon a la nomenclatura europea F.E.P.A.) i una dissolució d' α -alúmina amb aigua destil·lada (2g α -alúmina per 70 ml d'aigua destil·lada) per a polir fins a una micra. S'ha usat aigua corrent per a refrigerar mentre es desvastaven les mostres i aigua destil·lada mentre es polien.

7.1.3 Procés de granallat

S'ha utilitzat una màquina per a granallar de laboratori de petites dimensions (1,5 m d'amplada, 0,75 m d'espessor i 0,90 m d'alçada) donada per l'empresa M.P.A. (*Materias Primas Abrasivas*).

La màquina disposa d'un filtre fix de carbur de bor de 8 mm de diàmetre i permet realitzar el procés de granallat a diferents pressions.



7.2 Protocols de preparació de mostres

S'explicaran els processos seguits per a netejar les mostres

7.2.1 Mostres per a granallar

Les mostres s'han netejat en ultrasons usant un medi aquós d'aigua i sabó neutre durant 15 minuts. Després s'han secat amb aire comprimit.

7.2.2 Provetes per a fer les mesures de l'angle de contacte

Només s'han netejat les mostres que no s'han esterilitzat. El procés ha consistit en netejar-les en ultrasons usant acetona com a medi aquós durant 15 minuts, seguit d'una altra sessió de 10 minuts en aigua ultrapura.

7.3 Procés de granallat

El granallat s'ha dut a terme amb la màquina explicitada en el subapartat 7.1.3. i les condicions de treball han estat

- Pressió de projecció de 0,25 MPa
- Distància de projecció entre la mostra quadrada i el filtre de projecció de 10 cm
- Angle d'incidència del feix de partícules d'aproximadament 60 °

El temps necessari per a granallar les mostres ha estat de mig minut aproximadament per tal de garantir una rugositat homogènia i saturada per a tota la superfície de les mostres.

7.4 Procés d'esterilització

La esterilització amb òxid d'etilè i la radiació gamma s'han dut a terme en empreses especialitzades del sector.

L'esterilització amb òxid d'etilè s'ha dut a terme durant cinc hores a 37 °C i a una pressió de 76 KPa, seguit de 18 hores d'aeració forçada i de 24 hores d'aeració normal.

Per a l'esterilització amb radiació gamma, s'ha usat una font de cobalt-60 i una dosi de 2,5 Mrad.



L'esterilització amb vapor d'aigua saturat s'ha dut a terme en un autoclau *Sterilmax 17* (PSelecta, Espanya) que és un autoclau automàtic d'esterilització amb vapor amb sistema *prevacuum*. S'ha usat el mode d'esterilització d'un sòlid més un posterior sec, una temperatura d'esterilització de 121 °C i una pressió de 0,1 MPa. El temps d'esterilització ha estat de 30 minuts i el de secat de 35 minuts.

7.5 Procés de polit

S'han fet 5 sèries d'un quart d'hora per a desvastar les mostres amb els diferents papers abrasius i posteriorment també cinc sèries de mateixa durada per a polir les mostres. Les condicions de treball en tots els casos han estat de 200 r.p.m. de velocitat angular de gir del disc i una força aplicada al disc de 18 N.

7.6 Procediment experimental per a fer les mesures de l'angle de contacte

En primer lloc, s'explicarà el fonament de la mesura i el muntatge experimental usat per a determinar l'angle de contacte que consisteix en el mètode *Sessile Drop*. Després s'analitzaran les condicions òptimes per tal de poder obtenir mesures adequades.

L'angle de contacte es determina tot depositant una gota d'un cert líquid sobre un determinat sòlid, també podria tractar-se d'un altre líquid no miscible amb el de contacte, però com no s'ha treballat en aquesta darrera situació, sempre que es faci referència a l'angle de contacte s'entendrà que el substrat on es disposen les gotes és sòlid, concretament Ti c.p. grau 2.

S'il·lumina la gota de líquid sobre el substrat amb llum difosa per tal de produir una imatge nítida de les vores (perfil de la gota). Tal com s'ha comentat en l'apartat 4, cal sempre obtenir una imatge el més nítida possible per tal que el programa pugui reconèixer el perfil de la gota i a partir d'aquest calcular els paràmetres com l'angle de contacte, la tensió superficial del líquid, el volum de la gota, Una càmera C.C.D. enregistra la imatge i la transfereix al software *SCA 20* (Dataphysics, Alemanya) incorporat a l'ordinador. Aquestes imatges es processen i a partir d'aquestes es calculen les coordenades del perfil de la gota. Per això, es calibren i es corregeixen les dades, ajustant-les a les dades teòriques que proporciona l'equació de Young-Laplace.

El programa *SCA 20* permet realitzar l'ajust de la línia base de forma manual o de forma automàtica. La icona θ/γ de la pantalla principal permet realitzar la determinació de la línia base, el reconeixement del perfil de la gota i el posterior càlcul a la vegada, tot clicant aquesta. En el cas de tenir angles propers a 90° i treballar amb una superfície no reflectant,



cal establir la línia base de forma manual. En relació a l'esmentat anteriorment, cal aprofitar les condicions emmirallades de les provetes polides, ja que la imatge especular de la gota és perfectament visible i permet realitzar una detecció acurada de la línia base.

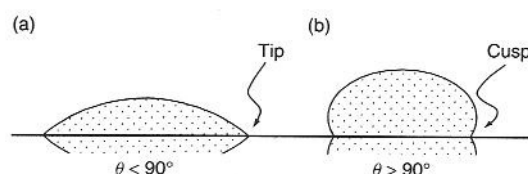


Fig. 7.1. Gotes esquemàtiques en superfícies reflectants. (a) $\theta < 90^\circ$; (b) $\theta > 90^\circ$.

Catherine Lam, C.N., Lu, J.J., Neumann, A.W. *Measuring Contact Angle*.

Aquesta nitidesa en la determinació de la línia base, permet usar la detecció automàtica que disposa el programa. En canvi, per a la majoria de mostres rugoses, la detecció s'ha hagut de fer manualment ja que el programa no és capaç de determinar la línia base.

7.6.1 Condicions prèvies requerides per a l'obtenció d'imatges adients per als posteriors càlculs per a la determinació de l'angle de contacte

La forma de les gotes es deu a dues contribucions que intervenen simultàniament, però que actuen en direccions diferents; una és l'acceleració de la gravetat, que tendeix a provocar l'allargament de la gota, i l'altra és la tensió superficial del líquid, que tendeix a sostenir la forma esfèrica per tal de minimitzar la superfície i a l'hora minimitzar l'energia del sistema.

Per a realitzar les mesures d'angle de contacte és convenient que les gotes dispensades siguin el més petites possibles (típicament de l'ordre de mig mil·límetre o d'uns pocs mil·límetres) per tal d'atenuar l'efecte de la gravetat (que provoca l'aixafament de la gota) i així obtenir morfologies més esfèriques o el·lipsoidals que afavoriran l'ajust del perfil de les gotes realitzat per l'aparell (pas indispensable per a la posterior determinació de l'angle de contacte). Però tampoc és convenient tenir gotes extremadament petites, ja que la contribució energètica deguda a la línia trifàsica σ (línia de coexistència de les fases gasosa, líquida i sòlida determinada pel contorn de la gota sobre la superfície sòlida) pot deixar de ser negligible, fet que incorporaria un nou terme a l'equació de Young clàssica (Eq. 4.1), que dona lloc a l'equació de Young modificada



$$\frac{\sigma}{R} + \gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}, \quad (\text{Eq. 7.1})$$

que té en compte els efectes de la línia trifàsica (R és el radi del cercle de contacte sòlid-líquid en el pla del sòlid). Si la gota és suficientment gran ($R \rightarrow \infty$), el terme $\sigma/R \rightarrow 0$ i es retorna a l'equació de Young clàssica. Existeix controvèrsia en la determinació de la magnitud i el signe de σ ; segons Gaydos i Neumann, la tensió trifàsica és positiva i té una magnitud de l'ordre de 10^{-6} J/m per a la majoria de sistemes sòlid-líquid-vapor. Així l'efecte de la tensió de línia és negligible en mesures de θ per a gotes de radi R més gran d'uns pocs mm. El fet que per a un determinada grandària de la gota la contribució energètica de la tensió de línia a l'equilibri pugui menysprear-se és anàleg a l'existència d'un llindar que fa de pont entre un rellevant sorgiment dels fenòmens superficials (degut a un elevat valor del ratio superfície en relació al volum d'un cos) i una irrellevància d'aquests deguda a una contribució dominant de les propietats associades al volum (*bulk*) d'un cos.

Per tant, s'ha d'arribar a un compromís en la grandària de les gotes, evitant que siguin massa grosses per reduir els efectes de l'acceleració de la gravetat i al mateix temps que siguin excessivament petites per tal de poder negligir l'efecte de la tensió de la línia trifàsica.

La dependència de l'angle de contacte amb el volum de la gota encara és punt obert i en estat de debat. Alguns experiments de la literatura específica mostren un increment de l'angle amb el volum de la gota i d'altres un decreixement. Gaydos i Neumann van donar resultats experimentals de l'angle de contacte en funció del radi màxim de la gota per gotes de n-alcans ($n=2-6$) en superfícies de tefló. Ells van observar que la dependència de l'angle de contacte amb el radi era més intensa per a gotes petites i menor per a gotes grans; l'angle només variava d'un a dos graus per a gotes de radi major que 3 mm.

Per tal de poder realitzar una anàlisi morfològica del perfil de les gotes amb les imatges captades (2 dimensions), cal, en la mesura de les possibilitats, que les gotes tinguin una elevada simetria axial (simetria de revolució respecte un eix axial que passa pel seu centre) per tal que el tractament en dues dimensions sigui reproduïble pel conjunt de la gota. [10]

7.6.2 Mesures amb aigua ultrapura (milli-Q) com a líquid de contacte

Abans de començar a mesurar, es col·loca un petit recipient ple d'aigua ultrapura dins la cambra ambiental una mitja hora abans de començar les mesures per tal de saturar l'ambient del vapor del líquid de contacte fet servir.

Passada la mitja hora es carrega la xeringa *Hamilton* de 500 μl i es col·loca en el suport mecànic de l'aparell *OCA 15 plus* (Dataphysics, Alemanya) que permetrà fer la dispensació automàtica controlada pel *software*.



Les condicions en què s'han realitzat les mesures són

- Ambient completament saturat amb vapor d'aigua
- Temperatura ambient, de 25 °C
- Velocitat (ràtio) de dispensació de 0,5 $\mu\text{l/s}$
- Volum dispensat per a formar la gota de 3 μl
- Volum escollit per defecte per a fer la dispensació inversa, que ha estat d'1 μl

La velocitat de dispensació escollida és un ràtio suficientment lent per tal que la gota dispensada no assoleixi un excés d'energia cinètica que pugui distorsionar les mesures de l'angle de contacte. Així s'evita un xoc brusc amb el substrat i conseqüentment una distorsió de la mesura de l'angle diedre. Mentre la gota comença a sortir per l'extrem de l'agulla, s'acosta manualment la plataforma que sustenta la cambra ambiental cap a la gota que encara roman a l'agulla; en el moment que la gota cau, s'acompanya la caiguda d'aquesta tot baixant la plataforma per a evitar un xoc brusc amb el substrat.

El volum de 3 μl és una quantitat de líquid adequada per a evitar els efectes de la gravetat i els de la línia trifàsica. Cal esmentar que el volum de 3 μl és aproximat ja que part del líquid pot quedar-se en el tub dosificador i en la pròpia agulla.

El volum d'1 μl per a fer la dispensació inversa s'ha escollit per defecte. Hi ha casos en què és suficient per a observar el retrocés de la línia trifàsica i en d'altres cal extreure un volum major, però, en general, el volum extret en tots els casos és aproximadament d'1 μl .

En relació a les mesures de l'angle de contacte, s'ha pres com a angle de contacte d'avançament, l'angle que presentava la gota de líquid amb el substrat just després de fer la dispensació. Des d'un punt de vista formal, l'angle anterior correspondria a l'angle de contacte en si; caldria addicionar una mica més de líquid i esperar que s'assolís el nou equilibri per tal de poder avaluar l'angle de contacte d'avançament. S'han fet proves i els resultats no diferien més d'un grau en la majoria dels casos. En d'altres, l'addició de líquid s'ha fet en excés i els efectes de la gravetat s'han fet notoris. Com les mesures porten associades un error de naturalesa sistemàtica d'aproximadament un grau (engloba l'error en l'ajust del perfil de la gota per a calcular pel mètode de Young-Laplace, la imprecisió a l'hora de determinar la línia base, ...), es creu adient i convenient considerar l'angle que presenta la gota dispensada amb el substrat com l'angle de contacte d'avançament.

Per a la mesura de l'angle de retrocés, s'apropa l'agulla cap a la gota fins que aquesta s'enfonsa un xic en la pròpia gota. Després amb el software s'estableixen les condicions per



a la dispensació inversa i posteriorment es realitza l'extracció del líquid. El procés s'atura quan es veu que la línia trifàsica (punt trifàsic ja que es visualitza la imatge lateral a l'ordinador) retrocedeix; quan s'arriba aquest punt, es baixa la plataforma manualment per a que no se segueixi extraient líquid. Així l'angle que presenta la gota en aquesta darrera situació és l'angle de contacte de retrocés. Des d'un punt de vista formal, l'angle de retrocés correspondria a l'angle que forma la gota just abans que el punt triple retrocedeixi, però això experimentalment no és viable ja que no se sap quan retrocedirà, per això s'ha escollit el moment just després que comença a retrocedir.

Cal remarcar que l'angle de contacte és un paràmetre d'equilibri i, per tant, aquest té consistència quan la gota de líquid sobre el substrat assoleix l'equilibri. En molts casos, en concret en les mostres rugoses, s'assoleixen estats metaestables (situacions d'equilibri local). Malgrat no arribar a estats d'equilibri estables, s'ha mesurat l'angle de contacte, essent sempre conscients de les condicions en què s'ha mesurat. També cal dir, que en les mostres rugoses, l'assoliment de l'equilibri i, per tant, de l'angle de contacte estàtic triga de l'ordre de segons per a establir-se. Per això s'esperen uns segons fins que la gota dispensada assoleixi un estat metaestable.

7.6.3 Mesures amb D.M.E.M. com a líquid de contacte

El procediment és anàleg al de l'aigua ultrapura com a líquid de contacte. Abans de començar a mesurar, es col·loca un petit recipient ple de D.M.E.M. dins la cambra ambiental una mitja hora abans de començar les mesures per tal de saturar l'ambient amb el vapor del líquid.

Passada la mitja hora es carrega la xeringa *Hamilton* de 500 μl i es col·loca en el suport mecànic.

Les condicions en què s'han realitzat les mesures són

- Ambient completament saturat amb vapor del líquid
- Temperatura ambient, de 25 °C
- Velocitat (ràtio) de dispensació de 2,5 $\mu\text{l/s}$
- Volum dispensat per a formar la gota de 3 - 4 μl
- Volum escollit per defecte per a fer la dispensació inversa, que ha estat d'1 μl

S'ha canviat la velocitat de dispensació escollida perquè l'agulla feta servir presentava una gran hidrofilitat amb el D.M.E.M., fet que feia que la gota quedés atrapada en l'extrem del



capil·lar; el ràtio s'ha incrementat per a formar amb celeritat la gota que romanien penjant de l'extrem de l'agulla. Després, amb la plataforma mòbil de l'aparell s'ha anat a cercar la gota formada i d'aquesta manera s'ha evitat el problema del xoc bruscat amb el substrat en el moment del contacte.

El volum, en aquest cas, no es pot precisar tan acuradament com en el cas anterior, ja que com s'ha esmentat, l'agulla dificultava el procés de dispensació, però en tots els casos el volum dispensat ha estat entre 3 i 4 μl , que és un interval adient per a evitar els efectes de la gravetat i els de la línia trifàsica, que alterarien les mesures. El problema de la hidrofilitat de l'agulla respecte el líquid es podria haver solucionat amb una agulla d'un material diferent, hidrofòbic respecte el líquid.

7.7 Procediment experimental per a mesurar la tensió superficial del medi de cultiu D.M.E.M.

Per tal de poder determinar el treball d'adhesió i l'energia lliure superficial del substrat sòlid cal conèixer la tensió superficial del líquid de contacte. En el cas de l'aigua ultrapura s'ha agafat el valor de la tensió superficial acceptat a la literatura, però en el cas del medi de cultiu ha estat necessari mesurar la tensió ja que no és un líquid tant comú com l'aigua i les característiques d'aquest varien lleugerament de les diferents cases comercials.

S'ha usat la tècnica *Pendant Drop* per a mesurar-la. S'han fet els preparatius indicats en el subcapítol 4.3 de la posada en funcionament de l'aparell de mesura d'angles de contacte.

S'han introduït els valors de la densitat del líquid, que s'ha mesurat amb un picnòmetre, de $1,0065 \text{ g/cm}^3$, la de l'aire, de $0,0013 \text{ g/cm}^3$ i el valor de la gravetat a la latitud de Barcelona, $41^\circ 23' 9''$, que és de 9.8027 m/s^2 .

S'ha escollit una velocitat de dispensació baixa, de $0,5 \mu\text{l/s}$, per tal de poder veure la formació del coll just abans que la gota es despregui i així escollir la imatge de la pel·lícula gravada que mostri l'equilibri de forces entre el pes i la força deguda a la tensió superficial. El càlcul de la tensió superficial es fa un cop escollida la imatge que representa l'equilibri mecànic de les forces d'acord amb l'equació de Young-Laplace.



8 Resultats experimentals

Es presenten les mitjanes dels resultats experimentals obtinguts amb els diferents líquids de contacte, juntament amb imatges (no s'ha especificat la magnificació d'aquestes per la irrellevància d'aquesta per a la determinació de l'angle de contacte) que il·lustren les mesures, i les magnituds d'energia lliure superficial del sòlid i treball d'adhesió calculades a partir de les mesures realitzades vers el Ti c.p. grau 2. Com a darrer punt, es caracteritza la rugositat de les diferents mostres de titani utilitzades. Les mesures experimentals es troben a l'annex A i el tractament estadístic per a establir les mitjanes amb els corresponents errors associats a l'annex B.

8.1 Mesures amb aigua ultrapura com a líquid de contacte

A continuació, es presenten les mitjanes dels resultats de les mesures de l'angle de contacte d'avançament, $\bar{\theta}_a$, retrocés, $\bar{\theta}_r$, i histèresi, $\bar{\Delta\theta}$.

La notació usada en aquest capítol i en els propers per a designar els diferents tractaments d'esterilització i les distintes partícules abrasives és: SE: sense esterilització, V: vapor d'aigua saturat, OE: òxid d'etilè i RG: radiació gamma. Llis: polit, Al F-36: alúmina F-36, Al F-60: alúmina F-60, SiC F-36: carbur de silici F-36.

Grup	Esterilització	Granallat	$\bar{\theta}_a \pm \delta_{\bar{\theta}_a}$ (°)	$\bar{\theta}_r \pm \delta_{\bar{\theta}_r}$ (°)	$\bar{\Delta\theta} \pm \delta_{\bar{\Delta\theta}}$ (°)
11	SE	Llis	76 ± 2	45 ± 3	31 ± 4
21	SE	Al F-36	79 ± 3	37 ± 5	42 ± 5
31	SE	Al F-60	75 ± 3	40 ± 3	35 ± 5
41	SE	SiC F-36	64 ± 3	35 ± 3	29 ± 4
12	V	Llis	84 ± 8	69 ± 10	14 ± 5
22	V	Al F-36	112 ± 4	74 ± 6	38 ± 8
32	V	Al F-60	117 ± 5	89 ± 6	28 ± 4
42	V	SiC F-36	115 ± 3	83 ± 5	32 ± 5
13	OE	Llis	50 ± 5	35 ± 4	15 ± 5
23	OE	Al F-36	53 ± 5	40 ± 6	13 ± 4
33	OE	Al F-60	93 ± 5	61 ± 8	33 ± 6
43	OE	SiC F-36	83 ± 5	58 ± 6	25 ± 5
14	RG	Llis	75 ± 5	51 ± 5	24 ± 4
24	RG	Al F-36	56 ± 6	34 ± 5	22 ± 6
34	RG	Al F-60	85 ± 4	57 ± 6	28 ± 5
44	RG	SiC F-36	74 ± 5	42 ± 5	32 ± 7



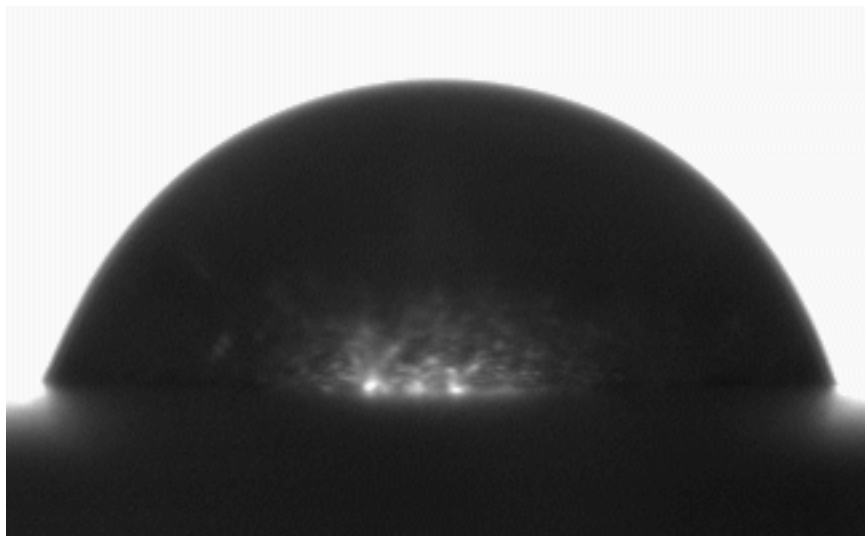


Fig. 8.1. La imatge correspon a una gota d'aigua ultrapura sobre una mostra de Ti c.p. granallada amb partícules d'alúmina F-36 i sense esterilitzar que presenta un angle de contacte d'avançament de 78° .

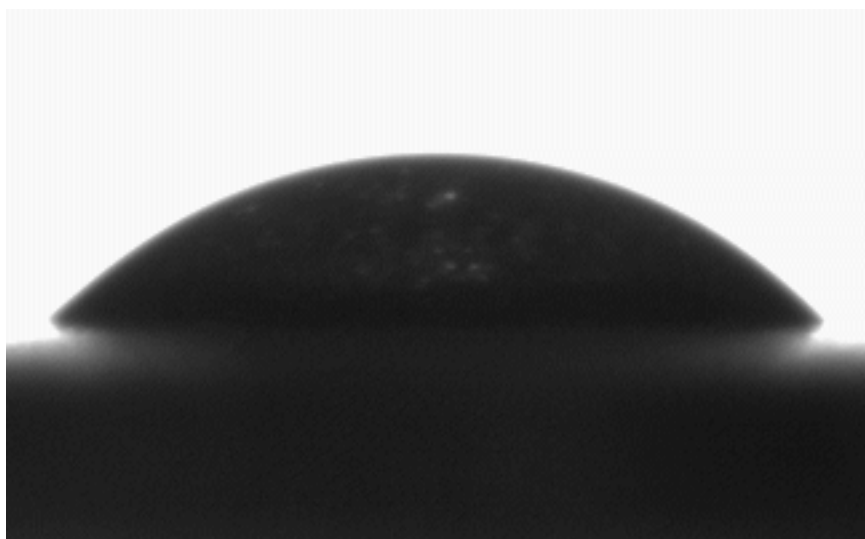


Fig. 8.2. La imatge correspon a la gota de la fig. 8.1 una vegada feta la dispensació inversa, que presenta un angle de contacte retrocés de 47° .



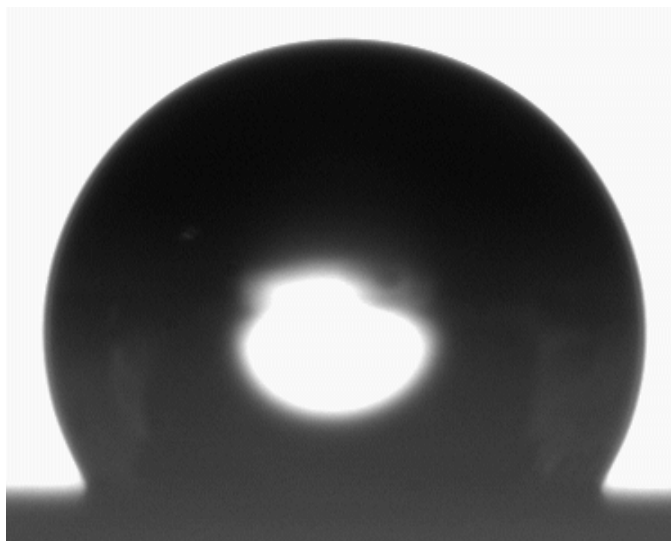


Fig. 8.3. La imatge correspon a una gota d'aigua ultrapura sobre una mostra de Ti c.p. granallada amb partícules d'alúmina F-60 i esterilitzada amb vapor d'aigua saturat que presenta un angle de contacte d'avançament de 128° .

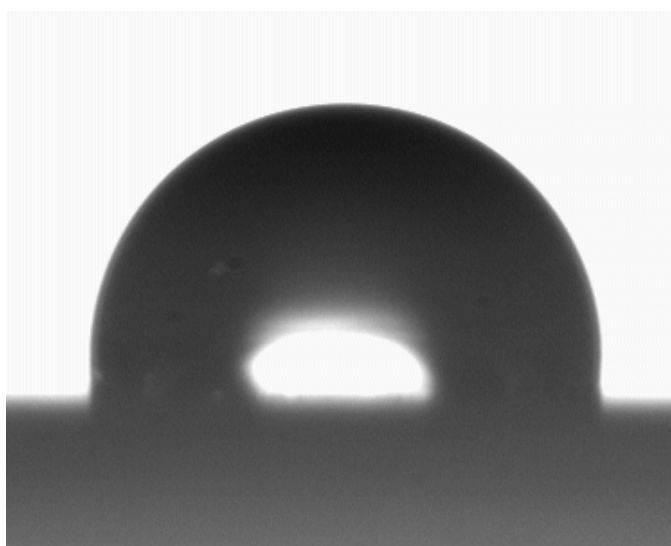


Fig. 8.4. La imatge correspon a la gota de la fig. 8.3 una vegada feta la dispensació inversa, que presenta un angle de contacte retrocés de 98° .



8.1.1 Energia lliure superficial del substrat sòlid (designada per F_s) i el treball d'adhesió del líquid de contacte amb la superfície sòlida (AW)

Grup	Esterilització	Granallat	$F_s \pm \delta F_s$ (mJ/m ²)	$AW \pm \delta AW$ (mJ/m ²)
11	SE	Llis	38,1 ± 1,6	90 ± 3
21	SE	Al F-36	35 ± 3	87 ± 4
31	SE	Al F-60	38 ± 2	91 ± 3
41	SE	SiC F-36	46,3 ± 1,4	105 ± 3
12	V	Llis	36 ± 16	81 ± 10
22	V	Al F-36	15 ± 4	46 ± 5
32	V	Al F-60	14 ± 3	39 ± 6
42	V	SiC F-36	14 ± 2	42 ± 3
13	OE	Llis	57 ± 13	120 ± 5
23	OE	Al F-36	55 ± 19	116 ± 6
33	OE	Al F-60	26 ± 6	68 ± 7
43	OE	SiC F-36	35 ± 5	82 ± 6
14	RG	Llis	40 ± 5	92 ± 6
24	RG	Al F-36	52 ± 8	114 ± 7
34	RG	Al F-60	33 ± 4	80 ± 6
44	RG	SiC F-36	39 ± 3	93 ± 6



8.2 Mesures amb D.M.E.M. com a líquid de contacte

Grup	Esterilització	Granallat	$\bar{\theta}_a \pm \delta_{\bar{\theta}_a}$ (°)	$\bar{\theta}_r \pm \delta_{\bar{\theta}_r}$ (°)	$\bar{\Delta\theta} \pm \delta_{\bar{\Delta\theta}}$ (°)
11	SE	Llis	59 ± 5	32 ± 4	27 ± 5
21	SE	Al F-36	66 ± 4	28 ± 3	38 ± 5
31	SE	Al F-60	61 ± 4	30 ± 4	30 ± 5
41	SE	SiC F-36	68 ± 2	34 ± 3	33 ± 4
12	V	Llis	16 ± 3	10 ± 3	6 ± 4
22	V	Al F-36	111 ± 3	62 ± 3	50 ± 6
32	V	Al F-60	120 ± 4	75 ± 7	45 ± 7
42	V	SiC F-36	104 ± 3	82 ± 5	22 ± 7
13	OE	Llis	22 ± 6	11 ± 5	11 ± 6
23	OE	Al F-36	98 ± 5	33 ± 3	64 ± 8
33	OE	Al F-60	93 ± 5	36 ± 4	57 ± 6
43	OE	SiC F-36	79 ± 2	35 ± 4	44 ± 5
14	RG	Llis	19 ± 4	8 ± 3	10 ± 5
24	RG	Al F-36	100 ± 5	44 ± 4	56 ± 7
34	RG	Al F-60	99 ± 6	44 ± 5	55 ± 8
44	RG	SiC F-36	78 ± 4	32 ± 4	46 ± 5

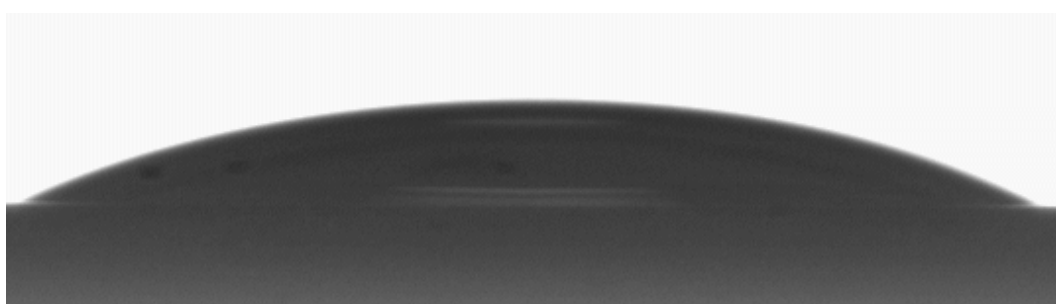


Fig. 8.5. La imatge correspon a una gota d'aigua de D.M.E.M sobre una mostra de Ti c.p. polida i esterilitzada amb radiació gamma que presenta un angle de contacte d'avançament de 26,7 °.



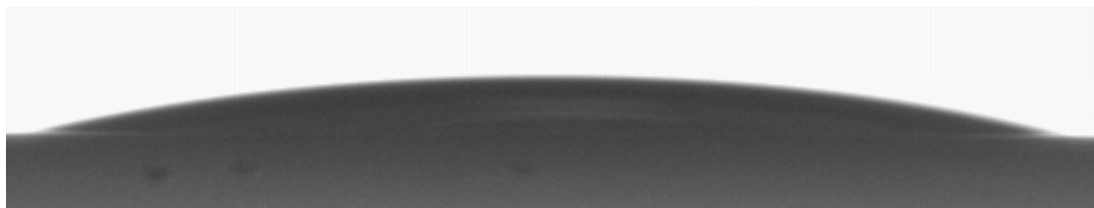


Fig. 8.6. La imatge correspon a la gota de la fig. 8.3 una vegada feta la dispensació inversa, que presenta un angle de contacte retrocés de $12,9^\circ$.

8.2.1 Energia lliure superficial del substrat sòlid (designada per F_s) i el treball d'adhesió del líquid de contacte amb la superfície sòlida (AW)

Grup	Esterilització	Granallat	$F_s \pm \delta F_s$ (mJ/m ²)	$AW \pm \delta AW$ (mJ/m ²)
11	SE	Llis	31 ± 3	68 ± 6
21	SE	Al F-36	$26,9 \pm 1,4$	63 ± 5
31	SE	Al F-60	$29,8 \pm 1,9$	67 ± 5
41	SE	SiC F-36	$26,8 \pm 1,6$	62 ± 4
12	V	Llis	44 ± 26	88 ± 4
22	V	Al F-36	9 ± 4	29 ± 4
32	V	Al F-60	6 ± 3	23 ± 4
42	V	SiC F-36	13 ± 2	34 ± 3
13	OE	Llis	43 ± 33	87 ± 5
23	OE	Al F-36	13 ± 11	39 ± 5
33	OE	Al F-60	15 ± 8	42 ± 5
43	OE	SiC F-36	21 ± 2	54 ± 3
14	RG	Llis	43 ± 23	87 ± 4
24	RG	Al F-36	12 ± 8	37 ± 5
34	RG	Al F-60	13 ± 9	38 ± 6
44	RG	SiC F-36	21 ± 3	54 ± 5



8.2.2 Mesures de la tensió superficial del medi de cultiu

La tensió superficial s'ha avaluat amb el mètode *Pendant Drop*. L'error sistemàtic associat a cada mesura és d'1 mN/m.

Mesura	γ_{lv} (mN/m)
1	47
2	47
3	47
4	44
5	44
6	43
7	44
8	43
9	44

$$\bar{\gamma}_{lv} = (44,9 \pm 1,6) \text{ mN/m}$$

Les mesures s'han realitzat amb un capil·lar, agulla, de 1,19 mm de diàmetre interior.



8.3 Caracterització de la rugositat de les mostres

S'han escollit els paràmetres R_a i P_c per a quantificar la rugositat de les diferents mostres. Es presenten les mitjanes obtingudes d'aquests paràmetres per a les diferents mostres, \bar{R}_a i \bar{P}_c . També s'han inclòs imatges de la topografia en dues i tres dimensions.

Grup	Esterilització	Granallat	$\bar{R}_a \pm \delta_{\bar{R}_a}$ (μm)	$\bar{P}_c \pm \delta_{\bar{P}_c}$ (mm^{-1})
11	SE	Llis	$(38 \pm 13) \cdot 10^{-3}$	183 ± 2
21	SE	Al F-36	$2,32 \pm 0,14$	109 ± 2
31	SE	Al F-60	$1,39 \pm 0,06$	$113,7 \pm 1,4$
41	SE	SiC F-36	$1,98 \pm 0,10$	107 ± 2
12	V	Llis	$(37 \pm 9) \cdot 10^{-3}$	184 ± 2
22	V	Al F-36	$2,33 \pm 0,10$	104 ± 2
32	V	Al F-60	$1,35 \pm 0,06$	$111,0 \pm 1,4$
42	V	SiC F-36	$2,14 \pm 0,17$	112 ± 2
13	OE	Llis	$(17 \pm 8) \cdot 10^{-3}$	227 ± 2
23	OE	Al F-36	$2,4 \pm 0,2$	$92,0 \pm 1,5$
33	OE	Al F-60	$1,29 \pm 0,04$	$111,3 \pm 1,2$
43	OE	SiC F-36	$1,97 \pm 0,10$	$102,7 \pm 1,4$
14	RG	Llis	$(17 \pm 7) \cdot 10^{-3}$	223 ± 3
24	RG	Al F-36	$1,78 \pm 0,12$	124 ± 2
34	RG	Al F-60	$1,36 \pm 0,09$	$124,8 \pm 1,4$
44	RG	SiC F-36	$1,71 \pm 0,14$	128 ± 2



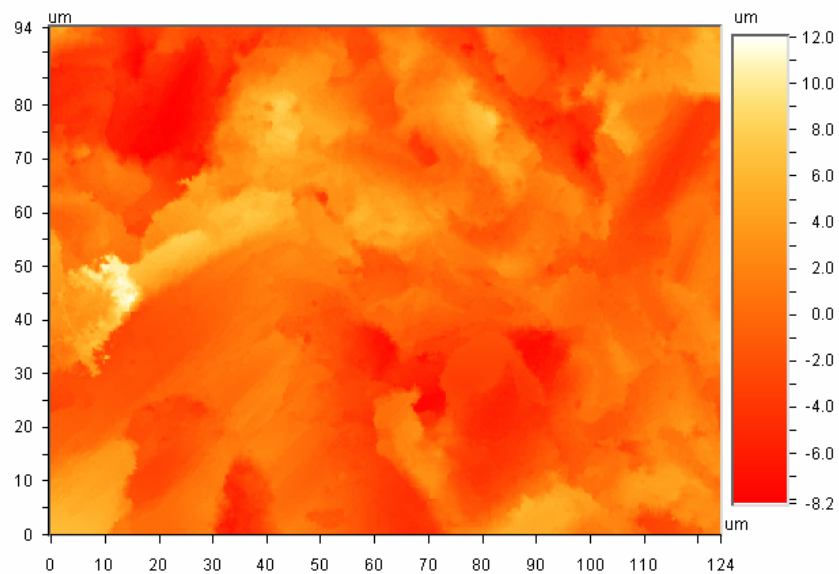


Fig. 8.7. La fotografia correspon a una imatge en dues dimensions de la topografia d'una mostra de Ti c.p. granallada amb partícules d'alúmina F-36 i sense esterilitzar.

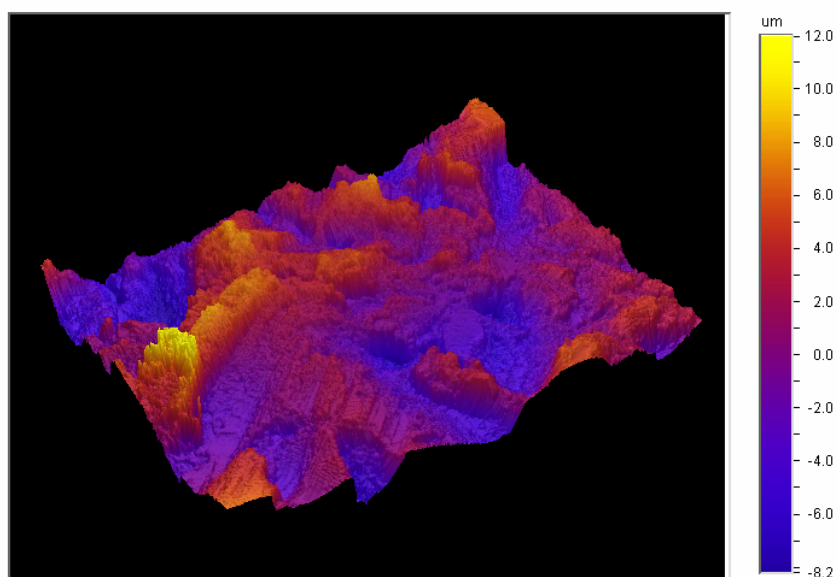


Fig. 8.8. La fotografia correspon a una imatge en tres dimensions de la topografia d'una mostra de Ti c.p. granallada amb partícules d'alúmina F-36 i sense esterilitzar.



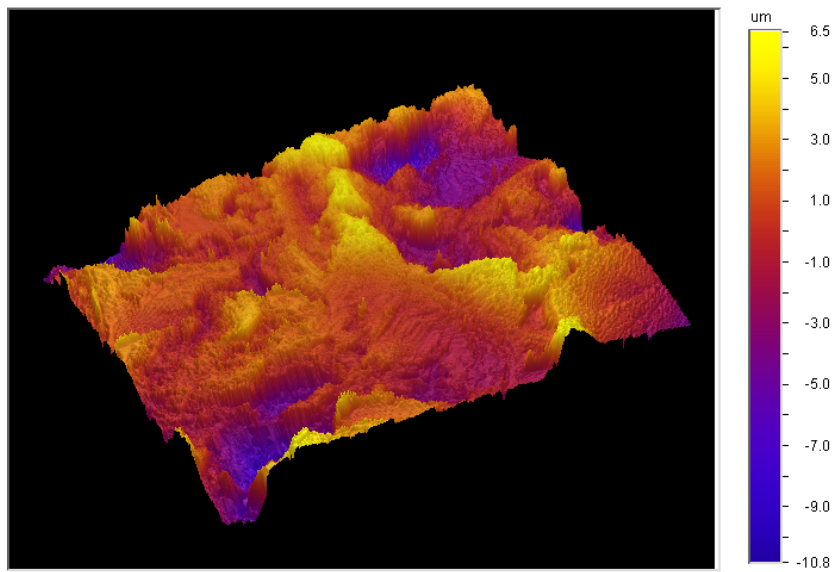


Fig. 8.9. La fotografia correspon a una imatge de la topografia d'una mostra de Ti c.p. granallada amb partícules de SiC F-36 i esterilitzada amb radiació gamma.



9 Discussió dels resultats experimentals

En aquest punt, s'analitzaran estadísticament les mitjanes dels resultats experimentals obtinguts per tal de poder veure tendències de com afecten les condicions d'esterilització i les de granallat en la mesura de l'angle de contacte i caracteritzar energèticament la superfície del substrat sòlid, mitjançant l'avaluació de l'energia superficial d'aquest a partir de les mesures dels angles de contacte d'avançament i de retrocés, i quantificar d'una manera aproximada la naturalesa i la intensitat de la interacció entre el líquid i la superfície de contacte mitjançant el treball d'adhesió.

Per tal de dur a terme dita discussió s'ha usat l'eina estadística de l'anàlisi de la variància (*ANOVA: Analysis Of Variance*) d'un factor. Aquesta eina compara les mitjanes de diverses poblacions. La prova que realitza l'ANOVA contrasta de forma conjunta la hipòtesi nul·la, que contempla que totes les poblacions tenen la mateixa mitjana. S'ha determinat que aquesta hipòtesi nul·la es rebutja l'estadístic de prova, el p-valor, és més petit de 0,05. Les diferències entre les mostres són estadísticament significatives si es dona aquest resultat.

L'ANOVA suposa que es tenen mostres aleatòries simples independents de cada població; que cada població es troba distribuïda normalment i que totes les poblacions tenen la mateixa desviació típica. S'ha utilitzat el programa estadístic *Minitab* per a fer l'anàlisi.

La ratlla sobre les columnes representes que dites barres no presenten diferències estadísticament significatives.

9.1 Discussió de les mesures de rugositat quantificades amb el paràmetre R_a

S'ha usat l'anàlisi de la variància d'un factor per analitzar les mitjanes poblacionals dels diferents resultats experimentals.

En relació a la rugositat introduïda, es veu que hi ha diferències estadísticament significatives en relació a les provetes polides i les granallades, essent les mitjanes de les rugoses entre elles no estadísticament significatives.

No es creu que els diferents mètodes d'esterilització tinguin un pes significatiu en la rugositat, fet contrari en el cas del granallat. El granallat amb partícules d'alúmina F-60 dona els valors de rugositat menors, exceptuant òbviament el cas de les mostres polides, degut a la menor grandària de les partícules projectades. En el granallat amb carbur de silici F-36 i alúmina F-36, s'obtenen rugositats majors. Malgrat la mateixa grandària de les partícules, les d'alúmina



donen una rugositat lleugerament superior degut a la naturalesa química diferent i a les distintes propietats mecàniques. Una possible clau que permet explicar això és la major tenacitat a la fractura de l'alúmina, encara que el carbur de silici presenta una major duresa.

9.2 Discussió de les mesures amb aigua ultrapura

9.2.1 Angle de contacte d'avançament

En relació a l'angle de contacte d'avançament i les mostres sense esterilitzar, s'observa un increment d'aquest en les mostres llises i granallades amb alúmina en relació amb les granallades amb SiC F-36.

En relació a l'angle de contacte d'avançament i les mostres esterilitzades amb vapor d'aigua saturat, s'observa un decreixement d'aquest en el cas de les mostres llises en comparació amb les granallades, sent estadísticament diferents. Una situació semblant succeeix amb les esterilitzades amb òxid d'etilè, però essent les granallades amb alúmina F-36 i les llises estadísticament diferents a les granallades amb alúmina F-60 i SiC, que són les que presenten un angle major, per tant, una major hidrofobicitat.

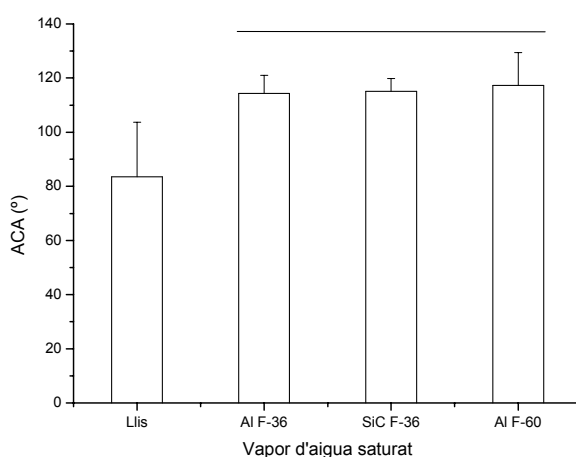


Fig. 9.1. Angle de contacte d'avançament, ACA, en funció de la rugositat per a les mostres esterilitzades amb vapor d'aigua saturat .



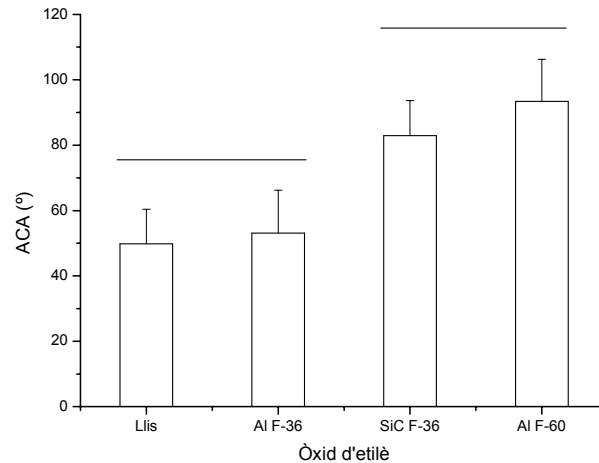


Fig. 9.2. Angle de contacte d'avançament, ACA, en funció de la rugositat per a les mostres esterilitzades amb òxid d'etilè.

Les mostres esterilitzades amb radiació gamma i granallades amb alumina F-36 presenten una mitjana de l'angle menor que les altres mostres.

Les configuracions esterilització òxid d'etilè sense granallar i granallat amb alumina F-36 són les que presenten una major hidrofilitat, amb angles de 50 i 53 °. Cal recordar la naturalesa polar dels residus que deixa l'esterilització amb òxid d'etilè; un d'aquests és l'etilenglicol, que és una substància soluble amb l'aigua i altament polar com ho és l'aigua. Aquest fet és l'origen de l'hidrofilitat.

En el cas de les mostres llises i segons el mètode d'esterilització com a factor a analitzar, s'observa que les esterilitzades amb òxid d'etilè presenten una major hidrofilitat que les altres, degut a la naturalesa polar dels residus que deixa aquesta tècnica.

En el cas de les mostres granallades amb alumina F-36 i segons el mètode d'esterilització com a factor a analitzar, s'observa també que les esterilitzades amb òxid d'etilè són les més hidrofíliques i les esterilitzades amb autoclau les més hidrofòbiques.



En el cas de les mostres granallades amb alumina F-60 i segons el mètode d'esterilització com a factor a analitzar, s'observa que les sense esterilitzar són les més hidrofíliques i les esterilitzades amb vapor d'aigua saturat les més hidrofòbiques.

En el cas de les mostres granallades amb SiC F-36 i segons el mètode d'esterilització, s'observa que les sense esterilitzar i les esterilitzades amb radiació gamma són més hidrofíliques, presentant aquestes últimes un angle major d'aproximadament 10° , i les esterilitzades amb autoclau les més hidrofòbiques.

Amb aquest anàlisi de múltiples possibilitats, es pot dir com a tendència que les mostres esterilitzades amb autoclau presenten angles majors i, per tant, una major hidrofobicitat respecte l'aigua ultrapura i que les esterilitzades amb òxid d'etilè i sense granallar són les que presenten una major hidrofilitat, mitjançant angles de contacte d'avançament menors. Les configuracions més hidrofíliques corresponen a les esterilitzades amb òxid d'etilè polides i granallades amb alumina F-36, presentant angles de 50° i 53° aproximadament. Cal recordar que el granallat amb alumina F-36 és el que dona una major rugositat.

Si l'atenció es centra en la influència de la naturalesa química dels residus provocats pel granallat, presència d'alumini i silici, es creu que aquesta no és rellevant ja que malgrat que les granallades amb alumina F-36 presenten valors de l'angle menors per als diferents mètodes exceptuant el cas de no esterilització, les granallades amb SiC F-36 presenten angles menors que les granallades amb alumina F-60.

9.2.2 Histèresi

L'origen de l'histèresi encara no està ben establert i la seva interpretació encara no està del tot clarificada. Es relaciona un augment amb la presència de contaminants i una major actuació de les forces de fricció.

Les configuracions que presenten uns valors d'histèresi menors corresponen a les mostres granallades amb alumina F-36 i esterilitzades amb òxid d'etilè i les polides esterilitzades amb vapor d'aigua saturat, els valors són 13° i 14° , respectivament.

9.2.3 Treball d'adhesió

Per tal d'assolir un bon contacte físic, calen angles de contacte petits, que en relació amb el treball d'adhesió corresponen a energies per unitat d'àrea grans, donant una intensa interacció entre el líquid i el substrat sòlid.

Els resultats experimentals no discrepen de les previsions, ja que les configuracions més hidrofíliques són les que presenten treballs d'adhesió majors. Les mostres esterilitzades amb òxid d'etilè i polides presenten un treball d'adhesió de 120 mJ/m^2 , les esterilitzades amb òxid



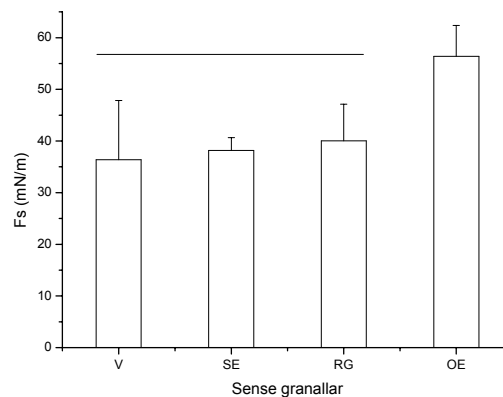
d'etilè i granallades amb alumina F-36 de 116 mJ/m^2 i les esterilitzades amb radiació γ i granallades amb alumina F-36 de 114 mJ/m^2 .

9.2.4 Energia lliure superficial del sòlid

En principi, és lícit pensar que energies grans donaran lloc situacions més hidrofíliques, ja que el sòlid mostrarà preferències pel líquid que es traduiran en energies interfacials sòlid-líquid menors.

Les dades experimentals confirmen l'esmentat, les configuracions òxid d'etilè i polit, òxid d'etilè i granallat amb alumina F-36 i radiació gamma i alumina F-36 presenten energies de 57 i 55 i 52 mJ/m^2 donant validesa i força a l'equació usada per a calcular SE.

Les energies menors corresponen a les mostres esterilitzades amb vapor d'aigua saturat, fet relacionat amb les configuracions més hidrofòbiques. Els següents gràfics confirmen l'esmentat.



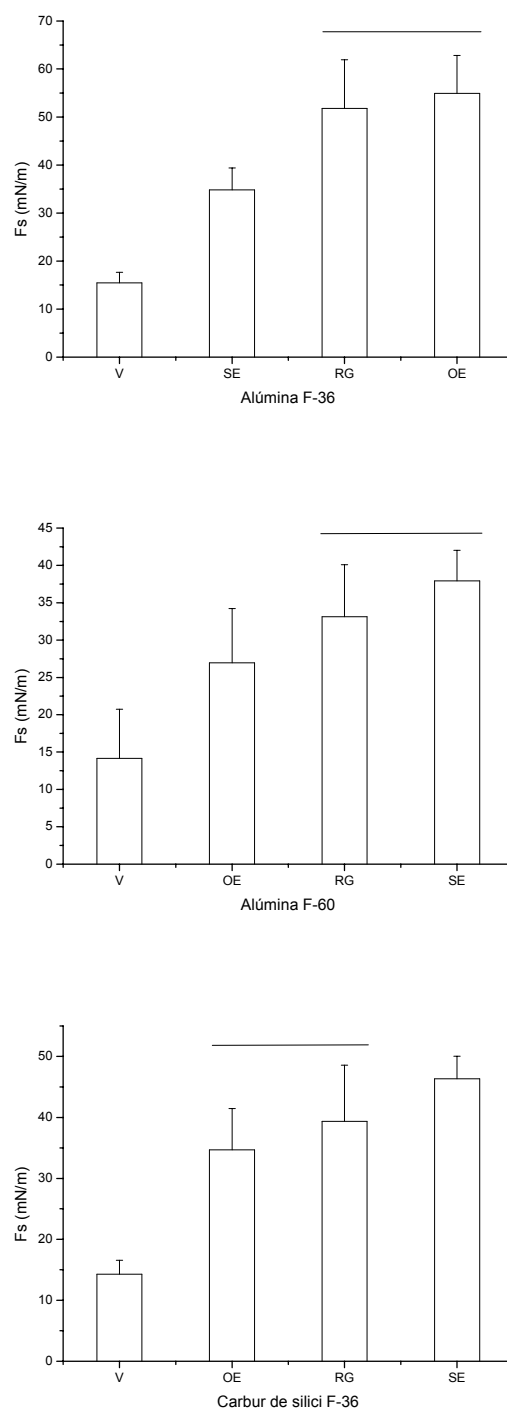


Fig. 9.3. Energia lliure superficial del sòlid en funció de l'esterilització per a mostres polides, granallades amb alúmina F-36, F-60 i carbur de silici F-36.



La influència del granallat en les mostres esterilitzades amb vapor d'aigua saturat actua fent que les provetes tinguin un caràcter més hidrofòbic, sent les mostres granallades les de menor energia i les mitjanes estadísticament diferents de les mostres polides.

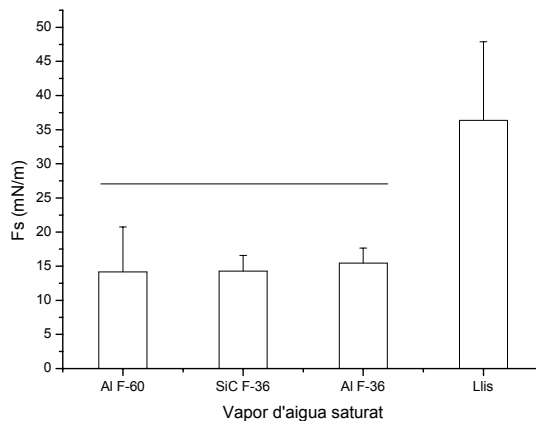


Fig. 9.4. Energia lliure superficial del sòlid en funció de l'esterilització per a mostres polides, granallades amb alumina F-36, F-60 i carbur de silici F-36.

9.3 Discussió de les mesures amb D.M.E.M.

9.3.1 Angle de contacte d'avançament

En el cas de les mostres llises i segons el mètode d'esterilització com a factor a analitzar, les no esterilitzades presenten una mitjana estadísticament significativa en comparació amb les esterilitzades i una major hidrofobicitat. Les mostres esterilitzades amb vapor d'aigua saturat són les que presenten una major hidrofilitat, amb un angle de contacte de 16 °, seguides de les esterilitzades amb radiació γ , 19 °, i òxid d'etilè, 22 °. De totes les configuracions aquestes són les més hidrofíliques.



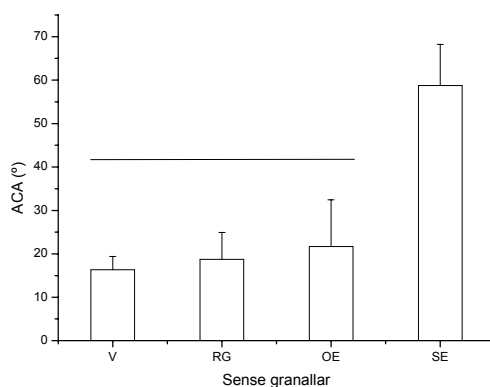
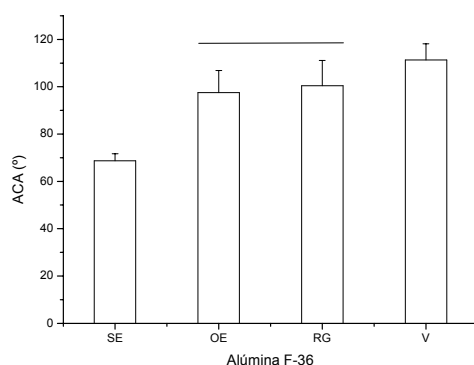


Fig. 9.5. Angle de contacte, ACA, en funció de l'esterilització per a mostres polides.

En el cas de les mostres granallades, les mostres que presenten una major hidrofilitat són les que no s'han esterilitzat, fet que no es pot assumir si un material es vol que treballi com a biomaterial, perquè s'han d'esterilitzar tots. I les que presenten una major hidrofobicitat corresponen a les esterilitzades amb vapor d'aigua saturat.

En el cas de les mostres que s'han granallat, l'esterilització amb òxid d'etilè i amb radiació gamma no presenten diferències significatives. Les mostres sense esterilitzar són les que presenten un menor angle de contacte. S'ha de ser conscient que tot biomaterial s'ha de poder esterilitzar, per tant, aquests resultats s'han de veure com a favorables en el sentit de la hidrofilitat, però no exportables a la pràctica ja que el titani s'ha d'esterilitzar per a fer-lo treballar com a biomaterial, requeriment essencial per a tot biomaterial.



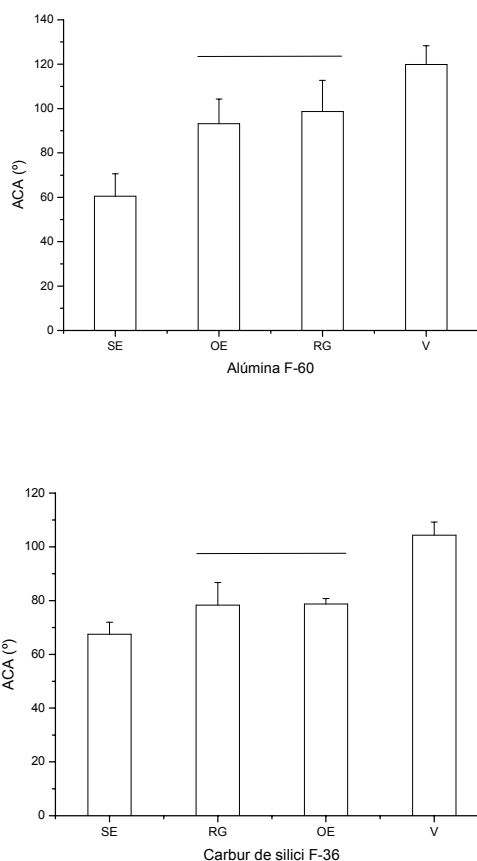


Fig. 9.6. Angle de contacte, ACA, en funció de l'esterilització per a les mostres granallades.

En relació a l'angle de contacte d'avançament i les mostres sense esterilitzar, es veu que les mostres llises i les granallades amb alúmina F-60 no presenten diferències significatives en la mitjana de l'angle i essent les llises les més hidrofíliques. Les granallades amb alúmina F-60 tampoc presenten diferències significatives amb les granallades amb SiC F-36 i aquestes per la seva part tampoc amb les granallades amb alúmina F-36.

En relació a l'angle de contacte d'avançament i les mostres esterilitzades amb autoclau, les mostres llises són les que presenten una hidrofilitat més pronunciada i molt major que la de les mostres amb rugositat.

En relació a l'angle de contacte d'avançament i les mostres esterilitzades amb òxid d'etilè sent la rugositat el factor a analitzar, s'observa com en el cas anterior que les llises presenten un caràcter més hidrofílic. També succeeix aquesta tendència amb les mostres esterilitzades amb radiació gamma. Essent en ambdós casos les mostres granallades amb alúmina no estadísticament significatives en relació amb les altres.



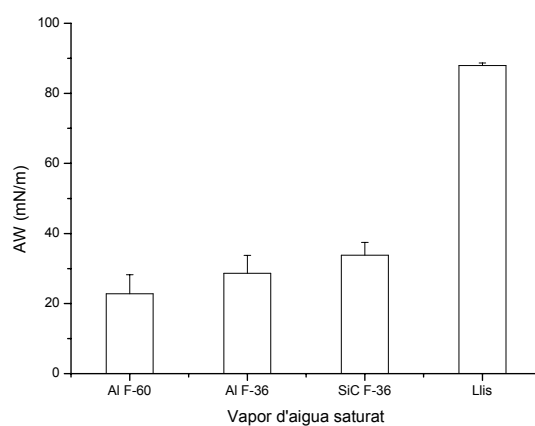
Amb aquest anàlisi de múltiples possibilitats, les configuracions més hidrofíliques corresponen a les mostres polides i esterilitzades. Les esterilitzades amb autoclau són les que presenten angles majors i, per tant, una major hidrofobicitat.

9.3.2 Histèresi

Les mostres sense granallar i esterilitzades són les que presenten una histèresi menor, de valor 6° per a les esterilitzades amb autoclau, de 10° per a les esterilitzades amb radiació γ i 11° per a les esterilitzades amb òxid d'etilè. No és sorprenent que les mostres polides presentin una histèresi menor ja que els efectes de fricció causats per les irregularitats superficials introduïdes amb el granallat no hi són presents.

9.3.3 Treball d'adhesió

Com era d'esperar, les mostres més hidrofíliques presenten valors del treball d'adhesió majors, reflectint així la major afinitat per a interaccionar amb el líquid que no pas amb el medi gasós que presenten les superfícies.



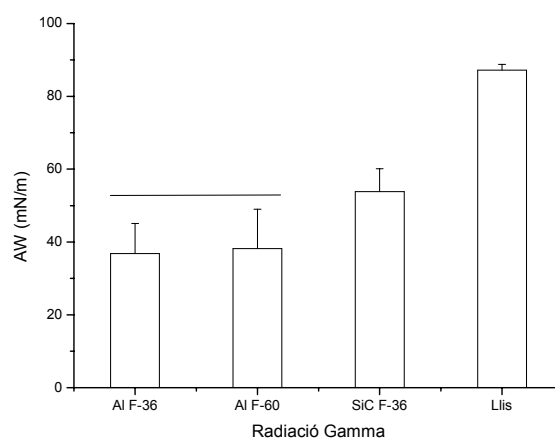
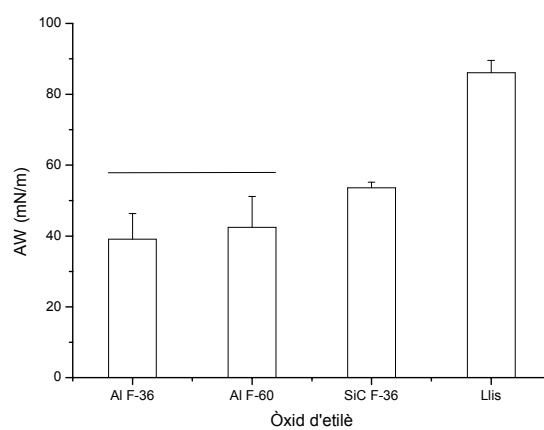
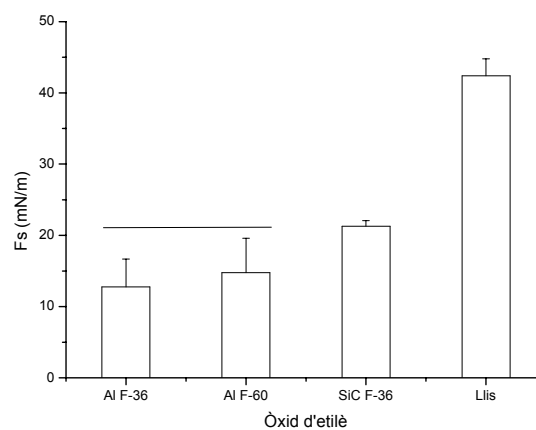
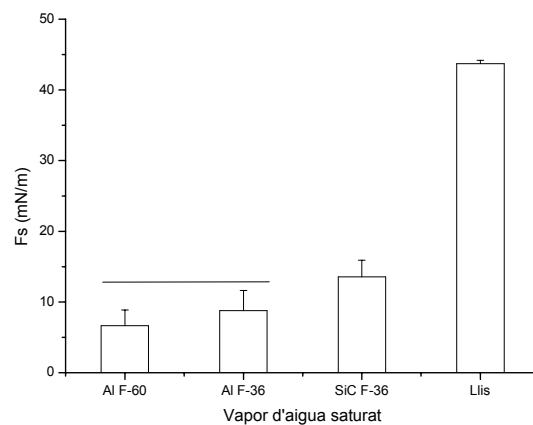


Fig. 9.7. Treball d'adhesió en funció de la rugositat per a les mostres esterilitzades.



9.3.4 Energia lliure superficial de la superfície sòlida

Per a què les mesures fossin coherents, caldria esperar que les mostres més hidrofíliques presentessin les energies més grans. Fet que es complex. Les majors energies es corresponen a les mostres polides i esterilitzades.



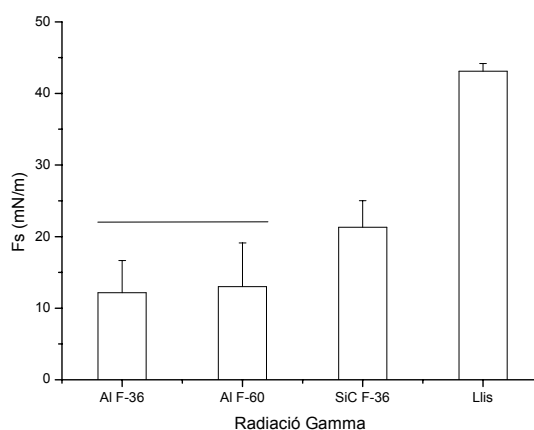


Fig. 9.8. Energia lliure superficial del sòlid en funció de la rugositat de les mostres esterilitzades.

En relació a la influència de l'esterilització en l'energia lliure superficial del sòlid, per a les mostres granallades, el fet de no usar l'esterilització dóna lloc a una major energia, mentre que el vapor d'aigua saturat dóna lloc a les menors energies, sinònim d'una major hidrofobicitat.

9.4 Comparació dels resultats obtinguts amb aigua ultrapura i D.M.E.M

En relació a l'energia lliure superficial es podria pensar que els resultats haurien de coincidir per a configuracions iguals, però això no pot succeir perquè aquesta energia correspon a l'energia interfacial entre les fases vapor i sòlida; aquestes fases vapor són diferents per als dos líquids de contacte, perquè corresponen al vapor saturat d'aquests líquids.

En el cas del medi de cultiu com a líquid de contacte, les mostres més hidrofíliques són les provetes polides i esterilitzades; sent la més hidrofílica l'esterilitzada amb vapor d'aigua saturat, seguida de la de radiació γ i òxid d'etilè. Aquestes configuracions són les que presenten valors d'histèresi més petit i com era d'esperar, un major treball d'adhesió i una major energia lliure superficial.

En el cas de l'aigua ultrapura, les configuracions més hidrofíliques corresponen a les provetes polides i esterilitzades amb òxid d'etilè, les granallades amb alumina F-36 i esterilitzades amb òxid d'etilè i les granallades amb alumina F-36 i esterilitzades amb



radiació γ . En relació amb l'altre líquid, la configuració de polit i esterilitzat amb òxid d'etilè és la que coincideix. Aquestes configuracions són les que presenten valors d'histèresi més petit i com era d'esperar, un major treball d'adhesió i una major energia lliure superficial. Les provetes polides i esterilitzades amb vapor d'aigua saturat i les granallades amb alúmina F-36 i esterilitzades amb òxid d'etilè són les que presenten valors d'histèresi menor.

Per ambdós líquids i les mostres granallades, el mètode d'esterilització que dona lloc a una major hidrofobicitat és el vapor d'aigua saturat i, per tant, les que presenten un menor treball d'adhesió i una menor energia lliure superficial del substrat.



10 Propostes de millora

En aquest punt s'inclouran propostes de millora bàsicament en relació al procediment experimental, a la metodologia de mesura seguida i als materials emprats.

10.1 En relació a la metodologia de mesura de l'angle de contacte

En relació a les mesures amb D.M.E.M. i amb les mostres rugoses, que són les més susceptibles de presentar situacions d'equilibri metaestable, en què l'assoliment de l'angle estàtic triga força temps (de l'ordre de segons), potser s'hauria d'haver esperat una mica més de temps per tal que s'assolís un equilibri local de major estabilitat.

En les mesures amb D.M.E.M. com a líquid de contacte, els problemes en la determinació del volum de dispensació degut a la gran hidrofilitat que presenta l'agulla d'acer inoxidable usada es podrien haver solucionat amb l'ús d'un material que presentés característiques hidrofòbiques en relació amb el líquid de contacte.

Tant en les mesures amb aigua ultrapura i D.M.E.M., la pèrdua de simetria axial en les gotes dispensades és molt notòria en les gotes un cop realitzat el procés de dispensació invers. Malgrat aquesta pèrdua de simetria, només s'ha calculat un angle de contacte de retrocés per a les diferents mostres, o sigui que només s'ha tractat una imatge de la gota. La millora va en el sentit d'agafar més perspectives de la gota i així obtenir més d'un angle de retrocés; com a resultat de la mesura es proposa donar una mitjana estadística dels diferents angles amb la corresponent dispersió, que informaria de la magnitud de pèrdua de simetria axial. Com més gran fos aquesta, la pèrdua de simetria axial seria més gran.

10.2 En relació a la preparació de les mostres

En els diferents processos d'esterilització fets servir per a tractar les mostres, a part dels indicadors químics que revelen l'assoliment de les condicions adients per assegurar una correcta esterilització, s'haurien d'haver fet servir indicadors biològics per tal d'assegurar la pèrdua de la càrrega microbiana. En el cas de l'esterilització amb vapor d'aigua saturat, el viratge dels indicadors químics només assegura l'assoliment de la temperatura i de la pressió adequades per assolir a priori una esterilització correcta, però s'hauria d'haver fet servir controls biològics per a comprovar que l'esterilització produeix l'efecte bactericida i esporicida desitjats. Per a l'esterilització amb vapor s'utilitzen les espores seques de la bactèria *bacillus stearothermophilus* com a indicador biològic. Al final del procés es recupera la cinta i es



cultiva en les condicions de reproducció i creixement de la bactèria i s'observa si aquesta s'ha reproduït, fet que indicaria una incorrecta esterilització, o no.

10.3 Estudis futurs

Fer un anàlisi detallat del tipus de proteïnes adherides en el substrat sòlid en relació a les presents en el líquid de contacte D.M.E.M. i analitzar la capacitat d'osteointegració de les mostres utilitzades.

Millorar el tractament estadístic per a poder ser més concloents.

Caracteritzar més exhaustivament l'energia lliure superficial de les provetes, incloure distincions de les contribucions polar i dispersiva.

Completar l'estudi amb d'altres líquids de contacte i fer una anàlisi detallada amb XPS per a determinar la naturalesa química de la superfície de les provetes.



Conclusions

El contrast de les mesures amb referències bibliogràfiques i la capacitat de reproducció de les mesures permeten dir que la posada en funcionament de l'aparell *Oca 15 plus* ha estat satisfactòria. Una clau fonamental d'aquest fet ha estat el disseny i fabricació de la cambra climàtica, que ha permès controlar el medi exterior immediat de les gotes amb exhaustivitat.

La mesura de l'angle de contacte ha permès caracteritzar les distintes superfícies en relació a la mullabilitat que presentaven respecte els líquids de contacte fets servir, obtenir informació de la intensitat de la interacció del líquid amb el sòlid a partir del treball d'adhesió i de l'energia lliure superficial del substrat. Les mesures d'aquests tres paràmetres són coherents amb el que s'esperava a priori per ambdós líquids; en el sentit que una situació d'elevada hidrofilitat, per tant un angle de contacte baix, ve acompanyada d'un elevat treball d'adhesió i una energia lliure superficial del sòlid elevada.

Les configuracions més hidrofíliques que, en principi són les que permeten una millor resposta biològica tal com confirma la majoria de literatura específica, corresponen, en el cas de l'aigua ultrapura, a les provetes polides i esterilitzades amb òxid d'etilè, les granallades amb alumina F-36 i esterilitzades amb òxid d'etilè i les granallades amb alumina F-36 i esterilitzades amb radiació γ . En el cas del medi de cultiu, no està tan establert que les mostres més hidrofíliques respecte a aquest líquid donin una resposta biològica adient ja que hi ha proteïnes i aquestes just en interaccionar amb la superfície poden modificar la naturalesa hidrofílica inicial. Al marge d'aquest fet, s'ha vist que les mostres més hidrofíliques són les provetes polides i esterilitzades; sent la més hidrofílica l'esterilitzada amb vapor d'aigua saturat, seguida de la de radiació γ i òxid d'etilè. Aquestes configuracions són les que presenten valors del treball d'adhesió i energia lliure superficial major, com calia esperar. La configuració de polit i esterilitzat amb òxid d'etilè és la que coincideix per ambdós líquids.

Per ambdós líquids i les mostres granallades, el mètode d'esterilització que dona lloc a una major hidrofobicitat és el vapor d'aigua saturat i, per tant, les que presenten un menor treball d'adhesió i una menor energia lliure superficial del substrat.

S'han pogut determinar configuracions que assegurin un bon contacte físic entre el líquid i el substrat, que en principi donaran una major activitat biològica i així una millor adhesió cel·lular. Cal esmentar que no s'ha treballat amb medi fisiològic, però sí amb líquids els quals no li són aliens. S'ha pogut caracteritzar energèticament les distintes superfícies i recollir tot una sèrie d'informació per a posteriors estudis d'adhesió proteica i cel·lular.



Com a darrer punt, cal esmentar que s'ha obtingut resultats de difícil anàlisi i tractament i consegüentment d'interpretació. La histèresi és un clar exemple, degut a la gran quantitat de factors i variables que intervenen.



Agraïments

Voldria agrair al Dr. Planell i al Dr. Gil per donar-me la possibilitat de realitzar aquest projecte. Al Conrado Aparicio per l'excel·lent direcció i a la Marta Pegueroles per la seva ajuda constant.

En especial, agrair el suport constant de la meva família i dels meus amics.



Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] MacDonald, D.E., Markovic, B., Allen, M., Somasundaran, P., Boskey, A.L. *Surface analysis of human plasma fibronectin adsorbed to commercially pure titanium materials*. John Wiley & Sons, Inc. 1998.
- [2] van Kooten, T.G., Schakenraad, J.M., van der Mei, H.C., Busscher, H.J. *Influence of substratum wettability on the strength of adhesion of human fibroblasts*. *Biomaterials* 13 (1992) 897-904.
- [3] Feng, B., Weng, J., Yang, B.C., Qu, S.X., Zhang, X.D. *Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast*. *Biomaterials* 24 (2003) 4663-4670.
- [4] McFarland, C.D., Thomas, C.H., DeFillipis, C., Steele, J.G., Healy, K.E. *Protein adsorption and cell attachment to patterned surfaces*. *J Biomed Mater Res* 49 (2000) 200-210.
- [5] Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., Wiley, New York, 1990.
- [6] Shuttleworth, R., *Proc. Phys. Soc.*, London, 63 A, 444, 1950.
- [7] Zhenghe, X., Masliyah, J.H. *Contact angle measurements on oxide and related surfaces*. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, volume 1. Marcel Dekker, 2002.
- [8] Stolen, S., Grande, T. *Chemical Thermodynamics of Materials. Macroscopic and microscopic aspects*. John Wiley & Sons, Ltd. 2004.
- [9] Myers, D. *Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications*. Second Edition. Wiley-VCH.
- [10] Catherine Lam, C.N., Lu, J.J., Neumann, A.W. *Measuring contact angle*. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, volume 2. John Wiley & Sons, LTD. 2002.
- [11] Chibowski, E. *Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis*. *Advances in Colloid and Interface Science* 103 (2003) 149-172.



- [12] Yongan, G. *Contact angle measurement techniques for determination of wettability*. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, volume 1. Marcel Dekker, 2002.
- [13] Drelich, J., Fang, Ch., White, C.L. *Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems*. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, volume 3. Marcel Dekker, 2002.
- [14] Aparicio, C. *Aplicación del shot peening en implantes dentales de titanio para la mejora de las propiedades mecánicas y de osteointegración*. PFC, ETSEIB, UPC, Barcelona, Diciembre 1997.
- [15] Operating manual DataPhysics OCA. Version 2.03, English. November 2002.
- [16] Gil, F.J., Aparicio, C., Manero, J.M., Rodríguez, D., Andrés, A., Arandés, J.M., Planell, J.A. *Aleaciones ligeras*. Edicions U.P.C., 2001.

