

## SUPERHIDROFOBICIDADE: ESTUDO DA TRANSIÇÃO DOS ESTADOS DE MOLHABILIDADE

CAROLINE SCHMECHEL SCHIAVON<sup>1</sup>; FERNANDO AUGUSTO MORAES<sup>2</sup>;  
PEDRO LOVATO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – carol\_schmechel@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – ferengmat2013@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufrgs.br

### 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, depois dos trabalhos pioneiros de Wenzel (Wenzel, 1936) e Cassie e Baxter (CASSIE; BAXTER, 1944), o estudo da molhabilidade de superfícies tem ganhado grande ênfase, principalmente devido ao trabalho publicado na década de 1970 por Barthlott (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997), sobre o efeito lótus ou superhidrofobicidade, que levam a propriedades autolimpantes, anti-contaminantes, anti-aderentes e anti-corrosivas.

A molhabilidade é definida como a maneira que um líquido se espelha em uma superfície. Nos processos de molhagens três fronteiras interfaciais são envolvidas: líquido-sólido, sólido-gás e líquido-gás, cada um deles está associado a um valor de tensão superficial por unidade de área e esses valores estão correlacionados entre si. Quando uma gota de água é depositada em um substrato, o sistema procura o estado de menor energia e assim o líquido vai assumir uma forma que será dependente dos valores de tensões superficiais, conforme o ângulo de contato de Young ( $\theta_y$ ).

$$\cos\theta_y = \frac{\gamma_{SG} + \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

Em que  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LG}$  são as tensões superficiais sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, respectivamente.

No estado de molhabilidade de Wenzel temos um molhamento completo da superfície em que a água da gota penetra nas estruturas superficiais. A medida do ângulo de contato para superfícies rugosas depende do parâmetro da rugosidade de Wenzel  $r$ , dado por:

$$r = \frac{A_{\text{rugosa}}}{A_{\text{lisa}}} \geq 1$$

Nesse caso, a relação entre o ângulo de contato ( $\theta_w$ ) e o ângulo de Young ( $\theta_y$ ) é escrita como:

$$\cos\theta_w = r \cos\theta_y$$

Já no caso do estado de Cassie e Baxter temos um molhamento heterogêneo, caracterizado pela presença de bolsões de ar entre as estruturas da superfície. A relação entre o ângulo de contato  $\theta_{CB}$  e o ângulo de Young é dada por:

$$\cos\theta_{CB} = 1 + f_1(\cos\theta_y + 1)$$

Sendo  $f_1$  a fração de área da interface líquido-sólido.

Superfícies superhidrofóbicas são caracterizadas por apresentar um ângulo de contato de uma gota de água, ângulo entre as interfaces líquido-sólido e líquido-ar, maior ou igual a  $150^\circ$  e baixa histerese, diferença entre ângulo de contato de avanço e o ângulo de contato de recuo no limiar do rolamento da gota,

menor que  $10^\circ$ . A molhabilidade destas superfícies está relacionada com a energia superficial e a topografia.

A superhidrofobicidade é observada na natureza na flor de lótus que possui uma superfície micro e nanoestruturada (superfície hierárquica) e alta energia de formação da superfície, o que dificulta a fixação de água, tornando-a autolimpante.

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da topografia na transição dos estados de molhabilidade, de Wenzel para Cassie e Baxter, visando a superhidrofobicidade. Inclui-se nos objetivos também produzir superfícies desde hidrofílicas até superhidrofóbicas de rugosidade graduada com diferentes óxidos metálicos e não metálicos, caracterizar a topografia e a molhabilidade das nano e micro estruturas construídas sobre vidro e correlacionar a molhabilidade e a topografia mantendo o caráter químico constante.

## 2. METODOLOGIA

Inicialmente, visamos atingir a superhidrofobicidade. Para estudo utilizamos três óxidos diferentes: Alumina, titânia e sílica. Todos eles sintetizados a partir do método sol-gel, que é um método usado para obtenção de materiais inorgânicos, onde nas reações de hidrólise e condensação do precursor permitem a formação de partículas coloidais e posteriormente a formação da rede tridimensional. As deposições foram feitas em vidro via dip coating, com velocidades de deposição distintas para cada óxido, como mostra a Tabela 1.

	Alumina	Titânia	Sílica
Velocidade de decida	1mm/s	1mm/s	1mm/s
Tempo de imersão	10s	10s	10s
Velocidade de subida	2mm/s	1mm/s	1mm/s
Secagem	Forno: 400°C	Forno: 400°C	Forno: 400°C

Tabela 1: Velocidades de deposição.

Para obter rugosidade nas amostras foram feitas texturizações por desbastamento químico. Na alumina o desbastamento foi feito em água fervente por 10 minutos e posterior secagem no forno à 400°C. Na titânia e na sílica foram testadas diferentes concentrações de ácido fluorídrico (HF) em diferentes tempos de imersão, obedecendo a relação  $t = 2^n$ , com  $n = 1, 2, 3 \dots n$ , exceto a concentração de 0,5% de HF na titânia em que foi testado o tempo de 1s e apresentou resultado promissor.

Os melhores tempos de cada concentração foram separados para caracterização da topografia via MEV e estão listados nas tabelas abaixo. A Tabela 2 refere-se à texturização da titânia, enquanto a Tabela 3 refere-se à texturização da sílica:

Concentração de HF	Tempo de imersão
10%	2s
2%	2s
1%	2s
0,5%	1s

Tabela 2: Concentrações de HF e tempos de imersão para substratos recobertos com Sílica.

Concentração de HF	Tempo de imersão
2%	16s
1%	16s
0,5%	8s

Tabela 3: Concentrações de HF e tempos de imersão para substratos recobertos com Titânia.

Para funcionalização da alumina foram testadas diferentes concentrações de silano (Trimethoxy(propyl)silane – Sigma Aldrich) em diferentes solventes, e tempos distintos de **10min**, **30min** e **60min**, com velocidades de subida de **0,5s**, **0,1s** e **0.05s**, buscando que a camada de silano não alterasse o perfil a estrutura formada pela alumina.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até o momento foram feitas caracterizações de algumas amostras via MEV. Os melhores resultados obtidos foram para as amostras de alumina em que obtivemos superfícies nano estruturadas de maneira randômica, como mostra a Figura 1. Esse é o resultado esperado que, em comparação com a literatura, pode possibilitar a superhidrofobicidade (Jardim, 2016).

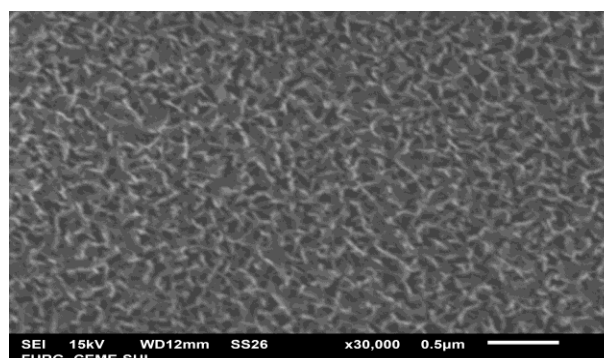


Figura 1: MEV da alumina texturizada por 10 minutos

A Figura 2, à esquerda, mostra a titânia texturizada com HF 2% por 2s, enquanto à direita mostra a titânia texturizada com HF 10% por 2s. É possível notar que a concentração de 10% de HF apresentou uma rugosidade maior, porém ainda não alcançamos o fator de forma esperado.

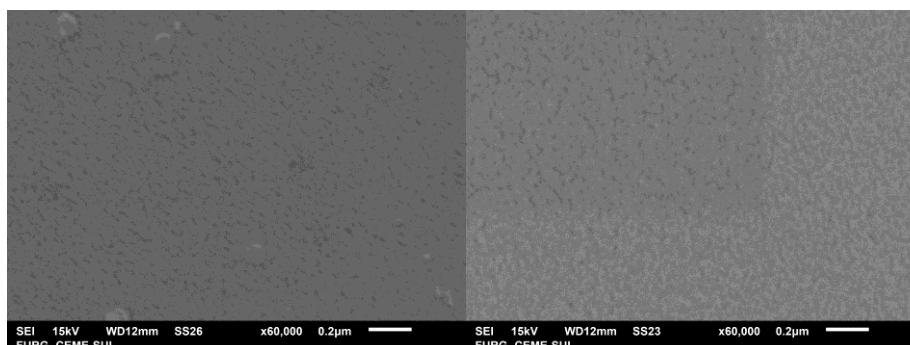


Figura 2: MEV da titânia texturizada com HF 2% por 2s e MEV da titânia texturizada com HF 10% POR 2s, respectivamente.

Na Figura 3 podemos observar a presença de desbastamento na superfície de sílica usando uma concentração de 0.5% de HF com um tempo de imersão de 8s, porém devemos caracterizar amostras com concentrações distintas de HF em diferentes tempos para produzir uma superfície com o fator de forma esperado.

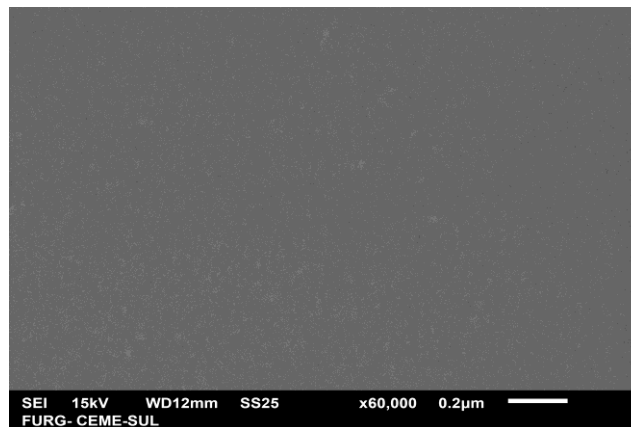


Figura 3: MEV da titânia texturizada com HF 0.5% por 8s.

#### 4. CONCLUSÕES

O trabalho está em andamento e, até o momento, foi possível construir amostras de alumina com potencial para superhidrofobicidade. Ainda se faz necessário melhorar o desbastamento para os outros dois óxidos estudados. Após a texturização adequada ser alcançada pretendemos funcionalizar as amostras com o intuito de levar as superfícies a um comportamento superhidrofóbico. O próximo passo será construir amostras com rugosidade graduada a fim de correlacionar topografia e molhabilidade.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v.202, p.1-8, 1997.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and engineering chemistry**, v. 28, n.8, p.988-994, 1936.

CASSIE, A. B. D. Wettability of porous surfaces. **Trans. Faraday Soc.** v. 40, p. 546-551, 1944.

JARDIM, P.L.G.; HOROWITZ, F.; FELDE, N.; SCHRÖDER, S.; CORIAND, L.; DUPARRÉ, A. . Determination of the Wenzel Roughness Parameter by the Power Spectral Density of Functional Alumina Surfaces. **Thin Solid Films**, p. 57-62, 2016.