

ESTUDO DA TOPOGRAFIA NA CONSTRUÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS

CAROLINE SCHMECHEL SCHIAVON¹; MARIO LUCIO MOREIRA²; PEDRO
LOVATO GOMES JARDIM³

¹Universidade Federal de Pelotas – carol_schmechel@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Estudos sobre molhabilidade de superfícies adquiriram grande ênfase tanto do ponto de vista teórico como aplicado. Esse interesse aumentou a partir dos trabalhos publicados por Barthlott (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997) sobre o efeito lótus, presente na folha da flor de lótus que tem a propriedade de repelir gotas de água da sua superfície. Esse efeito proporciona características interessantes como autolimpeza, anti-contaminação, anti-aderência e anti-corrosão, que podem ter diversas aplicações, como por exemplo, lentes de óculos hidrofóbicas, placas solares auto-limpantes, manipulação microfluídica entre outras.

Quando uma gota de água é depositada em um substrato, o sistema busca o regime de menor energia, então, quando em equilíbrio surge um ângulo de contato entre a gota e a superfície, descrito pela equação abaixo e conhecido como ângulo de contato de Young. A maneira com que a gota molha a superfície é conhecida como molhabilidade que depende da topografia da superfície e do valor de tensão superficial. Nesse fenômeno estão envolvidas três fronteiras interfaciais: sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, as quais estão associadas a um valor de tensão superficial: γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} respectivamente.

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

Existem dois estados de molhagem para superfícies rugosas, estado de Wenzel (WENZEL, 1936) e Estado de Cassie (Cassie, 1944). Nesse caso, o ângulo de contato com a água depende do parâmetro de rugosidade de Wenzel r , que é dado pela razão entre a área da superfície rugosa e sua projeção horizontal:

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

No estado de molhagem de Wenzel o líquido preenche as estruturas existentes na superfície, e o ângulo de contato é dado pela equação a seguir. O fator r potencializa o caráter hidrofílico ou hidrofóbico da superfície.

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

Já no estado de Cassie, estado no qual é possível obter a superhidrofobicidade, o líquido não preenche as estruturas da superfície, então criam-se bolsões de ar que são considerados na equação para o ângulo de contato, como mostra abaixo.

$$\cos(\theta_{cb}) = r_s f_s \cos\theta_y + f_s - 1$$

Onde f_s é a fração de área da interface líquido-sólido.

Superfícies são caracterizadas como superhidrofóbicas quando o ângulo de contato com o líquido depositado na mesma for maior que 150° e a diferença entre ângulo de avanço e recesso, no limiar do rolamento da gota, conhecida como histerese, for menor que 10° (SHIRTCLEE, 2008). Essas superfícies são micro e nanoestruturadas e possuem alta energia de formação, o que dificulta a fixação de água.

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da topografia na transição dos estados de molhabilidade de Wenzel para Cassie. Para isso foram construídas superfícies de sílica, alumina e titânia com rugosidades graduadas recobertas com uma camada hidrofóbica de diferentes compostos químicos, buscando-se alcançar a superhidrofobicidade.

2. METODOLOGIA

A metodologia do trabalho foi dividida em cinco fases: síntese dos compostos, deposição, texturização, funcionalização e caracterização dos filmes finos. Para síntese dos compostos (sílica, alumina e titânia) foi escolhido o método sol-gel, no qual as reações de hidrólise e condensação do precursor formam partículas coloidais e posteriormente a rede tridimensional.

Em seguida, foi feita a deposição dos filmes finos em lâminas de vidro via dipcoating, cujo método consiste em imergir e emergir o substrato na solução que formará o filme. Neste processo é possível ajustar os parâmetros de velocidade de imersão do substrato na solução, tempo de submersão e velocidade de emersão, que é o parâmetro mais importante do processo, pois define a espessura do filme. Logo após, é feito um tratamento térmico para secagem e aderência. Os parâmetros utilizados para deposição dos três óxidos foram fixados conforme a Tabela 1.

VELOCIDADE DE IMERSÃO	TEMPO SUBMERSO	VELOCIDADE DE EMERSÃO
1mm/s	10s	2mm

Tabela 1: Parâmetros de deposição dos filmes finos.

Feita a deposição foi realizado o desbastamento químico (etching) dos filmes a fim de criar uma rugosidade graduada. Na alumina este foi realizado com água fervente, na titânia com ácido fluorídrico e na sílica com carbonato de sódio com diferentes tempos de imersão, obedecendo a relação $t = 2^n$, com $n = 1, 2, 3 \dots n$.

Abaixo segue uma tabela com os tempos de imersão de cada etching:

Óxido	Desbastamento químico	Tempo de imersão (s)
Alumina	Água Fervente	$t = 2, \dots, 512$
Titânia	Ácido Fluorídrico	$t = 2, \dots, 128$
Sílica	Carbonato de Sódio	$t = 5400$

Tabela 2: Dados do desbastamento químico para cada óxido.

Para obter a superhidrofobicidade é necessária uma baixa tensão superficial nos filmes. Então foi realizada a funcionalização utilizando dois

surfactantes com característica hidrofóbica: ácido esteárico e dynasalyn (produto fabricado pela Evonick).

Posteriormente foi realizada a caracterização morfológica das amostras no CEME-SUL (Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul) usando microscopia eletrônica de varredura, antes e depois da funcionalização, a fim de observar se o surfactante não alterou a estrutura formada pelo etching. Ainda é necessário realizar medidas de microscopia de força atômica para obter informações da topografia de superfície (medida que já está marcada para as próximas semanas na PUC (Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul)) e medida de ângulo de contato que será realizada no laboratório do grupo CCAF (Crescimento de Cristais avançados e Fotônica) da UFPel, onde o equipamento está em processo de construção. Espera-se com essas aferições correlacionar a molhabilidade com a topografia e inferir sua influência na transição dos estados de molhabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até o momento foram obtidas amostras de alumina visivelmente superhidrofóbicas com os dois surfactantes. A imagem de MEV a seguir mostra alumina rugosa que representa a topografia esperada para o regime superhidrofóbico, de acordo com a literatura (Jardim, 2016).

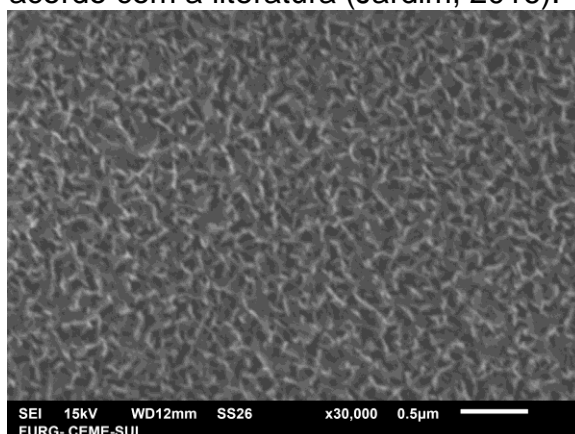


Figura 1: MEV da alumina texturizada por 512s

A próxima imagem mostra alumina rugosa funcionalizada com ácido esteárico e com dynasalyn, respectivamente. É possível observar que o surfactante não influencia na estrutura formada pela texturização, como esperado.

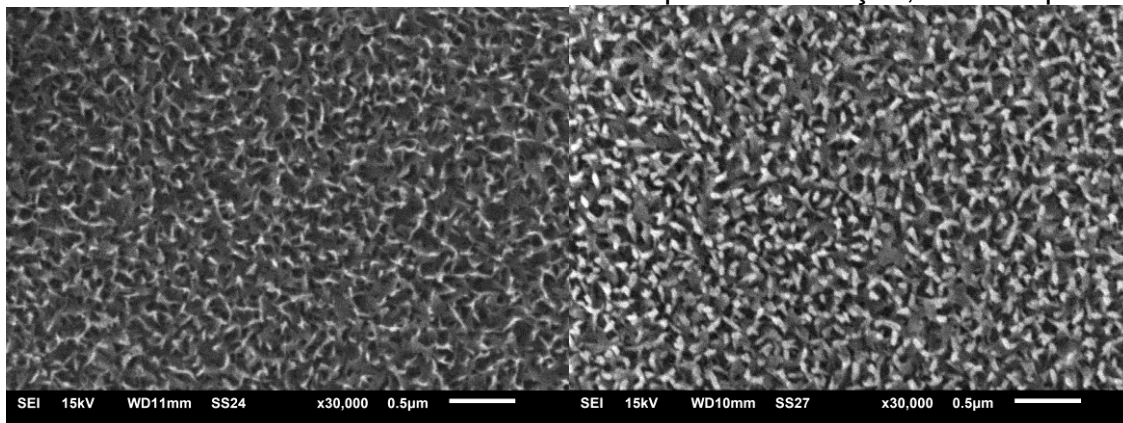


Figura 2: MEV da alumina texturizada por 512s, funcionalizada com ácido esteárico à esquerda e com dynasalyn à direita.

A imagem a seguir mostra os melhores resultados obtidos para titânia e sílica texturizadas. Tal rugosidade não possibilitou a superhidrofobicidade.

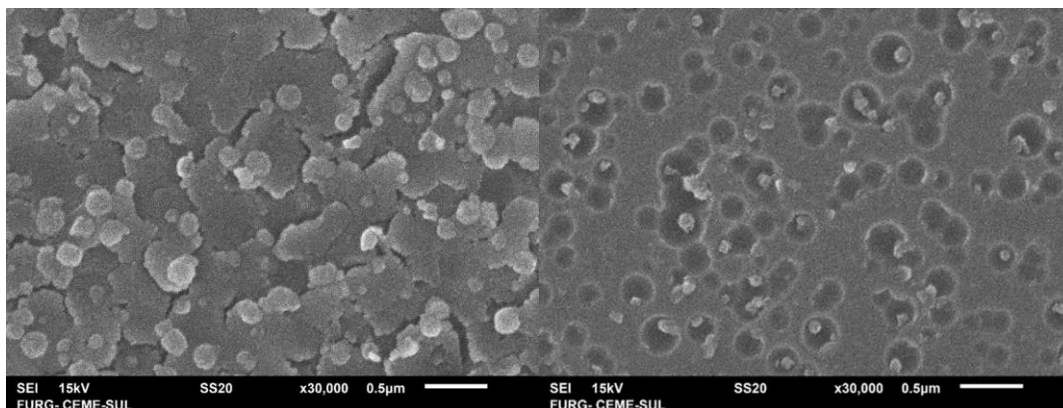


Figura 3: MEV da titânia texturizada por 128s à esquerda e à direita MEV da sílica texturizada por 1h e 30min.

4. CONCLUSÕES

O trabalho ainda está em andamento, até o momento foram obtidas amostras de alumina superhidrofóbicas utilizando dois surfactantes diferentes. Ainda não foi possível obter a superhidrofobicidade para sílica e titânia, é necessário otimizar a texturização destes dois óxidos para serem funcionalizados. Após construir amostras com rugosidade graduada, espera-se ser possível medir e correlacionar a topografia com a 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.

SHIRTCLIFFE, N.J.; ROACH, P.; NEWTON, M.I.. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**, p.224-240, 2008.

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.