



TOPOGRAFIA E SUPERHIDROFOBICIDADE

CAROLINE SCHMECHEL SCHIAVON¹; MARIO LUCIO MOREIRA²;
SÉRGIO S. CAVA³; CRISTIANE W. RATMANN⁴; PEDRO L. G. JARDIM⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – carol_schmechel@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas - mlucio3001@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – cricawr@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Superfícies superhidrofóbicas tem a capacidade de repelir água, esta propriedade também é conhecida como efeito lótus, por estar presente na folha da flor de lótus, ela fornece diversas propriedades às superfícies, como por exemplo anticorrosão e antiaderência, visto que água não pode permanecer na superfície, anticontaminação e autolimpeza, uma vez que a gota de água que escorra para fora da superfície pode levar consigo impurezas ali presente (WENZEL, 1936). O interesse sobre a super-repelência da água tem crescido após trabalhos publicados por BARTHLOTT (1997), desde então, estudos teóricos e experimentais buscam entender como propriedades químicas e topográficas influenciam na molhabilidade de superfícies e possibilitam a superhidrofobicidade.

A molhabilidade de uma superfície está relacionada com a forma que uma gota de água adere sobre ela, sua caracterização é realizada através da medida do ângulo de contato (CA) θ , formado entre a interface sólido-líquido e líquido-gás. Quando a medida do CA é $\theta \leq 90^\circ$, a superfície é considerada hidrofílica, se $\theta < 90^\circ < 150^\circ$, a superfície é considerada hidrofóbica. Já para que a superfície seja considerada superhidrofóbica é necessário que $\theta \geq 150^\circ$ e que a histerese (H), diferença entre o ângulo de avanço e recesso da gota no limiar do rolamento em uma superfície inclinada, seja $H < 10^\circ$ (SHIRTCLIFFE 2010). Para o caso de superfícies lisas esse fenômeno pode ser descrito através do modelo de Young, quando uma gota é depositada, em configuração de equilíbrio, podemos definir o ângulo de contato de Young (θ_y), entre a interface sólido-gás (SG) e a interface sólido-líquido (SL), que está relacionado com as tensões superficiais de cada interface, γ_{SG} (sólido-gás), γ_{SL} (sólido-líquido) e γ_{LG} (líquido-gás)

$$\cos\theta_y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}. \quad (\text{Eq.1})$$

Entretanto, na natureza, a topografia apresenta influência na molhabilidade da superfície. Quando a gota de água preenche as lacunas entre as estruturas das superfícies, a equação de WENZEL (1936) descreve esse estado de molhabilidade, que está relacionado com o ângulo de contato de Young e o parâmetro de rugosidade de Wenzel, r_w , que caracteriza a topografia, definido através da razão entre a área rugosa e sua projeção horizontal, conforme equação a seguir:

$$\cos\theta_w = r_w \cos\theta_y. \quad (\text{Eq.2})$$

A topografia é responsável pela força de capilaridade que permite que as gotas de água fiquem suspensas nos cumes das estruturas, aumentando o ângulo de contato e diminuindo a resistência hidrodinâmica, nesse caso formam-se bolsões de ar entre as estruturas da superfície, então o estado de molhabilidade é descrito pelo modelo de Cassie (1948):

$$\cos\theta_{CB} = r_w f_s \cos\theta_y + f_s - 1. \quad (\text{Eq.3})$$

Este trabalho busca entender a transição do estado de molhabilidade de Wenzel para Cassie, e correlacionar a topografia da superfície com a superhidrofobicidade, buscando um critério topográfico para o alto ângulo de contato e a baixa histerese, o que pode propiciar o desenvolvimento de novas modelagens e processos de fabricação. O parâmetro da rugosidade de Wenzel, r_w , fator topográfico presente nos dois modelos, pode ser escrito em termos da declividade r.m.s., $d_{r.m.s.}$, o que permite levar em consideração estruturas de ordens de grandezas distintas que formam a topografia e que influenciam na molhabilidade (JARDIM, 2016). Onde $\Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{d_{rms}^2}\right)$ é conhecida como função Gama incompleta.

$$r_w = d_{rms} e^{\frac{1}{d_{rms}^2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{d_{rms}^2}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

2. METODOLOGIA

Afim de obter um critério topográfico absoluto para a construção de superfícies superhidrofóbicas, serão estudadas amostras de diferentes materiais e diferentes substratos, com estruturas nano e micrométricas, com rugosidades graduadas e funcionalizadas.

A fabricação das amostras envolve síntese da solução para fabricação dos filmes finos, deposição dos filmes nos substratos, texturização dos filmes para obtenção da topografia nano ou micrométrica, funcionalização para obtenção da baixa energia de superfície.

Os compostos químicos utilizados são sintetizados via processo sol-gel, a rota para produção do sol-gel de alumina foi descrita por TADANAGA (1997), com a seguinte proporção molar 20: 1: 4: 1 $PrOH: EAcAc: H_2O: Al(O - Al - sec - Bu)_3$. Outro composto utilizado é uma mistura de sol-gel de sílica com sol-gel de titânia descrita por FARDO 2019, a proporção molar para a sílica é 1: 15,47: 31,28: 6,87: $Si(OC_2H_5)_4: H_2O: CH_3CH_2OH: HCl$ e para a titânia 1: 0,03: 49,92: 0,03: $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4: H_2O: CH_3CH_2OH: CH_3CO_2H$. Os compostos obtidos são misturados em uma proporção de 55:45 wt%. Após as sínteses os compostos são utilizados para deposição dos filmes finos.

Nos substratos de vidro são depositados filmes de alumina e também da mistura de sílica e titânia, afim de obter estruturas de diferentes compostos. A deposição é feita via recobrimento por imersão. Nesse processo os substratos são mergulhados na solução, é possível controlar a velocidade de imersão, o tempo que o substrato fica submerso e a velocidade de emersão que é o parâmetro que controla a espessura do filme. Feita a deposição, as amostras são levadas para tratamento térmico para adesão e secagem. A texturização para obter estruturas e rugosidade gradual é feita com etching químico, para alumina é utilizada água fervente com diferentes tempos de etching, $t=0s, 4s, 6s, 8s, 10s, 12s, 16s, 32s, 128s, 512s$. Para a mistura de sílica e titânia testes ainda precisam ser realizados. O caráter hidrofóbico é obtido após a funcionalização, realizada com Dynasalyn através de uma nova deposição via recobrimento por imersão.

Os substratos de aço carbono precisam passar por um processo de preparação descrito por MARCO (2018), é necessário um desbaste com lixas de espessura gradual a fim de obter uma superfície que não influencie na topografia que será formada pelo etching realizado com ácido nítrico diluído em água com concentração de 2% e 4% e tempo $t=(0, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128)$ minutos. O caráter hidrofóbico também é obtido após a funcionalização, realizada com Ácido Esteárico através de uma nova deposição por recobrimento por imersão.

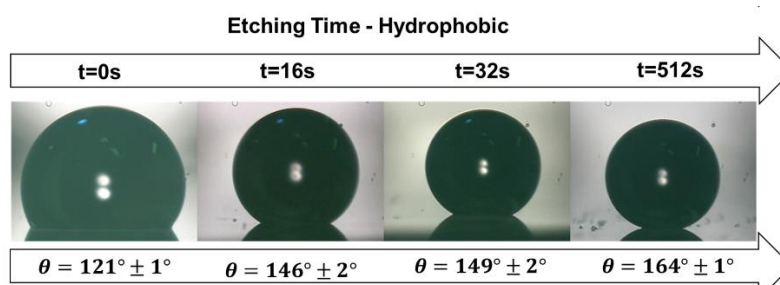
A última etapa é a caracterização das amostras, a caracterização química é realizada utilizando Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), a caracterização da topografia é realizada por Microscopia de força atômica (AFM) e perfilometria óptica e a molhabilidade é caracterizada através da medida de ângulo de contato e histerese.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No momento as amostras de aço carbono estão em fase de construção, a mistura de sílica e titânia já foi sintetizada e depositada em vidro, produzindo filmes uniformes. Os resultados a seguir são referentes à caracterização dos filmes de alumina.

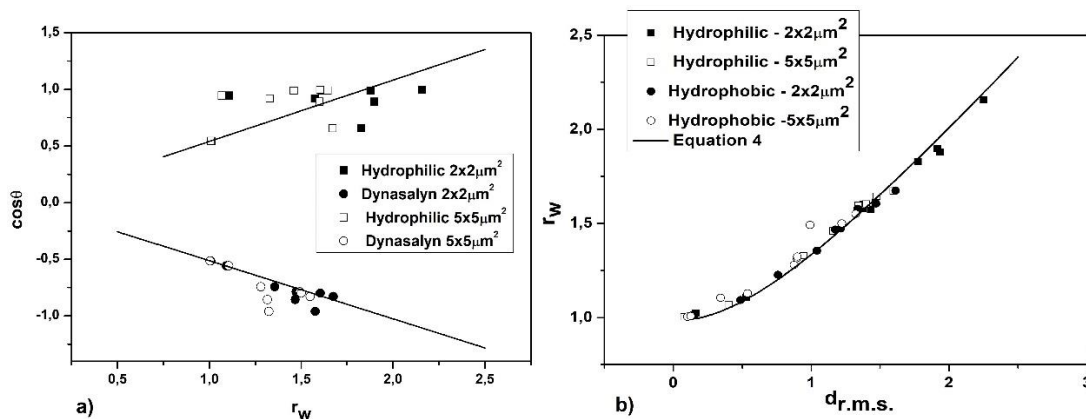
Na figura abaixo (figura 1) temos imagens das gotas depositadas na superfície após a funcionalização, o que proporciona o caráter hidrofóbico. O ângulo de contato aumenta gradualmente por conta das estruturas formadas pelo etching, segundo as medidas de topografia obtivemos estruturas nanométricas com rugosidade graduada de acordo com o tempo de desbastamento e conseguimos atingir a superhidrofobicidade pelo critério estático a partir das amostras com tempo de etching de 32s e 512s.

Figura 1- Medidas de ângulo de contato.



Além disso, com as medidas de topografia, conseguimos obter valores do parâmetro de rugosidade de Wenzel e também de declividade das estruturas presentes nos filmes, assim é possível correlacionar a topografia com a molhabilidade. A partir do gráfico a) da Figura 2 podemos definir o valor de r_w para o qual ocorre a transição do estado de molhabilidade de Wenzel para Cassie, sendo assim possível definir no gráfico b) qual declividade de estrutura corresponde a esse valor de r_w . Portanto o intervalo identificado para estruturas nanométricas de alumina é $0,49 \leq d_{r.m.s.} \leq 1,04$.

Figura 2 – Gráficos que relacionam topografia com a molhabilidade.





4. CONCLUSÕES

O estudo aqui apresentado está em fase de construção, até o momento foi possível definir um critério estático para a transição dos estados de molhabilidade de superfícies nano estruturadas de alumina. Para dar continuidade é necessário realizar medidas de histerese a fim de obter o critério dinâmico para essas superfícies. Além disso, é necessário finalizar e caracterizar as demais amostras a fim de generalizar esses critérios para diferentes materiais e estruturas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.

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

SHIRTCLIFFE, N. J.; MCHALE, G.; ATHERTON, S.; NEWTON, M. I. An introduction to superhydrophobicity. **Advances in colloid and interface science**, v. 161, n. 1-2, p. 124-138, 2010.

CASSIE, A. B. D. Contact angles. **Discussions of the Faraday society**, v.3, p. 11-16, 1948.

JARDIM, P.; HOROWITZ, F.; FELDE, N.; SCHRODER, S.; CORIAND, L.; DUPARRÉ, A. *Determination of the wenzel roughness parameter by the power spectral density of functional alumina surfaces. Thin solid films*, **Elsevier**, v. 606, p. 57–62, 2016.

TADANAGA, K.; KATATA, N.; MINAMI, T. Formation process of super-water-repellent Al_2O_3 coating films with high transparency by the sol–gel method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 12, p. 3213–3216, 1997.

Fardo, F.M. **Filmes finos sol-gel em dupla camada de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, auto-limpantes e anti-reflexos**. 2019. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MARCO, J.T. **Estudo de molhabilidade em substratos de aço com topografia graduada**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.