

ESTUDO SOBRE O PAPEL DE ESTRUTURAS SUPERFICIAIS NA MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIES

CAROLINE SCHMECHEL SCHIAVON¹; MARIO LUCIO MOREIRA²; SÉRGIO DA SILVA CAVA³; CRISTIANE RAUBACH WIENKE⁴; PEDRO LOVATO GOMES JARDIM⁵

¹*Universidade Federal de Pelotas – carol_schmechel@hotmail.com*

² *Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com*

³ *Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com*

⁴ *Universidade Federal de Pelotas – craubach.iqg@ufpel.edu.br*

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

1. INTRODUÇÃO

O estudo sobre a molhabilidade de superfícies está diretamente relacionado com a topografia superficial. A molhabilidade pode ser definida como a forma que uma gota de água adere na superfície. Estudos já realizados por BARTHLOT; NEINHUIS (1997) mostraram que o fato da superfície molhar ou não, depende da presença de estruturas e suas ordens de grandezas. Além disso, segundo KAUFMAN et al (2017) a inclinação local da superfície está também relacionada com a molhabilidade. Portanto, nesse estudo, busca-se entender a contribuição da declividade das estruturas superficiais para o molhamento.

Uma superfície pode ser caracterizada conforme sua molhabilidade. Quando uma gota de água é depositada em um sólido, é possível medir o ângulo de contato (AC), entre o líquido e o sólido. Quando o valor de AC é $\theta < 90^\circ$ a superfície é considerada hidrofílica, quando $90^\circ \leq \theta < 150^\circ$ é hidrofóbica e quando $\theta \geq 150^\circ$ é superhidrofóbica. A superhidrofobicidade é um fenômeno interessante do ponto de vista de diferentes aplicações, uma vez que a gota de água é expelida para fora de superfícies superhidrofóbicas, proporcionando propriedades como autolimpeza, anticorrosão, anticontaminação, entre outras. Entretanto, para que exista esse rolagem, ou delizamento da gota de água para fora da superfície, é necessário outro critério: a histerese deve ser menor que 10° . A histerese é a diferença entre os ângulos de avanço e recuo, no limiar do deslizamento de uma gota sobre uma superfície inclinada.

O processo de produção de superfícies superhidrofóbicas, muitas vezes, envolve processos caros e complexos de estruturação (Yetisen et al., 2016). Por isso, esse trabalho de pesquisa tem como objetivo definir o real papel da declividade média estrutural na obtenção de superfícies superhidrofóbicas, uma vez que desconhecemos qualquer relação específica entre parâmetros topográficos com o AC e histerese na literatura. As superfícies estudadas são gaussianas isotrópicas, obtidas por meio de desbastamento químico, que é um processo de baixo custo. Portanto, buscamos correlacionar a molhabilidade estática (AC) e dinâmica (histerese) com a topografia e definir um critério topográfico para a superhidrofobicidade.

2. METODOLOGIA

Neste estudo são analisadas superfícies de alumina (Al_2O_3) e superfícies de Politetrafluoretileno (PTFE). O processo envolve preparação das amostras, que no caso da alumina teve inicio com a síntese, via processo sol-gel. Com a solução de alumina preparada, foi realizada a deposição dos filmes finos em lâminas de vidro através do processo de recobrimento por imersão. As lâminas passaram por uma limpeza com álcool isopropílico em ultrassom antes da deposição, para obter um filme uniforme e sem defeitos.

No método de recobrimento por imersão é possível definir a velocidade com que o substrato imerge na solução, o tempo em que fica submerso e a velocidade que emerge, sendo o último o responsável por definir a espessura do filme. Nesse estudo foi utilizada velocidade de imersão de 1 mm/s, tempo de imersão de 10 s e velocidade de emersão de 2 mm/s. Após a deposição, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico em forno mufla com uma temperatura de 400°C por 10 minutos, para aumento da adesão do filme no substrato e da resistência mecânica.

As estruturas graduadas nas superfícies de alumina foram geradas utilizando desbastamento químico com água fervente e diferentes tempos de exposição. Os tempos utilizados foram: 0 s (amostra lisa), 6 s, 10s, 16 s, 32 s, 128 s, 512 s.

Uma funcionalização da superfície foi realizada após o desbastamento, com o objetivo de diminuir a energia superficial. O surfactante Dynasylan-F8815, fornecido pela Evonik, foi diluído em uma proporção de 1% em água e depositado via recobrimento por imersão. Surfactantes são compostos por uma “cabeça hidrofílica”, que se liga à superfície e uma “cauda hidrofóbica” que fica livre e proporciona o caráter hidrofóbico à superfície funcionalizada.

Os filmes de PTFE também foram depositados em lâminas de vidro, utilizando deposição física a vapor resistiva. Nesse processo, o material e o substrato ficam submetidos à uma atmosfera de alto vácuo. O material, nesse caso o PTFE, fica em um cadrinho, no qual passa uma corrente controlada, que faz com que sua temperatura aumente e vaporize o material. Nesse processo de evaporação, partículas de PTFE atingem as lâminas de vidro posicionadas acima do cadrinho e formam o filme. A espessura foi controlada através da distância entre o cadrinho e o substrato, foi utilizado 0,15 g de PTFE para cada deposição. Ainda estão sendo realizados alguns testes de tratamentos térmicos, para o aumento da adesão e resistência mecânica do filme. Até o momento, o melhor resultado obtido foi utilizando estufa em 250°C por 1 h.

A caracterização das amostras está em andamento. A topografia está sendo analisada através de microscopia de força atômica (AFM), a fim de obter informações estatísticas da superfície, como a rugosidade e a declividade média superficial. Essas quantidades serão correlacionadas com as informações de ângulo de contato (medida estática) e histerese (medida dinâmica), utilizando o método da gota séssil e variação de volume. Com essa correlação será possível avaliar a real influência das estruturas superficiais com a molhabilidade.

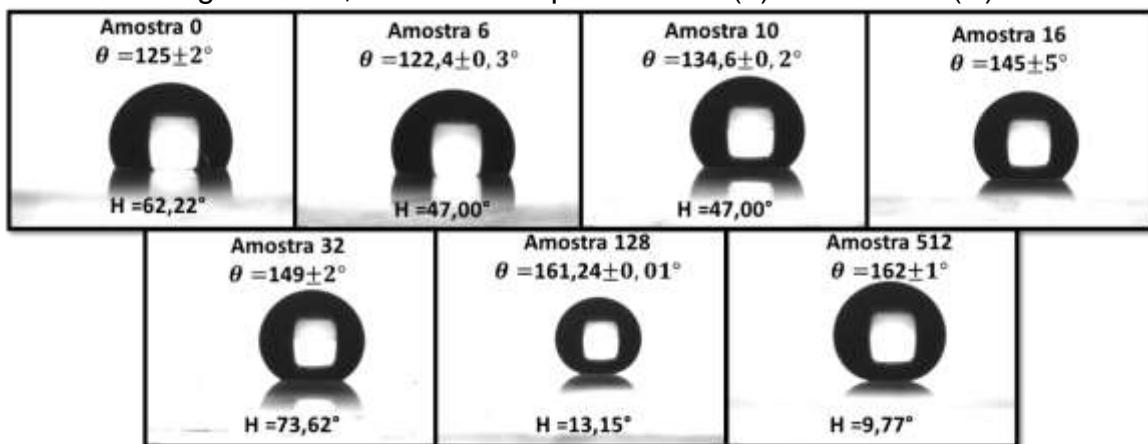
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até o momento, foi possível depositar filmes de PTFE sobre o vidro com espessuras e rugosidades distintas, visualmente perceptíveis. Além disso, colocando uma gota de água sobre a superfície, notamos que a amostra posicionada a uma distância de 70 mm, possui tendência ao caráter superhidrofóbico, uma vez que a gota é expelida para fora do filme formado. O

obstáculo a ser ultrapassado é o aumento da adesão do filme, que após algumas gotas de água desgruda do substrato, impossibilitando a caracterização.

As amostras de alumina estão em fase de caracterização, estudos prévios, realizados por Schiavon et al. (2022) mostraram que existe um aumento da rugosidade superficial com o aumento do tempo de desbastamento, alcançando valores em torno de 30nm, nesse caso a amostra apresenta a característica superhidrofóbica. As medidas estáticas de molhabiliidade mostram, de forma geral, que o AC aumenta com o aumento do tempo de desbastamento, e provável aumento da declividade média superficial. Para realizar a medida do ângulo de contato foram registradas três imagens de gotas com 5 μ l depositadas em três diferentes locais da superfície, a fim de obter uma média. A Figura 1 mostra uma foto de uma gota depositada em cada amostra, com seus respectivos tempos de desbastamento, valores médios de AC (θ) e Histerese (H).

Figura 1 – Imagem de gotas de água sobre superfícies com diferentes rugosidades, com seus respectivos AC (θ) e Histerese (H).



É possível notar uma pequena redução entre os ângulos de contato das amostras 0 e 6. Essa redução se deve à suavização das ondulações presentes na superfície, devido à deposição. O critério estático para a superhidrofobicidade já é alcançado, dentro da margem de erro, para a amostra exposta ao desbastamento por 32 s ($149,02 \pm 2,20^\circ$). Este valor aumenta ainda mais para a amostra texturizada por 128s ($161,24 \pm 0,01^\circ$), atingindo o valor máximo de $162,94 \pm 1,12^\circ$ para o desbastamento de 512 s.

As medidas dinâmicas de molhabiliidade foram obtidas através de um vídeo, gravado enquanto o volume da gota foi variado de 5 μ l para 30 μ l e então 5 μ l novamente, com uma taxa de variação de 1 μ l/s. Foi possível observar que a histerese varia com o volume de forma aproximadamente linear.

Assim, como para o caso do AC, a Amostra 0 apresenta valor de histerese maior quando comparada com a Amostra 6, o que também deve ocorrer por conta da suavização das ondulações decorrentes da deposição. Para tempos maiores de exposição ao desbastamento (10s e 32s) os valores de histerese crescem, significativamente, por conta das forças de capilaridade e adesão que “seguram” a gota na superfície. Para o caso da amostra 16 não foi possível medir a histerese, uma vez que a gota “grudou na superfície”, efeito típico de amostras de histerese extremamente alta. Com o aumento do tempo de desbastamento (128s e 512s) o valor da histerese diminui abruptamente, o que se deve, provavelmente, ao aumento da rugosidade, distância pico-vale e consequente aumento da declividade

média da superfície. O critério dinâmico para a superhidrofobicidade foi alcançado em alguns volumes para a Amostra 128 e na totalidade dos volumes analisados para a Amostra 512.

4. CONCLUSÕES

Até o momento, é possível concluir que foi possível formar filme superhidrofóbico e hidrofóbico através da deposição física a vapor de PTFE. Ainda se faz necessário aprimorar o processo de secagem para obter maior adesão e resistência mecânica, para então realizar a caracterização dessas superfícies.

Para as amostras de alumina, a partir das medidas estáticas da molhabilidade, foi possível obter diferentes ângulos de contato, indicando uma variação na rugosidade, distância pico-vale e portanto, declividade da superfície. A superhidrofobicidade foi alcançada, a partir do critério estático para as amostras expostas aos tempos de desbastamento de 32s, 128s e 512s, apresentando ângulos maiores, respectivamente. Com as medidas de molhabilidade dinâmica, a superhidrofobicidade foi observada na amostra desbastada por 512s e para alguns volumes da amostra com desbastamento de 128s. Além disso, foi observado que a histerese apresenta um comportamento linear com a variação do volume, com pouca variação para os tempos de 128s e 512s.

A finalização do estudo se dará assim que as caracterizações de molhabilidade e topografia estiverem concluídas. Assim, será possível definir a declividade média das estruturas responsável pelo alto ângulo de contato e baixa histerese.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C.; Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, n. 1, p. 1-8, 1997.
- MYERS, D. **Surfactant science and technology**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2020.
- KAUFMAN, Y.; CHEN, S.; MISHRA, H.; SCHRADER, A. M.; LEE D. W.; DAS, S. DONALDSON JR., S. H. SRAELACHIVILI J. N. Simple-to-apply wetting model to predict thermodynamically stable and metastable contact angles on textured/rough/patterned surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 10, p. 5642-5656, 2017.
- SCHIAVON, C.S.; MOREIRA, M. L.; CAVA, S.S.; RAUBACH, C. W.; JARDIM, P. L. G. Wetting-state transition of random surfaces. **Thin Solid Films**, v. 745, p. 139102, 2022.
- YETISEN, A. K.; QU, H.; MANBACHI, A.; BUTT, H.; DOKMECI; M.R. HINESTROZA, J. P.; SKOROBAGATIY, M.; KHADEMHSSEINI, A.; YUN S.H. Nanotechnology in textiles. **ACS nano**, v. 10, n. 3, p. 3042-3068, 2016.