

MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIES HIERÁRQUICAS

SOLANGE MARIA FOSSA¹;
PEDRO LOVATO GOMES JARDIM²

¹*Universidade Federal de Pelotas – solange.fossa@ufpel.edu.br*

²*Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufpel.edu.br*

1. INTRODUÇÃO

A molhabilidade de uma superfície pode ser classificada como hidrofílica, hidrofóbica ou superhidrofóbica, de acordo com seu ângulo de contato com a água. Essas classificações são determinadas pela análise do contato entre uma gota e a superfície. O estudo da molhabilidade tem grande interesse acadêmico e industrial, devido ao seu potencial tecnológico e para novos modelos teóricos. Inspirado na flor de lótus, conhecida por suas propriedades autolimpantes, que mantém suas folhas limpas ao rolar gotas de água que carregam partículas de sujeira, este projeto visa replicar essa capacidade em superfícies artificiais.

A flor de lótus, que nasce em um ambiente sujo, possui propriedade autolimpante. Quando as gotículas de água caem em sua superfície, ao invés de correrem, rolam, levando consigo as partículas de sujeira, mantendo as folhas limpas. Estas também possuem a capacidade de regeneração ou manutenção de suas características superhidrofóbicas mesmo após sofrer atrito ou rompimento da superfície. Estes e outros fatores ainda não apresentam modelos teóricos que os definem por completo.

Sabe-se que suas folhas apresentam superfícies com rugosidade hierárquica na escala métrica, composta por um revestimento resinado recobrindo saliências ou protuberâncias, que confinam ar entre a interface do líquido e sólido. Tal característica auxilia na manutenção das características de sua superfície, impedindo ou recuperando a mesma quando sob a ação de agentes. Assim, observando o comportamento lótus, podemos construir um modelo teórico e técnica experimental capaz de explicar e replicar os papéis da hierarquia na molhabilidade e na manutenção de suas características quando submetido a ação de agentes externos.

Com base nestes fatores, busca-se a deposição de filmes finos de óxidos metálicos utilizando a metodologia de Dip Coating. Seguido de desbastamento físico e químico buscando alcançar diferentes níveis de rugosidade. Finalmente estes filmes serão funcionalizados a fim de obter o comportamento hidrofóbico. A utilização de diferentes óxidos metálicos em posições consecutivas, visa a construção de superfícies de caráter hierárquico, superfícies com estruturas de ordem de grandeza distintas.

Posteriormente, serão aplicados agentes externos com o objetivo de analisar os efeitos de atrito, gerados por agentes físicos, com a finalidade de realizar a caracterização topográfica e das propriedades de molhabilidade, por meio de distintas metodologias e técnicas. A expectativa é que seja possível indicar a melhor condição experimental para confecção de revestimento, assim como a corroboração experimental dos modelos teóricos propostos.

2. METODOLOGIA

A teoria da molhabilidade, um campo de estudo intrinsecamente ligado às propriedades de interação entre líquidos e superfícies sólidas, evoluiu ao longo dos séculos em resposta a observações fundamentais e avanços teóricos, conforme PARVATE; DIXIT (2020). No século XVI, Galileo Galilei notou o fenômeno da capilaridade, uma observação seminal que lançou as bases para investigações posteriores (GALILEI, 1730). Por volta de 1700, no século XVIII, Thomas Young desenvolveu a teoria da molhabilidade e formulou a Lei de Young, estabelecendo uma relação quantitativa entre os ângulos de contato de um líquido em uma superfície sólida imersa (YOUNG, 1805).

Posteriormente, no século XIX, ocorreram avanços que possibilitaram uma melhor compreensão da molhabilidade. Em 1805, Dupré e Laplace desenvolveram a teoria da capilaridade, introduzindo o conceito de tensão superficial como uma explicação para o fenômeno da molhabilidade (LAPLACE, 1805). Além disso, em 1831, Thomas Young apresentou o conceito de ângulo de contato, uma medida fundamental que estabeleceu uma relação direta entre a tensão superficial e a interação de um líquido com uma superfície sólida, presentes na Lei de Young. Estudos posteriores, como o de QIAN; D'HUMIÈRES e LALLEMAND (1992), contribuíram para a compreensão dos modelos de fluxo e suas aplicações.

No século XX, os estudos sobre molhabilidade avançaram significativamente, quando, WENZEL (1936), expandiu o modelo de Young e propôs a equação de Wenzel para descrever a molhabilidade de superfícies rugosas. Por sua vez, CASSIE e BAXTER (1944) propuseram o modelo de Cassie-Baxter, a fim de modelar a molhabilidade de superfícies texturizadas. Em 1986, Davies constrói um modelo combinando os resultados de Wenzel e Cassie-Baxter, capaz de explicar o comportamento da molhabilidade quanto à rugosidade e a química da superfície.

Por fim, no século XXI, a descrição do conceito de superhidrofobicidade se desenvolveu por meio de inúmeras pesquisas, resultando em avanços significativos na fabricação de materiais repelentes de líquidos na década seguinte. Além disso, o desenvolvimento contínuo de materiais com propriedades de molhabilidade controlada tem implicações importantes em áreas como ciência dos materiais, biomateriais e tecnologia de superfícies, promovendo a inovação em diversas aplicações práticas. Sendo assim, uma propriedade que impacta e desperta interesse, tanto da indústria, quanto do meio acadêmico.

A molhabilidade pode ser descrita como um parâmetro macroscópico que descreve interações intermoleculares, que ocorrem entre determinado líquido e uma superfície sólida, indicando a capacidade que um líquido tem ou não, de manter contato com uma dada superfície. Essa característica não depende exclusivamente da forma da interação química da interface sólido-líquido, se não também de parâmetros físicos como a rugosidade da superfície de contato, conforme OLIVEIRA (2011) e LAZZARI (2018).

Assim, ao depositarmos um líquido sob uma superfície, estabelecem-se configurações de equilíbrio dos estados finais da gotas, provindas das tensões superficiais desencadeadas entre o conjunto líquido, ar e sólido. Tal configuração depende de um conjunto de fatores como, o tipo de fluido, seu volume e método de deposição do líquido. Do mesmo modo, dependerá de características do material irá receber a deposição, onde ocorrem variações em relação à rugosidade, topografia e homogeneidade química superficial.

As variações de possíveis destas configurações de uma gota e ângulos de contato formado entre superfície-líquido (θ_c) são definidas de forma que os extremos ocorrem quando temos uma superfície superhidrofílica, que apresenta extrema afinidade com o líquido e possui ângulos de contato menores que 10° .

segundo KIN et al (2011), ou o comportamento superhidrofóbico, que possui extrema repelência com relação ao líquido, ocorrendo quando os ângulos de contato que variam no intervalo de 150° a 180°, segundo NAKAJIMA; HASHIMOTO e WATANABE (2001). Nos casos intermediários, ocorre o comportamento hidrofóbico, considerando ângulos de contato no intervalo de 90° a 150° e hidrofílico, para ângulos de contato no intervalo de 0° a 90°, de acordo com LAZZARI (2018) e BICO; MARZOLIN; QUERE (1999).

Para avaliar a hidrofobicidade de um material, é importante considerar não apenas o ângulo de contato estático, mas também o ângulo de contato dinâmico, medido pela histerese angular. A histerese é a diferença entre o ângulo de contato de avanço e o ângulo de contato de recesso quando uma gota está prestes a se mover devido à inclinação da superfície em um determinado ângulo. Uma superfície é considerada super-hidrofóbica quando o ângulo de contato estático é maior que 150° e os ângulos de inclinação e a histerese é menor que 10° (MARCO (2018).

A preparação de filmes finos é dividida em quatro etapas: síntese, deposição, texturização, funcionalização. Primeiramente, os substratos baseados em lâminas de vidro serão lavados de modo a melhorar a adesão da deposição do filme fino. A lavagem ocorrerá em três etapas, uma lavagem em água corrente, enxágue com água destilada e passagem pelo ultrassom em um becker contendo álcool isopropílico. Na terceira etapa, as lâminas serão limpas com papel microfilme embebidos em álcool isopropílico e secas com nitrogênio.

Com as lâminas secas iniciar-se-á o processo de deposição por meio do dip-coater. As amostras mergulham em um sol-gel contendo o óxido metálico para posterior hidrólise e condensação. Em seguida, os substratos passarão pelo processo de texturização para obtenção de superfícies de rugosidade graduada, através de desbastamento químico.

Para a funcionalização, as amostras passarão novamente o dip-coater , mas agora com uma solução utilizando um surfactante fluorado, utilizando- se de diferentes óxidos, podendo ou não associar estes géis a mesoesferas, em deposições consecutivas, garantirá a construção de estruturas superficiais de distintas ordens de grandeza.

As amostras serão caracterizadas inicialmente e, em seguida, submetidas a testes de superfície, nos quais os substratos serão atacados fisicamente. Espera-se que as estruturas em mesoescala ou microescala sofram desgaste, mas que as estruturas em nanoescala sejam preservadas. Posteriormente, será realizada uma nova caracterização para comparação com os resultados anteriores, utilizando Microscopia de Força Atômica (AFM) e Interferometria de Luz Branca (WIL) para a caracterização da topografia. A molhabilidade estática e dinâmica será aferida pelo método da gota séssil. Ensaios de abrasão também serão realizados para uma caracterização posterior.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até o momento, realizamos a revisão bibliográfica e a construção dos primeiros filmes multicamadas com diferentes níveis de rugosidade. As amostras, aparentemente, indicaram características superhidrofóbicas para tempos maiores de deposição, embora ainda seja necessário validar esses resultados experimentalmente. A topografia variada sugere que a hierarquia de rugosidade é essencial para a manutenção da molhabilidade. A produção das microestruturas para recobrimento dos substratos ainda está em andamento, e a análise completa será realizada nas próximas fases.

4. CONCLUSÕES

Até o momento, os resultados obtidos indicam que é possível atingir características superhidrofóbicas nestes filmes finos, especialmente com tempos de desbastamento maiores. A continuidade do trabalho envolverá a caracterização mais detalhada das amostras e a validação dos resultados preliminares. O estudo tem potencial para contribuir para o entendimento dos mecanismos que governam a molhabilidade em superfícies rugosas e em superfícies hierárquicas. Estando ainda em processo de produção do filme microestruturado.

Ainda serão realizadas a caracterização topográfica e de propriedades de molhabilidade de superfícies hierárquicas destes filmes finos, com a finalidade de correlacionar a molhabilidade com a topografia. Assim como aferir a manutenção da molhabilidade frente ao desbastamento físico, a fim de corroborar o papel protetivo das microestruturas. .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PARVATE, S.; DIXIT, P.; CHATTOPADHYAY, S. **Superhydrophobic surfaces: insights from theory and experiment.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 124, n. 8, p. 1323-1360, 2020.
- GALILEI, G. **Mathematical discourses concerning two new sciences relating to mechanicks and local motion: in four dialogues. I. Of the resistance of solids against fractions. II. Of the cause of their coherence. III. Of local motion, viz. equable, and naturally accelerate. IV. Of violent motion, or of projects.** J. Hooke, 1730.
- YOUNG, T. **An essay on the cohesion of fluids.** Philosophical Transactions of the Royal Society of London, v. 95, p. 65–87, 1805.
- QIAN, Y. H.; D'HUMIÈRES, D.; LALLEMAND, P. **Lattice BGK models for Navier-Stokes equations.** Europhysics Letters, v. 17, n. 6, p. 479-484, 1992.
- LAPLACE, P.-S. **Traité de mécanique céleste. v. IV, supplément au livre X: Sur l'action capillaire.** Paris: Courcier, 1805.
- WENZEL, R. N. **Resistance of solid surfaces to wetting by water.** Industrial and Engineering Chemistry, v. 28, n. 8, p. 988, 1936.
- CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. **Large contact angles of plant and animal surfaces.** Nature, v. 155, p. 21, 1945.
- OLIVEIRA, M. R. S. **Superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de microestruturas litografadas.** 2011. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.
- LAZZARI, D. **Propriedades de molhabilidade de superfícies com desordem espacial e química.** 2018.
- KIM, B. S.; SHIN, S.; SHIN, S. J.; KIM, K. M.; CHO, H. H. **Control of superhydrophilicity / superhydrophobicity using silicon nanowires via electroless etching method and fluorine carbon coatings.** Langmuir, v. 27, n. 16, p. 10148, 2011.
- NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. **Recent studies on superhydrophobic films.** Monatshefte für Chemie, v. 132, p. 31, 2001.
- BICO, J.; MARZOLIN, C.; QUERE, D. **Pearl drops.** Europhysics Letters, v. 47, n. 2, p. 220, 1999.
- MARCO, J. T. do; CAVA, S. da S.; JARDIM, P. L. G. **Estudo de molhabilidade em substratos de aço com topografia graduada.** 2018.PP