

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA
TOPOGRAFIA NA TRANSIÇÃO DOS ESTADOS DE
MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS
NANOESTRUTURADOS**

Caroline Schmechel Schiavon

Pelotas, 2018

Caroline Schmechel Schiavon

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NA
TRANSIÇÃO DOS ESTADOS DE MOLHABILIDADE DE
FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Pedro Lovato Gomes Jardim

Coorientador: Mario Lucio Moreira

Pelotas, 2018

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S329e Schiavon, Caroline Schmechel

Estudo sobre a influência da topografia na transição dos estados de molhabilidade de filmes finos nanoestruturados / Caroline Schmechel Schiavon ; Pedro Lovato Gomes Jardim, orientador ; Mario Lucio Moreira, coorientador. — Pelotas, 2018.

76 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

.1 Superhidrofobicidade. .2 Topografia. .3 Molhabilidade. I. Jardim, Pedro Lovato Gomes, orient. II. Moreira, Mario Lucio, coorient. III. Título.

CDD : 530.41

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, principalmente minha mãe Angélica, minha avó Cleuza e meu irmão Matheus por acreditar em mim, incentivar e apoiar em todas as fases da minha formação.

Ao meu noivo Luan, por todos conselhos, paciência e apoio, por estar sempre ao meu lado nessa jornada.

À minha amiga/irmã Marina e sua família por todo incentivo, amizade e companhia ao longo desses dois anos em Pelotas.

Também gostaria de agradecer aos meus colegas e amigos do Programa de Pós Graduação em Física por todas contribuições na construção do trabalho, além tornar os dias de pesquisa, estudo e trabalho ainda mais agradáveis.

Um obrigada em especial ao meu orientador Pedro e coorientador Mario pela incansável orientação, dedicação, críticas ao trabalho e instigações sobre ir além.

Agradeço ao Curso de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações, aos professores e pesquisadores que de alguma forma fizeram parte desta construção e ao meu grupo de pesquisa CCAF por todos conhecimentos compartilhados.

Às Universidades parceiras, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS (Laboratórios Laser e Lamas), Universidade Federal do Rio Grande - FURG (CEME-SUL) e Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUC-RS (laboratório IDÉIA).

Também gostaria de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e à Fundação de Amparo a pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - FAPERGS pela bolsa de estudos e demais financiamentos.

RESUMO

SCHIAVON, Caroline, **ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NA TRANSIÇÃO DOS ESTADOS DE MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS** 2018, 78p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

O interesse sobre a molhabilidade de superfícies tem aumentado nos últimos anos por conta das propriedades presentes em superfícies superhidrofóbicas. Estas possuem grande repelência a água e assim podem tornar-se antiaderentes, autolimpantes, anticontaminantes, anticorrosivas, entre outras. Este trabalho reporta o estudo sobre a transição dos estados de molhabilidade, do estado homogêneo de Wenzel ao estado de molhamento heterogêneo de Cassie, através de superfícies funcionalizadas e não funcionalizadas, de óxidos metálicos com rugosidade graduada. As sínteses foram realizadas através do método sol-gel de três diferentes óxidos (sílica, alumina e titânia). Para a deposição dos filmes finos em vidro usou-se o método de recobrimento por imersão, texturização a partir de desbastamento químico a fim de obter nanoestruturas de rugosidade graduadas e funcionalização das superfícies com diferentes surfactantes para garantir baixa energia de superfície e o caráter hidrofóbico, contrastando com o caráter hidrofílico das superfícies não funcionalizadas. Para alumina a texturização foi feita em água fervente, para a titânia foi usado ácido fluorídrico e para sílica, carbonato de sódio utilizando tempos de desbastamento $t = 2^n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) para obter a graduação da rugosidade. A topografia das amostras foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA) e interferometria de luz branca (WLI). Para caracterização química foi utilizada espectroscopia de fotoelétrons espalhados por raios-X (XPS) e a caracterização da molhabilidade foi feita a partir da medida de ângulo de contato. As estruturas desejadas foram observadas nas amostras de alumina, assim como a superhidrofobicidade, a partir do critério estático. Para a sílica o desbaste com carbonato de sódio não foi suficiente para proporcionar a alta repelência e para titânia obteve-se estruturas superficiais promissoras, porém, sem a molhabilidade desejada. Com esse estudo foi possível a comprovação teórica do parâmetro da rugosidade de Wenzel como função da declividade, uma vez que os dados experimentais ajustaram-se à curva para as superfícies com distribuição gaussiana de alturas. Mantendo o caráter químico constante foi possível observar a divergência dos ângulos de contato em relação ao modelo de Wenzel, mostrando a inconsistência deste para o caso hidrofílico e a transição dos estados de molhabilidade para o caso hidrofóbico. Devido à relação unívoca entre o parâmetro de rugosidade de Wenzel e a declividade rms , foi possível estimar o intervalo de declividade reponsável pelo içamento da gota entre as estruturas, através da ação da força de capilaridade.

Palavras Chave: Superhidrofobicidade, topografia, molhabilidade

ABSTRACT

SCHIAVON, Caroline, **Study about the influence of topography in the transition of wetting states of nanostructured fine thin films** 2018, 78p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

In the last years, wetting has received increasing attention due to the superhydrophobic properties of surfaces that leads to anticorrosive, anticontamination and selfcleaning behaviors. This work reports the study of wetting states transition through functionalized surfaces of metallic oxides with tailored roughness. Were performed sol-gel synthesis for three different oxides (silica, alumina and titania), thin films deposition on glass, using the dip-coating method, etching texturing, in order to obtain tailored nanostructures and surfaces functionalization with different surfactants to ensure low surface energy, aiming super-hydrophobicity. Alumina was texturized in boiling water, fluoridric acid was used for the titania and sodium carbonate was used for the silica, with etching times of $t = 2^n$ in order to obtain tailored structures. The topography of the samples were characterized by scanning electron microscopy, White light interferometry and atomic force microscopy. The chemical properties were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. The wetting properties were characterized by sessil drop analyses through the contact angle measurement. The desired structures were observed in the alumina samples, as well as superhydrophobicity, considering the static criteria. The silica etched with sodium carbonate was not enough to provide high water repellency and for titania was obtained promising surface structures, but without the desired wettability. With this study it was proved the theoretical approach of the Wenzel roughness parameter as a function of the declivity, since experimental data fit the curve for the gaussian height distribution surfaces. It was possible to observe the deviation of the experimental data of the measured contact angle in relation to the Wenzel model, keeping the chemical behavior constant, for the hydrophobic and the hydrophilic cases. This indicates the transition of the wetting states for the hydrophobic case and the usefulness of the Wenzel model for the hydrophilic case. Due to the monotonic relation between the Wenzel roughness parameter and the rms declivity, it was possible to set a declivity range responsible for rise up the water among the surface structures as consequence of capillarity forces.

Key-words: superhydrophobicity , topography, wetting

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Motivação	21
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	25
2.1	Energia de Superfície e Equações dos Estados de Molhabilidade	25
2.1.1	Estado de Molhabilidade de Wenzel	27
2.1.2	Estado de Molhabilidade de Cassie	29
2.2	Estudos sobre os Estados de Molhabilidade de Wenzel e Cassie	30
2.3	Parâmetro de Rugosidade de Wenzel em termos da Declividade <i>rms</i>	32
3	OBJETIVOS	35
3.1	Objetivo Geral	35
3.2	Objetivos Específicos	35
4	METODOLOGIA	37
4.1	Síntese dos Compostos	37
4.1.1	Materiais	37
4.1.1.1	Alumina	38
4.1.1.2	Sílica	38
4.1.1.3	Titânia	38
4.1.2	Síntese Al_2O_3	39
4.1.3	Síntese SiO_2	39
4.1.4	Síntese TiO_2	41
4.2	Deposição dos Filmes Finos via Recobrimento por Imersão	41
4.3	Desbastamento Químico	43
4.4	Funcionalização	44
4.5	Caracterizações	45
4.5.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	45
4.5.2	Ângulo de Contato	46
4.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46

4.5.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	47
5	RESULTADOS	49
5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Espalhados por Raios-X (XPS)	52
5.3	Microscopia de Força Atômica (MFA)	54
5.4	Caracterização da Molhabilidade	64
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS	69
A	APÊNDICE A - Determinação da Espessura dos Filmes	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Folha da flor de Lótus repelindo gotas de água. A super-repelência do efeito lótus propicia a autolimpeza e proteção contra parasitas que são levados pelas gotas de água [2].	21
1.2 Ângulo de contato, adaptada de [5].	22
1.3 Gota no limiar do deslocamento em uma superfície inclinada, com representação do ângulo de avanço (θ_A), ângulo de recesso (θ_R) e ângulo de inclinação da superfície (α), adaptada de [8].	22
2.1 Ângulo de contato de Young	25
2.2 Corte transversal mostrando a variação da área da gota, com as respectivas variações do comprimento, adaptada de [8] das interfaces.	27
2.3 Estado de molhabilidade de Wenzel.	28
2.4 Estado de molhabilidade de Cassie.	29
4.1 Fluxograma representando a metodologia do trabalho.	37
4.2 Resumo esquemático da síntese de alumina.	40
4.3 Resumo esquemático da síntese da sílica	40
4.4 Resumo esquemático da síntese de titânia.	41
4.5 Representação do dip-coater, no qual o motor de passo movimenta uma cremalheira, através de um sistema simples de polias, realizando um movimento vertical com velocidade controlada.	42
4.6 Representação do filme fino depositado em vidro.	43
4.7 Representação do filme fino após ser texturizado.	44
4.8 Representação do filme fino rugoso funcionalizado.	45
4.9 Representação da caracterização de microscopia de força atômica [44].	45
4.10 Imagem da nanoponta fixada na ponteira do microscópio de força atômica.	46
4.11 Representação da composição do microscópio eletrônico de varredura [45].	47
5.1 a) MEV do filme de alumina liso, b) MEV do filme de alumina rugoso.	49
5.2 MEV do filme de alumina rugoso funcionalizado com: a) ácido esteárico, b) dynasalyn.	50
5.3 a) MEV do filme de sílica liso, b) MEV do filme de sílica rugoso.	51
5.4 a) MEV do filme de titânia liso, b) MEV do filme de titânia rugoso.	51
5.5 Microscópio eletrônico de varredura do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da Universidade Federal do Rio Grande (CEME-SUL-FURG) [46].	52

5.6	XPS das amostras de alumina, o espectro do lado esquerdo representa a alumina lisa, enquanto o do lado direito representa a alumina texturizada por $t = 512s$	53
5.7	XPS das amostras de alumina funcionalizadas com dynasalyn, o espectro do lado direito representa a alumina lisa, enquanto o do lado esquerdo representa a alumina texturizada por $t = 512s$	53
5.8	Microscópio de força atômica do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (IDÉIA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS).	54
5.9	Representação topográfica dos filmes de alumina com área de $2x2\mu m^2$	55
5.10	Representação topográfica dos filmes de alumina com área de $5x5\mu m^2$	55
5.11	Representação topográfica dos filmes de alumina funcionalizados com dynasalyn com área de $2x2\mu m^2$	56
5.12	Representação topográfica dos filmes de alumina funcionalizados com dynasalyn com área de $5x5\mu m^2$	56
5.13	Representação topográfica dos filmes de alumina funcionalizados com ácido esteárico com área de $2x2\mu m^2$	57
5.14	Representação topográfica dos filmes de alumina funcionalizados com ácido esteárico com área de $5x5\mu m^2$	57
5.15	Curva da rugosidade versus tempo de desbastamento químico para amostras de área: a) $2x2\mu m^2$ e b) $5x5\mu m^2$	58
5.16	Curva da declividade rms versus tempo de desbastamento químico para amostras de área: a) $2x2\mu m^2$ e b) $5x5\mu m^2$	59
5.17	Gráfico do parâmetro de rugosidade de Wenzel versus declividade <i>rms</i> para amostras hidrofílicas, funionalizadas com dynasalyn e ácido esteárico, com área de medida de $2x2\mu m^2$ e $5x5\mu m^2$	61
5.18	Gráfico da distribuição de alturas para amostras hidrofílicas com área de medida de $5x5\mu m^2$, para dois tempos de texturização: a) $t = 32s$. b) $t = 512s$	62
5.19	Gráfico da distribuição de alturas para amostras funionalizadas com dynasalyn com área de medida de $5x5\mu m^2$, para dois tempos de texturização: a) $t = 32s$. b) $t = 512s$	62
5.20	Gráfico da distribuição de alturas para amostras funionalizadas com ácido esteárico com área de medida de $5x5\mu m^2$, para dois tempos de texturização: a) $t = 32s$. b) $t = 512s$	63
5.21	Gráfico do parâmetro de rugosidade de Wenzel versus declividade <i>rms</i> para amostras hidrofílicas e funionalizadas com dynasalyn, com área de medida de $2x2\mu m^2$ e $5x5\mu m^2$	63
5.22	Variação do ângulo de contato entre uma gota de água e amostras de alumina hidrofílicas.	64

5.23	Variação do ângulo de contato entre uma gota de água e amostras de alumina funcionalizadas com dynasalyn.	65
5.24	Variação do ângulo de contato entre uma gota de água e amostras de alumina funcionalizadas com ácido esteárico.	65
5.25	Gráfico do cosseno do ângulo de contato versus parâmetro de rugosidade de Wenzel, para amostras hidrofílicas, funcionalizadas com dynasalyn e funcionalizadas com ácido esteárico, com área de medida de $2x2\mu m^2$	66
5.26	Gráfico do cosseno do ângulo de contato versus parâmetro de rugosidade de Wenzel, para amostras hidrofílicas, funcionalizadas com dynasalyn e funcionalizadas com ácido esteárico, com área de medida de $5x5\mu m^2$	67
5.27	Gráfico do cosseno do ângulo de contato versus parâmetro de rugosidade de Wenzel, para amostras hidrofílicas e funcionalizadas com dynasalyn de área de medida de $2x2\mu m^2$, com reta representando o estado de molhabilidade de Wenzel.	68
A.1	Perfilômetro Óptico do laboratório LAMAS da UFRGS.	71
A.2	Imagem de interferometria de luz branca, referente aos filmes de alumina: Hidrofílica lisa ($t = 0s$), lisa funcionalizada com dynasalyn ($t = 0s$) e hidrofílica rugosa ($t = 512s$), com suas respectivas espessuras.	72

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
4.1	Informações sobre os reagentes utilizados na síntese da alumina. 39
4.2	Informações sobre os reagentes utilizados na síntese da sílica. 39
4.3	Informações sobre os reagentes utilizados na síntese da titânia. 41
4.4	Compostos e tempos de etching utilizados para o desbaste químico de cada óxido. 43
5.1	Informações sobre o parâmetro de rugosidade de Wenzel e declividade <i>rms</i> das amostras hidrofílicas. 60
5.2	Informações sobre o parâmetro de rugosidade de Wenzel e declividade <i>rms</i> das amostras funcionalizadas com dynasalyn. 60
5.3	Informações sobre o parâmetro de rugosidade de Wenzel e declividade <i>rms</i> das amostras funcionalizadas com ácido esteárico. 61

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Estudos sobre a interação de superfícies sólidas com líquidos, molhabilidade de superfícies, ganharam ainda mais destaque, tanto do ponto de vista fundamental como aplicado, a partir de trabalhos realizados por Barthlot [1] sobre o efeito lótus ou superhidrofobicidade. Superfícies superhidrofóbicas tem a capacidade de repelir água de sua superfície, sendo a flor de lótus conhecida por possuir essa característica nas suas folhas, conforme mostrado na Figura 1.1.



Figura 1.1 - Folha da flor de Lótus repelindo gotas de água. A super-repelência do efeito lótus propicia a autolimpeza e proteção contra parasitas que são levados pelas gotas de água [2].

Uma maneira de avaliar como um líquido interage com a superfície sólida, ou seja, de quantificar a molhabilidade, é a partir da medida do ângulo entre a interface sólido-líquido e a interface líquido-gás de uma gota de líquido depositada sobre uma superfície sólida, medido a partir da linha que separa as três fases, representado na Figura 1.2 Assim, considera-se a superfície como hidrofílica quando $\theta \leq 90^\circ$ e hidrofóbica quando $90^\circ < \theta < 150^\circ$. Superfícies hidrofílicas possuem molhamento homogêneo, ou seja, existe somente a interface líquido-sólido entre a gota e a superfície, esse é o chamado estado de molhabilidade de Wenzel [3]. Superfícies hidrofóbicas também podem se encontrar nesse estado, quando são lisas. Entretanto, superfícies superhidrofóbicas necessitam estruturas que elevem a água através da pressão de capilaridade [4].

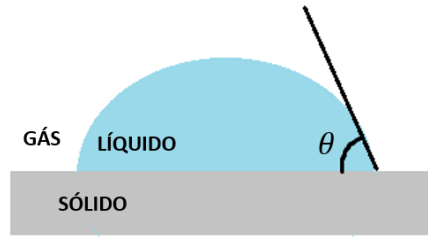


Figura 1.2 - Ângulo de contato, adaptada de [5].

Para que a superfície seja superhidrofóbica é necessário que o ângulo de contato esteja entre $150^\circ < \theta < 180^\circ$ e que a histerese [6] (diferença entre ângulo de avanço e recesso de uma gota sobre uma superfície sólida inclinada no limiar do deslizamento ou rolamento da gota, Figura 1.3) seja menor que 10° . Estudos mostraram que as estruturas parabólicas presentes na superfície da folha da flor de lótus apresentam benefícios na redução da histerese, além de influenciar na força de capilaridade, responsável por fazer a gota ficar suspensa no topo da superfície [7].

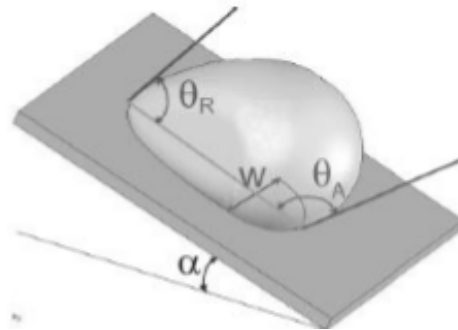


Figura 1.3 - Gota no limiar do deslocamento em uma superfície inclinada, com representação do ângulo de avanço (θ_A), ângulo de recesso (θ_R) e ângulo de inclinação da superfície (α), adaptada de [8].

Quando uma gota de água é colocada sobre materiais hidrofóbicos micro/nano-estruturados, ela pode ficar suspensa sobre os cumes das estruturas e do volume de gás que permanece aprisionado nas cavidades da superfície rugosa. Esta configuração de molhamento heterogêneo, o chamado estado Cassie [9], fornece ângulos de contato com valores altos, com baixa histerese (“efeito lótus”) [3], [10] e baixa resistência hidrodinâmica [10], [11]. A água, então, rola facilmente sobre a superfície o que é útil para uma vasta série de aplicações, que vão desde superfícies “autolimpantes” e anticorrosivas [12]

até dispositivos de manipulação micro fluídica [13] (laboratório em um chip, mistura em meio confinado, sistemas de interesse biológico). Em especial, a propriedade de autolimpeza é de grande interesse na microeletrônica e na indústria automobilística, pois propicia a auto descontaminação e a proteção contra umidade para os componentes. A realização destas superfícies super-repelentes permanece, no entanto, dependente de processos dispendiosos, frequentemente envolvendo técnicas complexas de estruturação [14], como a micro e nano litografia [15], [16], [17], crescimento por evaporação química ou física e deposição hierárquica [18], [19], [20]. Compreender como a topografia leva a superhidrofobicidade aprimora a modelagem e pode possibilitar o desenvolvimento de novos processos de fabricação, simplificados, a custos mais baixos e deverá contribuir para o avanço das pesquisas nesta área. Esta via permite ainda associar a “super-repelência” a uma outra funcionalidade com vocação aplicada e precisa como, por exemplo, dispositivos fotovoltaicos ou propriedades ópticas específicas de filmes finos, dando um interesse aplicado ainda maior [21], [22]. Neste caso, superfícies superhidrofóbicas de alta transmitância envolvem modelagem precisa, ou seja, uma topografia que evite o espalhamento de luz pelas estruturas rugosas.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Energia de Superfície e Equações dos Estados de Molhabilidade

A molhabilidade de uma superfície é definida como a maneira que um líquido adere sobre ela. No processo de molhagem, três fronteiras interfaciais são envolvidas: líquido-sólido(LS), sólido-gás(SG) e líquido-gás(LG). Cada uma delas está associada a um valor de energia superficial (γ_{LS} , γ_{SG} , γ_{LG}) e esses valores são correlacionados entre si. Quando uma gota é depositada em uma superfície lisa, o sistema procura o estado de menor energia e quando atinge uma configuração de equilíbrio é possível medir um ângulo de contato com a superfície, denominado ângulo de Young (θ_y), Figura 2.1.

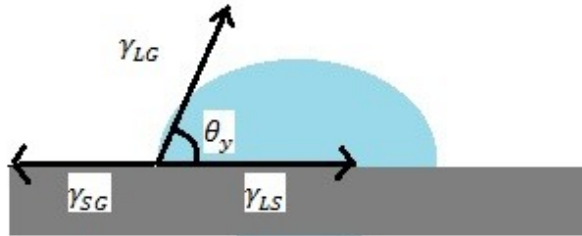


Figura 2.1 - Ângulo de contato de Young

A energia interna do sistema é dada pela Equação 2.1, onde o primeiro termo é dado pela multiplicação entre temperatura T e entropia S , enquanto o segundo termo é dado pela multiplicação entre a pressão P exercida pela vizinhança e o volume V , o terceiro termo é dado pela multiplicação entre o número de moles N e o potencial químico μ , enquanto o último termo é dado pelo produto da energia de superfície com a área da respectiva interface e representa o trabalho necessário para a formação da superfície. Para otimizar a notação as três interfaces serão representadas pela energia de superfície genérica γ e pela área genérica A .

$$U = TS - PV + \mu N + \gamma A \quad (2.1)$$

Para processos termodinâmicos que ocorrem em contato com o ambiente, onde temperatura e pressão são constantes, é mais conveniente descrever o sistema em termos da energia livre de Gibbs $G = (G, T, P, N, A)$, podemos representar a variação dessa energia

através da Equação 2.2,

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T}dT + \frac{\partial G}{\partial P}dP + \frac{\partial G}{\partial N}dN + \frac{\partial G}{\partial A}dA. \quad (2.2)$$

Que podemos escrever em termos das constantes de interesse:

$$dG = VdP - SdT + \mu dN + \gamma dA. \quad (2.3)$$

Considerando pressão, temperatura e número de moles constantes, na gota e sua vizinhança teremos:

$$dG = \gamma dA. \quad (2.4)$$

Considerando uma gota de fluido depositada em uma superfície sólida, a variação da energia livre de Gibbs, agora discriminando as interfaces, é dada por:

$$dG = \gamma_{SG}dA_{SG} + \gamma_{LS}dA_{LS} + \gamma_{LG}dA_{LG}. \quad (2.5)$$

Logo, para o cálculo do sistema de interesse se deve levar em consideração o trabalho de formação ($\gamma_{xy} \cdot dA_{xy}$) de cada interface de área dA_{xy} [8], onde x e y representam as fases envolvidas em cada interface (sólido, líquido, gás).

Nesse movimento, a variação da área da interface sólido-gás é a mesma da interface líquido-sólido em módulo, ou seja, enquanto uma diminui a outra aumenta.

$$dA_{SG} = -dA_{LS} = dA. \quad (2.6)$$

Escolhendo um intervalo de tempo pequeno, podemos representar essa variação, conforme a Figura 2.2.

A partir do triângulo retângulo formado na Figura 2.2, podemos escrever:

$$dA_{LG} = dA \cos \theta. \quad (2.7)$$

Usando as Equações 2.6, e 2.7 em 2.5, chega-se na seguinte equação:

$$dG = -\gamma_{SG}dA + \gamma_{LS}dA + \gamma_{LG} \cos \theta dA. \quad (2.8)$$

$$dG = (-\gamma_{SG} + \gamma_{LS} + \gamma_{LG} \cos \theta) dA. \quad (2.9)$$

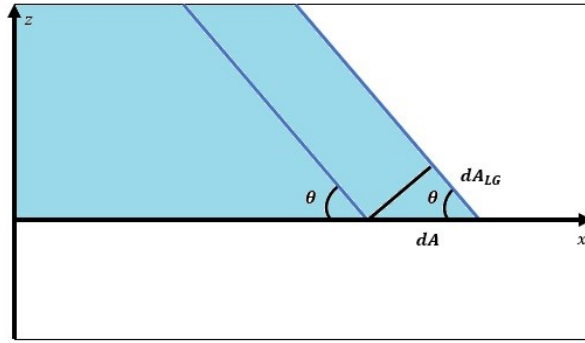


Figura 2.2 - Corte transversal mostrando a variação da área da gota, com as respectivas variações do comprimento, adaptada de [8] das interfaces.

Um Sistema termodinâmico em equilíbrio implica em um mínimo da energia livre de Gibbs ($dG = 0$), onde é possível definir o ângulo de contato de Young $\theta = \theta_y$, como segue.:

$$(-\gamma_{SG} + \gamma_{LS} + \gamma_{LG}\cos\theta)dA = 0. \quad (2.10)$$

A condição de equilíbrio é satisfeita pela seguinte equação:

$$\cos\theta_y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}}. \quad (2.11)$$

2.1.1 Estado de Molhabilidade de Wenzel

No caso de superfícies rugosas, existem dois possíveis estados de molhabilidade, em um deles a molhagem da superfície é homogênea, conhecido como estado de Wenzel, enquanto no estado de Cassie a molhagem é heterogênea.

Em 1936 Wenzel desenvolveu um modelo para descrever a interação entre a água e superfícies rugosas, nas quais o molhamento é homogêneo, ou seja, o líquido preenche as lacunas entre as estruturas da superfície [3], como mostra a Figura 2.3

No caso da superfície rugosa, a gota percorrerá uma área maior (dA_{LG_w}) ao se deslocar, em comparação à superfície lisa (dA). A dinâmica da interface líquido-ar será a mesma do caso liso:

$$dA_{LG_w} = dA_{LG}. \quad (2.12)$$

A variação da área da interface sólido-gás é a mesma da interface líquido-sólido em módulo,

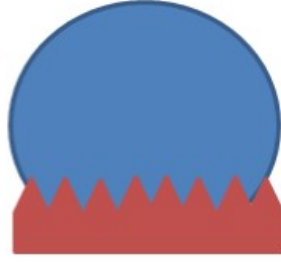


Figura 2.3 - Estado de molhabilidade de Wenzel.

ou seja, enquanto uma diminui a outra aumenta.

$$dA_{SG_w} = -dA_{LS_w}. \quad (2.13)$$

Considerando que a energia superficial de cada interface independente da rugosidade, a variação da energia livre de Gibbs será:

$$dG = \gamma_{SG}dA_{SG_w} + \gamma_{LS}dA_{LS_w} + \gamma_{LG}dA_{LG_w}. \quad (2.14)$$

Usando as equações 2.12 e 2.13 em 2.14:

$$dG = (-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})dA_{LS_w} + \gamma_{LG}dA_{LG}. \quad (2.15)$$

Para resolver a equação 2.15 Wenzel propôs a utilização do parâmetro de rugosidade de Wenzel (r_w), dada pela razão entre a área rugosa A_r e sua projeção horizontal A .

$$\frac{dA_{LS_w}}{dA_{LS}} = \frac{A_r}{A} = r_w \geq 1. \quad (2.16)$$

Assim, a Equação 2.15 pode ser escrita como:

$$dG = (-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})r_w dA_{LS} + \gamma_{LG}dA_{LG}. \quad (2.17)$$

Considerando as Equações 2.6 e 2.7, na condição de equilíbrio e definindo o ângulo de contato no estado de molhabilidade de Wenzel θ_w :

$$((-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})r_w + \gamma_{LG}\cos\theta_w)dA = 0. \quad (2.18)$$

$$(-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})r_w + \gamma_{LG}\cos\theta_w = 0. \quad (2.19)$$

$$\cos\theta_w = r_w \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}}. \quad (2.20)$$

Esta equação pode ser relacionada com o ângulo de contato de Young e representa o ângulo de contato no estado de molhabilidade de Wenzel. Essa dedução foi realizada considerando pequenas estruturas, presentes na superfície, comparadas ao tamanho da gota, em que o sistema tende a ir ao mínimo de energia, gerando ângulos de contato isotópicos. A equação pode divergir para estados metaestáveis, causados por estruturas da ordem de grandeza da gota depositada. [23], [24].

$$\cos\theta_w = r_w \cos\theta_y \quad (2.21)$$

2.1.2 Estado de Molhabilidade de Cassie

Cassie e Baxter [9] propuseram um modelo para o caso do molhamento heterogêneo da superfície, no qual o líquido não preenche as lacunas presentes nas estruturas do substrato, surgindo então bolsões de ar entre a gota e o sólido, como mostra na Figura 2.4. Nesse

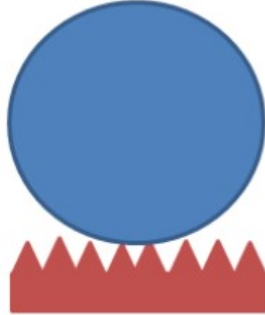


Figura 2.4 - Estado de molhabilidade de Cassie.

caso, deve-se considerar uma variação da interface líquido-sólido (dA_{LScb}) que contenha a informação da heterogeneidade da interface, mas que seja simultaneamente pequena. Então é necessário considerar uma área dA , que seja muito maior que a ordem de grandeza da área de uma estrutura da superfície.

No movimento da gota existe uma fração de dA correspondente ao contato do sólido com o líquido (f_s) e outra que representa o contato do líquido com o ar aprisionado $f_a = 1 - f_s$. A variação da energia livre de Gibbs pode ser representada como:

$$dG = \gamma_{SG}dA_{SGcb} + \gamma_{LS}dA_{LScb} + \gamma_{LG}dA_{LGcb}. \quad (2.22)$$

A parte sólida que é molhada pelo líquido no deslocamento da gota é igual ou maior que sua projeção horizontal, então podemos descrever o deslocamento em termos da rugosidade r_s dada pela razão entre a área rugosa molhada e sua projeção horizontal. Assim, a porção de área sólido-gás é dada por:

$$-dA_{SG_{cb}} = dA_{LS_{cb}} = r_s f_s dA. \quad (2.23)$$

Nesse caso de molhamento heterogêneo existem duas interfaces líquido-gás, pois formam-se bolsões de ar entre o sólido e líquido, logo a variação da área será escrita como:

$$dA_{LG_{cb}} = f_a dA + \cos\theta dA. \quad (2.24)$$

Usando as duas relações acima, podemos reescrever a variação da energia livre de Gibbs como:

$$dG = ((-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})r_s f_s + \gamma_{LG}(f_a + \cos\theta))dA. \quad (2.25)$$

No equilíbrio, onde definimos o ângulo de contato no estado de molhabilidade de Cassie θ_{cb} :

$$(-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})r_s f_s + \gamma_{LG}(f_a + \cos\theta_{cb}) = 0. \quad (2.26)$$

$$\cos\theta_{cb} = r_s f_s \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}} - f_a. \quad (2.27)$$

Em termos do ângulo de contato de Young, para o caso de uma distribuição aleatória de alturas na superfície, onde $r_s = r_w$:

$$\cos\theta_{cb} = r_w f_s \cos\theta_y + f_s - 1. \quad (2.28)$$

Essa é a equação de Cassie e Baxter para o ângulo de contato no caso de molhagem heterogêneo, único estado que fornece o caráter superhidrofóbico para superfícies.

2.2 Estudos sobre os Estados de Molhabilidade de Wenzel e Cassie

Entender como modelar superfícies superhidrofóbicas, ou seja, saber o que é necessário para que superfícies se tornem superhidrofóbicas, é interessante tanto para a comunidade em geral, como para indústria automobilística, microeletrônica, entre outros. Esta importância se dá por conta de superfícies superhidrofóbicas impossibilitarem a aderência de água, evitando assim a umidade e fenômenos como oxidação e corrosão.

Por esse motivo, pesquisas sobre os estados de molhabilidade e principalmente a transição entre eles, ou seja, estudo sobre quando e como uma superfície deixa o estado de molhabilidade de Wenzel e adentra no estado de molhabilidade de Cassie, estado onde se encontram as superfícies superhidrofóbicas, estão sendo realizados na comunidade científica. Em 2008 foi realizado um estudo, que relaciona a transição dos estados com a estrutura de uma superfície formada por alumina nanoporosa [25]. O diâmetro e profundidade das estruturas foram controlados por tempo de anodização. Foi observado que o ângulo de contato entre a gota de água e a superfície aumentou monotonicamente com o diâmetro do furo, quando o diâmetro do furo da alumina porosa aumentou de $85nm$ para $420nm$, a molhabilidade da superfície mudou de hidrofílica, ângulo de contato de 70° , para hidrofóbica, ângulo de contato de 132° . Para a alumina porosa com um diâmetro de $85nm$, o ingresso de água no orifício é de 71% da profundidade do furo, e o molhamento é próximo ao de Wenzel. Para os $420nm$ de diâmetro, o preenchimento de água calculado é apenas 28% da profundidade do furo, indicando que o estado de molhamento é o regime intermediário próximo de Cassie. Os casos de diâmetro $180nm$ e $290nm$ foram descritos como em uma regime intermediário, onde a molhabilidade não pode ser considerada homogênea nem heterogênea [26], durante a transição entre os dois estados. Além disso, foi observado quanto mais profundo é o vale formado, menor é o preenchimento deste pela gota, por conta da força de capilaridade. O citado trabalho segere que a transição dos estados, de Wenzel para Cassie, é gradual e não abrupta.

Diversos trabalhos experimentais e com simulações computacionais também foram desenvolvidos, levando em consideração o diâmetro e a profundidade de vales formados por estruturas na superfície. A maior parte desses considera uma montagem organizada, com estruturas em forma de pilar [27], vales com definido espaçamento [25] ou montagem hierárquia com nanopartículas.

Um fator relevante sobre os estados de molhabilidade é que tanto o de Wenzel como o Cassie, as Equações para o ângulo de contato 2.21 e 2.28 dependem de r_w . Em 2016 foi publicado um trabalho teórico [28], o qual escreve o parâmetro de rugosidade de Wenzel através da declividade *rms* (raiz quadrada do valor médio, do inglês *root means square*) σ' das estruturas presentes na topografia da superfície com distribuição aleatória de alturas. Esse estudo se torna muito interessante, dispor de uma quantidade estatística como fator topográfico geral para a transição dos estados de molhabilidade pode facilitar a modelagem de superfícies superhidrofóbicas.

Na seção a seguir (2.3) está demonstrada a equação do parâmetro de rugosidade de Wenzel em termos da declividade *rms* das estruturas presentes na superfície.

2.3 Parâmetro de Rugosidade de Wenzel em termos da Declividade r_{ms}

Para dedução desta equação escrevemos o parâmetro de rugosidade de Wenzel para uma superfície infinita, a partir do cálculo diferencial, que pode ser escrito em termos das derivadas das alturas em relação as coordenadas h_x e h_y :

$$r_w = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} dx dy. \quad (2.29)$$

Como $h = h(x, y)$,

$$h_x = \frac{dh}{dx}, \quad h_y = \frac{dh}{dy}. \quad (2.30)$$

Pode-se tratar a variável h como uma variável estatística, sendo $\frac{1}{L^2}$ a probabilidade de encontrar x e y simultaneamente e $L_x = L_y = L$, podemos escrever $\frac{1}{L^2} = \frac{1}{L_x} \frac{1}{L_y}$,

$$r_w = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} p(x) p(y) dx dy. \quad (2.31)$$

Então, o parâmetro da rugosidade de Wenzel pode ser visto como o valor esperado: $r_w = \langle \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} \rangle$. Logo, alterando a base de coordenadas para a base das derivadas espaciais, tem-se:

$$r_w = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} p(h_x h_y) dh_x dh_y. \quad (2.32)$$

Se h tem uma densidade de probabilidade gaussiana, suas derivadas espaciais também são gaussianas, pois a derivação é uma combinação linear de variáveis aleatórias gaussianas.

Logo, a probabilidade será:

$$p(h_x h_y) = \frac{1}{2\pi^{\frac{3}{2}} |\Sigma|^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{1}{2} (h_x - \mu)^T \Sigma (h_x - \mu)^{-1}}. \quad (2.33)$$

Sendo a matriz de correlação $\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix}$.

Onde $\sigma_{11} = \langle h_x^2 \rangle$, $\sigma_{22} = \langle h_y^2 \rangle$ e $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \langle h_x h_y \rangle$.

Então, podemos escrever:

$$p(h_x h_y) = \frac{1}{2\pi\sigma'_x\sigma'_y(1-\rho^2)} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{1-\rho^2}\right)\left[\frac{h_x^2}{\sigma'^2_x} + \frac{h_y^2}{\sigma'^2_y} - \frac{2\rho h_x h_y}{\sigma'_x\sigma'_y}\right]}. \quad (2.34)$$

Com,

$$\rho = \frac{\langle h_x, h_y \rangle}{\sigma'_x\sigma'_y} \quad (2.35)$$

A isotropia estatística garante que θ será dado pela equação de Wenzel, para estruturas pequenas comparadas ao tamanho da gota depositada na superfície [24]. Podemos definir:

$$h_r = \frac{dh_r}{dr}, \quad h_r^2 = h_x^2 + h_y^2, \quad \text{com } h_x = h_r \cos \phi, \quad h_y = h_r \sin \phi.$$

Para o caso isotrópico, podemos escrever a Equação 2.32 como [29]:

$$r_w = \int_0^\infty \frac{2h_r}{\sigma'^2} e^{\frac{h_r^2}{\sigma'^2}} \sqrt{1+h_r^2} dh_r. \quad (2.36)$$

Fazendo uma substituição de variáveis: $h_r'^2 = h_r^2 + 1$, $2h_r' dh_r' = 2h_r dh_r$.

Então:

$$r_w = \frac{1}{\sigma'^2} \int_0^\infty 2h_r' h_r' e^{\frac{-h_r'^2}{\sigma'^2}} \frac{1}{\sigma'^2} dh_r'. \quad (2.37)$$

Mais uma vez, fazendo uma troca de variáveis: $\alpha = \frac{h_r'}{\sigma'}$, $d\alpha = \frac{2h_r' dh_r'}{\sigma'^2}$, teremos:

$$r_w = e^{\frac{1}{\sigma'^2}} \int_{\frac{1}{\sigma'^2}}^\infty \sigma' \alpha^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha} d\alpha = e^{\frac{1}{\sigma'^2}} \sigma' \int_{\frac{1}{\sigma'^2}}^\infty \alpha^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha} d\alpha. \quad (2.38)$$

A integral na equação acima é conhecida como função Gama incompleta $\Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\sigma'^2}\right)$:

$$\int_{\frac{1}{\sigma'^2}}^\infty \alpha^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha} d\alpha = \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\sigma'^2}\right). \quad (2.39)$$

Logo, de acordo com [28] podemos escrever o parâmetro de Rugosidade de Wenzel como:

$$r_w = \sigma' \exp\left(\frac{1}{\sigma'^2}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\sigma'^2}\right). \quad (2.40)$$

Trabalhos anteriores à este, descreveram o parâmetro de rugosidade para superfícies lisas [30], o que torna essa dedução para superfícies rugosas [28] uma generalização, enquanto o caso de superfícies lisas se torna um caso particular.

Assim como a declividade rms , definida a partir da distribuição de alturas h presente na superfície, conforme a Equação 1.41, outro parâmetro estatístico relevante para molhabilidade das superfícies é a rugosidade r_q^2 , definida pela Equação 2.42. Define-se todas as variáveis relevantes para esse trabalho, envolvendo topografia e molhabilidade

$$\sigma'^2 = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{dh}{dx} \right)^2 + \left(\frac{dh}{dy} \right)^2 \right] dx dy. \quad (2.41)$$

$$r_q^2 = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} h(x,y)^2 dx dy, \quad (2.42)$$

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a influência da topografia na transição dos estados de molhabilidade, de Wenzel para Cassie, de forma a compreender como o fator topográfico leva a superhidrofobicidade. Ou seja, visto na seção 2.3 que o parâmetro de rugosidade de Wenzel, que está diretamente relacionado com os estados de molhabilidades de superfícies, pode ser escrito em termos da declividade *rms* das estruturas, o objetivo se torna definir a correlação entre a molhabilidade da superfície e a declividade *rms* das estruturas presentes na mesma.

3.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral do trabalho, temos como objetivos específicos, realizar:

- Síntese a partir do método sol-gel de três óxidos, alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e titânia (TiO_2);
- Deposição dos óxidos, como filmes finos, em substrato de vidro via recobrimento por imersão;
- Texturização dos filmes finos através de ataque químico, a fim de obter uma rugosidade graduada;
- Funcionalização dos filmes com rugosidade graduada, com o objetivo de obter baixa energia de superfície;
- Caracterização da topografia da superfície por meio de MFA (Microscopia de Força Atômica), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e WLI (Interferometria de Luz Branca);
- Caracterização química por XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Espalhados por Raios-X)
- Caracterização da molhabilidade a partir da medida de ângulo de contato;
- Correlação entre a molhabilidade e a topografia, que será dada através da relação entre o parâmetro de rugosidade de Wenzel e a declividade *rms*, obtidos através da topografia [28] que, em conjunto com as medidas de molhabilidade, podem possibilitar a inferência da declividade *rms* necessária para a transição dos estados de molhabilidade.

4 METODOLOGIA

A metodologia do trabalho foi desenvolvida de acordo com os objetivos específicos da seção anterior e está resumida no fluxograma abaixo. As medidas de MEV serviram para controle de qualidade entre as etapas, conforme a Figura 4.1. Já a técnica de WLI serviu apenas para medir a espessura dos filmes e corroborar a formação dos filmes finos, conforme anexo A.

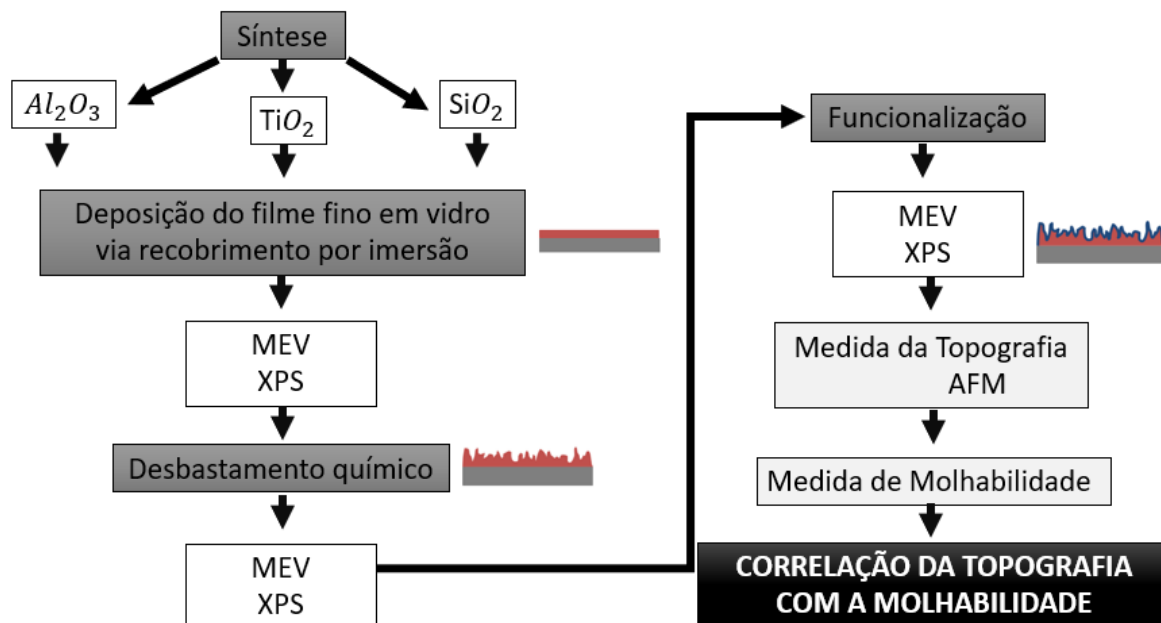


Figura 4.1 - Fluxograma representando a metodologia do trabalho.

4.1 Síntese dos Compostos

Para síntese dos três óxidos (alumina, sílica e titânia) foram utilizadas como base rotas já estabelecidas na literatura que usam o método sol-gel, as quais são de fácil reprodução e possibilitam a deposição de filmes finos por imersão. No processo sol-gel acontece inicialmente a condensação e hidrólise do precursor para formação das partículas coloidais e posteriormente a formação da rede tridimensional. Depois do recobrimento e da secagem, devido a faixa de temperatura utilizada, forma-se um filme estruturalmente amorfo.

4.1.1 Materiais

Nessa subseção será apresentada uma breve descrição dos materiais utilizados nesse trabalho.

4.1.1.1 Alumina

A alumina é um composto químico de alumínio e oxigênio (Al_2O_3), é a principal matéria para a produção do alumínio. Esse material tem gerado muito interesse por sua resistência a produtos químicos e também por apresentar um bom desempenho como catalizador. Além de suas aplicações como isolante elétrico, o filme fino de alumina apresenta propriedades de transmissão de luz que desperta interesse em aplicações ópticas. As diversas aplicações podem ser alcançadas através de diferentes rotas de síntese que definem as propriedades intrínsecas do material, como homogeneidade, forma e tamanho das partículas [31].

Para este estudo, dada a escolha do processo de recobrimento por imersão, foi escolhido o método sol-gel para síntese do composto, com rota já estabelecida na literatura, que fornece filmes transparentes, podendo ser utilizados como recobrimento de lentes de óculos, pára-brisas de automóveis, superfícies de placas solares, entre outros [32].

4.1.1.2 Sílica

A sílica, composto de dióxido de silício (SiO_2) é um dos óxidos mais abundantes na crosta terrestre. Está presente na forma de areia, quartzo, pedra, entre outros. Além disso, é o principal material para a produção de vidro. Assim como para alumina, foi escolhido o método sol-gel, já descrito na literatura [33], para produção dos filmes transparentes de sílica.

Suas aplicações são inúmeras, em 2003 foi feito um estudo no qual a sílica foi sintetizada através do método sol-gel e dopada com prata. Os filmes finos produzidos apresentaram um excelente desempenho antibacteriano [34]. Em 2016 foi proposto um método de combinação de nanopartículas de sílica, obtidas também através do método sol-gel, para preparação de revestimentos superhidrofóbicos e superoleofóbicos (propriedade de repelir óleos), os quais podem ser utilizados para gerar propriedades de autolimpeza [35].

4.1.1.3 Titânia

A titânia ou dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor abundante no planeta, com propriedades ferromagnéticas em temperatura ambiente [36]. O interesse nas áreas de pesquisa por esse material é grande por conta da sua resistência à corrosão e a ataques químicos e por sua estabilidade termodinâmica.

A titânia é aplicada na indústria cosmética, na produção de protetores solar e cremes faciais e também tem diversas aplicações ópticas por conta da sua excelente propriedade de absorção de luz ultra violeta [37], [38].

Assim como para os outros dois óxidos (sílica e alumina) foi escolhida uma rota sol-gel já estabelecida na literatura, que proporciona a deposição do composto formando filmes transparentes [39].

4.1.2 Síntese Al_2O_3

Na síntese da alumina, utilizando a seguinte proporção molar 20 : 1 : 4 : 1 $iPrOH$: $EAcAc$: H_2O : $Al(O - Al(O - Al - sec - Bu)_3$ [32], foram utilizados os reagentes que constam na Tabela 2.1.

Tabela 4.1 - Informações sobre os reagentes utilizados na síntese da alumina.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Álcool Isopropílico	$iPrOH$	Sigma Aldrich	99,5%
Tri-sec-butil-alumina	$Al(O - Al(O - Al - sec - Bu)_3$	Sigma Aldrich	99,99%
Etil-Aceto-Acetato	$EAcAc$	Sigma Aldrich	99%

Seguindo a receita de [32], em um becker foram inseridos 24,04g de álcool isopropílico e 9,9758g de tri-sec-butil-alumina, os quais foram submetidos a agitação magnética por 1h, então foi adicionado 5,172g de etil-aceto-acetato e novamente a solução foi submetida a agitação magnética por 3h (solução 1). Em outro becker foram misturados 24,04g de álcool isopropílico e 2,925g de água destilada (solução 2). Por fim, a solução 2 foi gotejada na solução 1 e foram misturadas magneticamente por 1 hora.

A Figura 4.2 mostra um resumo esquemático da síntese da alumina.

4.1.3 Síntese SiO_2

Para a da síntese sílica foram utilizados os reagentes que constam na Tabela 2.3, seguindo uma rota já estabelecida [33].

Tabela 4.2 - Informações sobre os reagentes utilizados na síntese da sílica.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Álcool Etílico	CH_3CH_2OH	Sigma Aldrich	$\geq 99,5\%$
Tetraetil Ortosilicato	$Si(OC_2H_5)_4$	Sigma Aldrich	98%
Ácido Clorídrico	HCl	Sigma Aldrich	37%

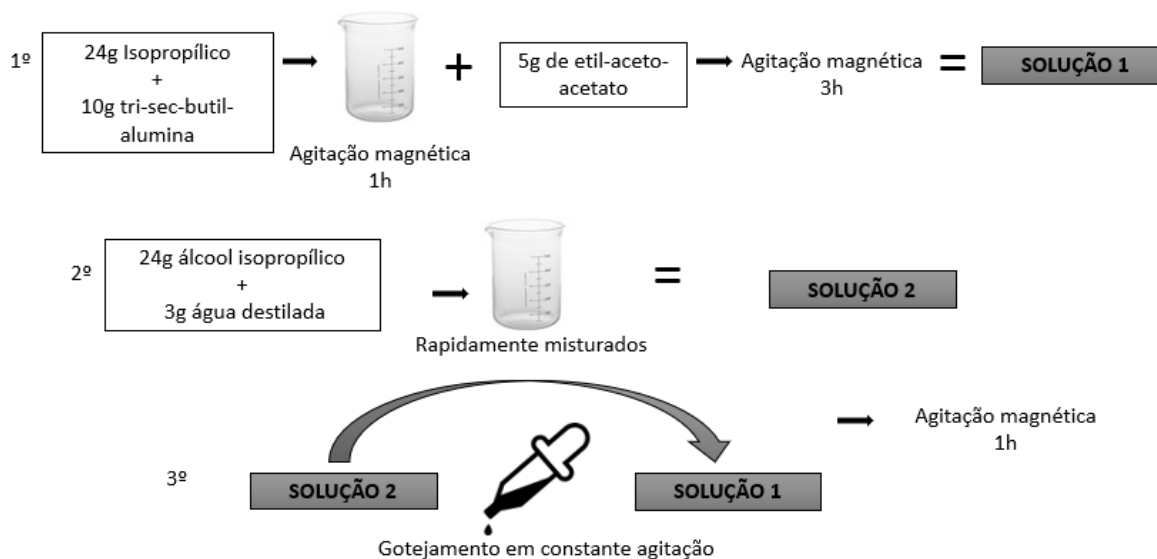


Figura 4.2 - Resumo esquemático da síntese de alumina.

Em um Becker foram inseridos 1,17ml de etanol e 5,97ml de tetraetil ortosilicato (TEOS) que foram misturados gerando a (solução 1). Em outro becker foi adicionado 4,45ml de água destilada e duas gotas de *HCl* (solução 2). Então a solução foi inserida na solução 1 e a solução resultante foi levada a agitação magnética por 3h.

A Figura 4.3 mostra um resumo esquemático da síntese da Sílica.

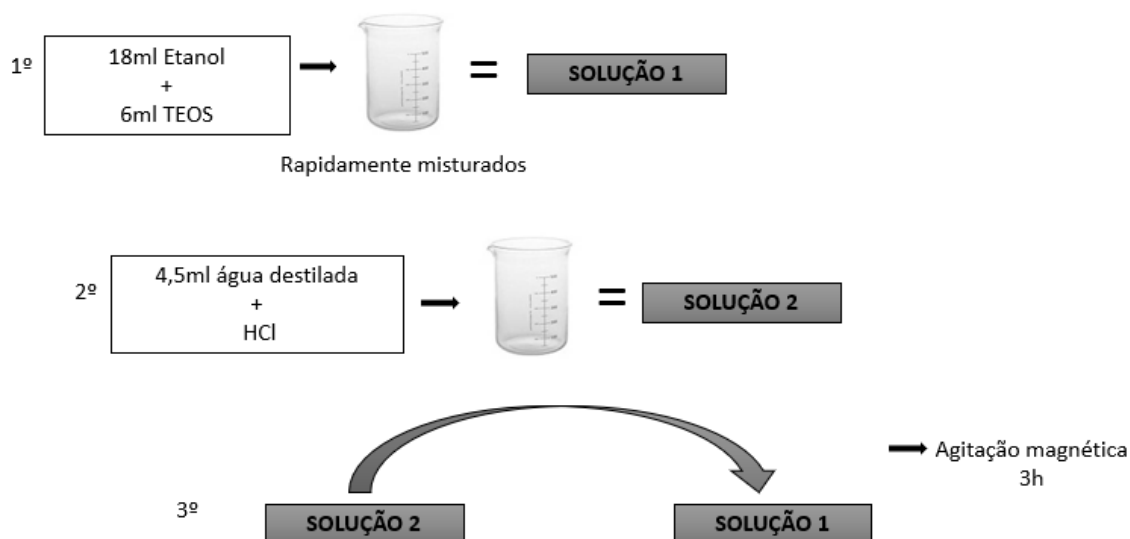


Figura 4.3 - Resumo esquemático da síntese da sílica

4.1.4 Síntese TiO_2

Para síntese da titânia [39], [40], foram utilizados os reagentes que constam na Tabela 2.2

Tabela 4.3 - Informações sobre os reagentes utilizados na síntese da titânia.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Butóxido de Titânio	$Ti(OC_4H_9)_4$	Sigma Aldrich	97%
Ácido Acético	CH_3CO_2H	Sigma Aldrich	$\geq 99,7\%$
Álcool Isobutílico	$C_4H_{10}O$	Sigma Aldrich	$\geq 99\%$

Em um becker foi inserido 1ml de butóxido de titânio (IV) e 1ml de ácido acético, essa solução foi submetida a agitação magnética por 5 minutos. Posteriormente, adicionou-se 10ml de álcool isobutílico e novamente a solução foi submetida a agitação magnética por 30 minutos.

A Figura 4.4 mostra um resumo esquemático da síntese da titânia.

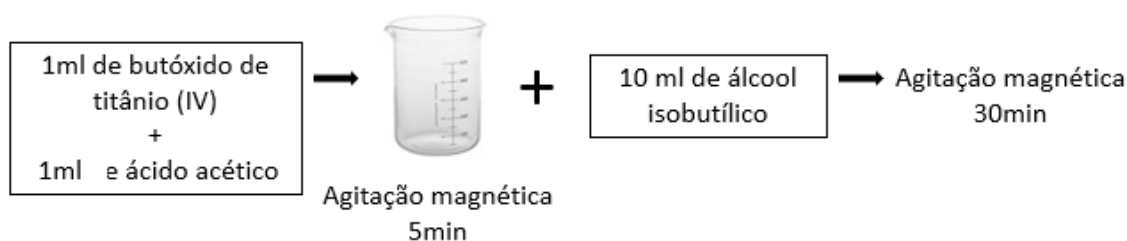


Figura 4.4 - Resumo esquemático da síntese de titânia.

Após as sínteses cada becker contendo o Sol-Gel foi levado para o *dip-coater* para dar início ao processo de deposição.

4.2 Deposição dos Filmes Finos via Recobrimento por Imersão

Para obtenção dos filmes finos foi escolhido o método recobrimento por imersão, o qual permite controlar a espessura do filme a ser depositado através da velocidade de imersão do substrato e, apesar da sua simplicidade, apresenta boa reprodutibilidade. O aparelho

dip-coater foi construído por integrantes do grupo Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) e está representado na Figura 4.5.

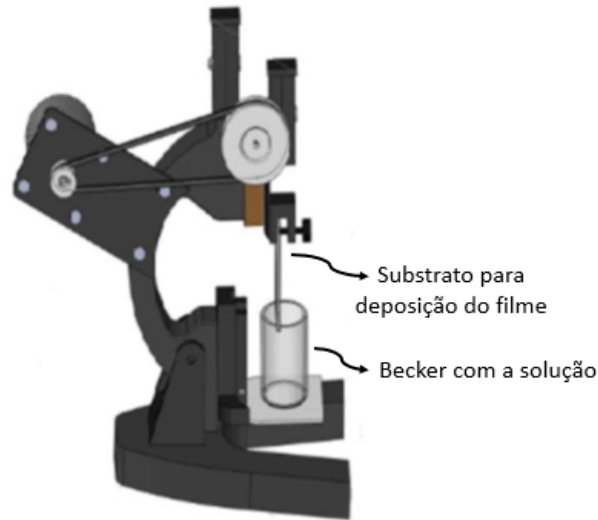


Figura 4.5 - Representação do dip-coater, no qual o motor de passo movimenta uma cremalheira, através de um sistema simples de polias, realizando um movimento vertical com velocidade controlada.

Este método consiste no mergulho do substrato, em que o filme será depositado, na solução e posterior retirada deste, com parâmetros controlados (velocidade de imersão, tempo de imersão e velocidade de emersão).

Para fluidos do tipo pseudoplásticos, os quais englobam polímeros como o sol gel-de sílica, titânia e alumina, a espessura a do filme depositado obedece a Equação 2.1, onde ρ é a viscosidade do fluido, g a aceleração da gravidade, s ($0 < s < 1$) o grau de comportamento não newtoniano, K constante reológica que representa a consistência do fluido (cresce de acordo com a sua viscosidade), a velocidade v de emersão do substrato e C a taxa de variação da espessura por conta da evaporação [41]. Esta pode ser mantida constante com o devido controle das variáveis macroscópicas do ambiente.

$$a = \left(\frac{K}{\rho g} \right)^{\frac{1}{s+1}} v^{\frac{s}{s+1}} + C \quad (4.1)$$

Para a deposição dos filmes finos os substratos de vidros foram limpos com banho de isopropílico em ultrassom por 10 minutos e posteriormente secos com jato de nitrogênio. As soluções foram submetidas a agitação magnética por 30 minutos. Os parâmetros utilizados para deposição dos três óxidos foram: velocidade de imersão 1mm/s , tempo de imersão

10s e velocidade de emersão (que influencia diretamente na espessura do filme) $2mm/s$, posteriormente os filmes receberam tratamento térmico em forno Mufla à $400^{\circ}C$ por 10 minutos para aumentar a adesão do filme no vidro e obter a estabilidade estrutural e mecânica desejada. O filme depositado está representado na Figura 4.6.



Figura 4.6 - Representação do filme fino depositado em vidro.

Os parâmetros de deposição dos filmes foram determinados após vários testes feitos no laboratório, envolvendo principalmente a velocidade de emersão do substrato da solução. Com um teste simples que consiste em cololar uma gota de água sobre o filme é possível avaliar a molhabilidade da superfície. Diversas velocidades de emersão foram testadas, formando filmes finos com diferentes espessuras, após serem depositados os mesmos foram submetidos ao desbastamento químico e ao teste da gota, então a velocidade de emersão foi definida como $2mm/s$ para os três óxidos, por proporcionar a melhor molhabilidade, além de não apresentar grande efeito de borda.

4.3 Desbastamento Químico

Para criar uma rugosidade graduada nos filmes foi utilizada a técnica de desbastamento (*etching*) químico. Foram testados diversos ácidos e bases para avaliar o desbastamento em cada óxido, então foi escolhido o que proporcionou à superfície maior molhabilidade, o que deve representar a maior área, de acordo com a Equação 1.21, para o caso hidrofílico. Alguns tempos de *etching* obedeceram a equação $t = 2^n$ ($n = 1,2,3,\dots$) para obter a graduação da rugosidade na topografia. A Tabela 2.4 mostra os compostos e os intervalos de tempos usados no *etching* de cada óxido.

Tabela 4.4 - Compostos e tempos de *etching* utilizados para o desbaste químico de cada óxido.

Óxido	<i>Etching</i>	Tempo de Ataque Químico
Alumina	Água fervente	$0s, \dots, 512s$
Titânia	Ácido fluorídrico	$0s, \dots, 128s$
Sílica	Carbonato de sódio	$0s, \dots, 5400s$

A Figura 4.7 mostra uma representação do filme após ser texturizado.



Figura 4.7 - Representação do filme fino após ser texturizado.

4.4 Funcionalização

Para obter baixa adesão da gota na superfície ou baixa energia de superfície foi necessária a funcionalização. Funcionalizar uma superfície, significa dar uma função à mesma. Nesse caso a finalidade procurada é a baixa energia de superfície, que proporciona a hidrofobicidade.

Para isso foram utilizados dois surfactantes diferentes com a intenção de comparar a molhabilidade em função da topografia para ambos e aferir se o comportamento continua similar. Por isso, o surfactante deve ser depositado de forma que acompanhe a rugosidade formada pelo *etching*, ou seja, não deve recobrir as estruturas da superfície, conforme a Figura 4.8.

Moléculas surfactantes são formadas por uma cauda hidrofóbica e uma cabeça hidrofílica que deve se ligar no filme já formado, enquanto a parte hidrofóbica fica no exterior, tornando a superfície apolar. Alguns cuidados referentes à concentração e temperatura devem ser tomados para evitar a formação de micelas que prejudicariam o recobrimento uniforme da superfície [42].

Como surfactante, foi usado 1g de ácido esteárico dissolvido em 28ml de álcool etílico em 30 minutos de ultrassom. A deposição foi feita usando *dip-coater* com os seguintes parâmetros de deposição: velocidade de imersão 1mm/s, tempo submerso 60s, velocidade de emersão 0,5mm/s. Posteriormente os filmes foram submetidos a tratamento térmico por 10 minutos à 130°C na estufa para evaporação do álcool.

Como segunda funcionalização foi usado 1% de dynasalyn (produto fornecido pela Evonick) em água dissolvido com 30 minutos de ultrassom. A deposição foi feita usando *dip-coater* com os seguintes parâmetros: velocidade de imersão 1mm/s, tempo submerso 10s, velocidade de emersão 2mm/s. Posteriormente os filmes foram submetidos a tratamento térmico por 10 minutos à 130°C na estufa para evaporação da água.

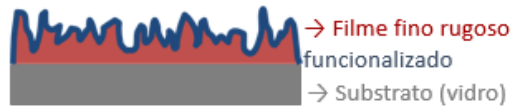


Figura 4.8 - Representação do filme fino rugoso funcionalizado.

4.5 Caracterizações

4.5.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é um tipo de caracterização cujo resultado é muito usado para quantificar parâmetros estatísticos relevantes da topografia da superfície. Foi desenvolvida em 1982 por Binnig, Rohrer, Gerber e Weibel. O microscópio de força atômica [43] é constituído pelos seguintes componentes essenciais, uma nano ponta fixada em uma ponteira flexível que por sua vez é presa em um cantilever, esse cantilever é fixo em um cabeçote que possui um semiconductor piezoelétrico que faz a varredura da altura h . Ao transladar o cabeçote nas direções x, y , a ponteira flexível se desloca deflexionando um laser que incide na parte contrária a ponta. O semiconductor piezoelétrico comprime-se e distende-se corrigindo a posição da ponteira, de acordo com a deflexão do laser.

O sinal analógico vindo do semiconductor é digitalizado e um mapa tridimensional da superfície é montado a medida que o cabeçote translada nos eixos x e y . É a interação da força atômica entre a ponta e a superfície que faz deflexionar a ponteira. A Figura 4.9 mostra um resumo esquemático do equipamento.

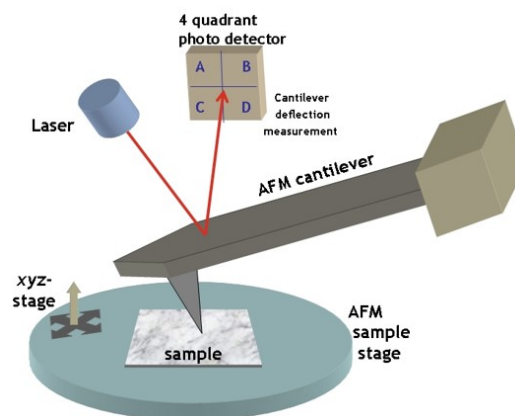


Figura 4.9 - Representação da caracterização de microscopia de força atômica [44].

Existem três modos de medida: Modo de contato, modo sem contato e modo intermitente.

Para este trabalho foi escolhido o modo intermitente no qual uma ponta oscilante varre toda a superfície tocando-a ligeiramente. Este modo foi escolhido pois permite uma maior resolução sem danificar as estruturas da superfície. A ponteira, representada na Figura 4.10, oscila ligeiramente próximo da sua frequência de ressonância com uma amplitude variando entre $20nm$ e $100nm$, que se mantém constante durante a varredura gerando uma interação ponta-amostra que permanece no mesmo intervalo de intensidade. A deflexão do laser, nesse caso, deve permanecer dentro de um determinado intervalo, sendo corrigido pelo piezoelétrico.

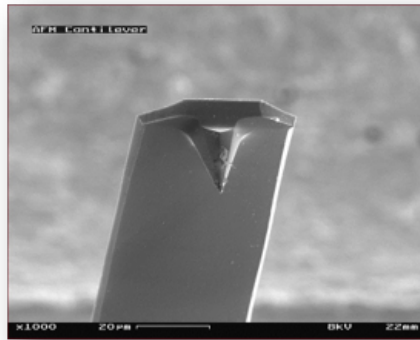


Figura 4.10 - Imagem da nanoponta fixada na ponteira do microscópio de força atômica.

4.5.2 Ângulo de Contato

Para medida de ângulo de contato foi utilizado o método da gota séssil estática, que consiste em depositar uma gota de água com volume controlado sobre a amostra que é fixada no suporte adequado do equipamento e então registrar uma imagem. Utiliza-se um software para delimitar as interfaces sólido-líquido e líquido-gás e calcular o ângulo de contato, conforme descrito na seção 1.2.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura, que está representado na Figura 4.11, é composto por um canhão de elétrons, que por diferença de potencial emite elétrons por um filamento de tungstênio, o eletrodo positivo atrai esses elétrons provocando uma aceleração. O feixe gerado passa por lentes condensadoras e então é alinhado pelas lentes objetivas que focalizam o feixe antes de atingir a amostra.

O feixe de elétrons varre a amostra a ser analisada e assim surgem elétrons secundários

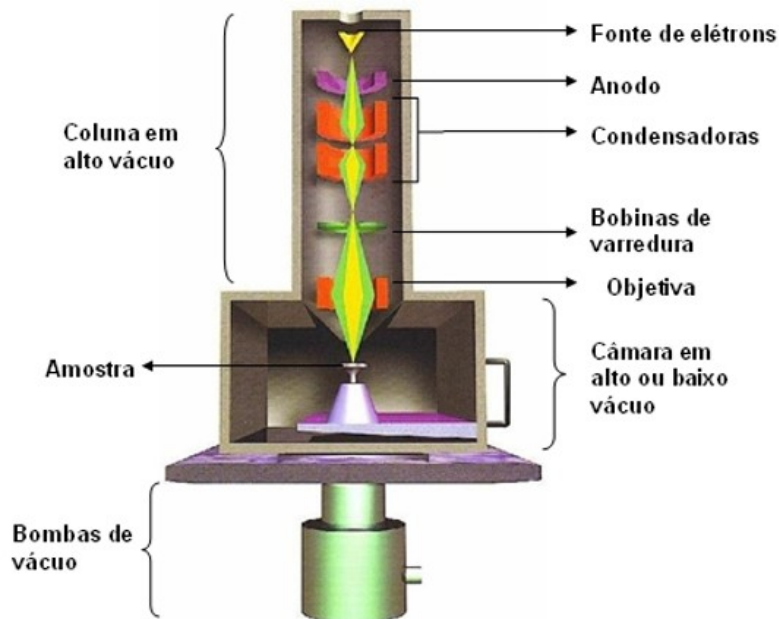


Figura 4.11 - Representação da composição do microscópio eletrônico de varredura [45].

e retro espalhados. Esses elétrons são detectados por cintilografia gerando um sinal analógico. A partir de um software é possível obter informações sobre a amostra através dos elétrons espalhados. A topografia da superfície pode ser definida através dos elétrons secundários, enquanto os elétrons retro espalhados fornecem informações referentes à composição química.

Para que haja o espalhamento de elétrons, a amostra deve ser preparada para análise. A metalização das amostras é feita utilizando bons condutores metálicos como, por exemplo, ouro.

4.5.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) fornece informações sobre os elementos químicos e ligações químicas presentes na superfície das amostras. Essa caracterização pode ser utilizada para análise de camadas de filmes e seus defeitos, além da identificação de contaminação na superfície. A medida se baseia em incidir um feixe colimado de raios-X, com determinada energia, em alto vácuo, na amostra que é normalmente sólida. Alguns elétrons da amostra ganham energia suficiente para serem ejetados até um detector que seleciona elétrons de acordo com a sua energia cinética, que também representa a sua energia de ligação. O detector faz a contagem desses elétrons de acordo com essa energia.

Os espectros obtidos são curvas da contagem de elétrons versus energia. Os picos correspondem às estruturas de bandas que são específicas de cada material que compõe a amostra. Estes espectros podem ser utilizados para definir a presença de um dado elemento químico na superfície, pois cada elemento possui um espectro único e diferente dos demais, bem como as ligações. A identificação dos elementos é feita através das energias de ligações dos fotoelétrons.

5 RESULTADOS

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de aferir a capacidade dos diferentes desbastamentos de texturizar a superfície, realizou-se medidas de MEV antes e depois do desbaste. Os filmes selecionados para as medidas de desbastamentos basearam-se nas suas propriedades hidrofílicas. Foram selecionados, em uma série temporal de desbastamentos, os que apresentaram maior adesão da água nos filmes. Supondo que a composição química do filme após o desbastamento permanece a mesma, o que pode ser confirmado após a caracterização química. Uma maior adesão só pode significar um aumento da área devido ao aumento da rugosidade.

A Figura 5.1(a) mostra a topografia da amostra de alumina lisa e 5.1(b) após o *etching* com água fervente durante 512s. Observa-se que o desbastamento proporcionou a formação uniforme de estruturas com formato de pétalas ou dedos de dimensão sub-micrométrica ou nanométrica sobre toda a superfície aferida. Observa-se pequenas ondulações na superfície lisa. Entretanto, o filme liso e o filme rugoso não apresentam a formação de imperfeições ou trincas que possam alterar de forma significativa ou não mensurável a molhabilidade, ou seja, não há o surgimento de estruturas diferenciadas que possam alterar significativamente a área da superfície.

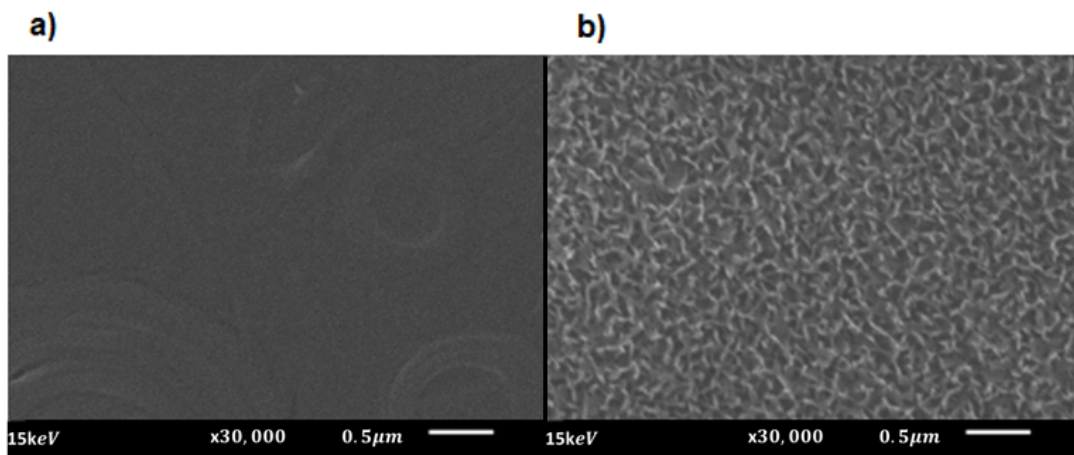


Figura 5.1 - a) MEV do filme de alumina liso, b) MEV do filme de alumina rugoso.

Uma vez formada a topografia nanoestruturada ideal para superhidrofobicidade, essa amostra foi funcionalizada com ácido esteárico e dynasalyn e em seguida levadas para MEV novamente com o objetivo de observar como a deposição do funcionalizante altera a superfície, Figuras 5.2(a) e 5.2(b), respectivamente. A partir das micrografias, inicial-

mente observou-se que nesta escala os dois surfactantes não influenciaram na topografia da alumina.

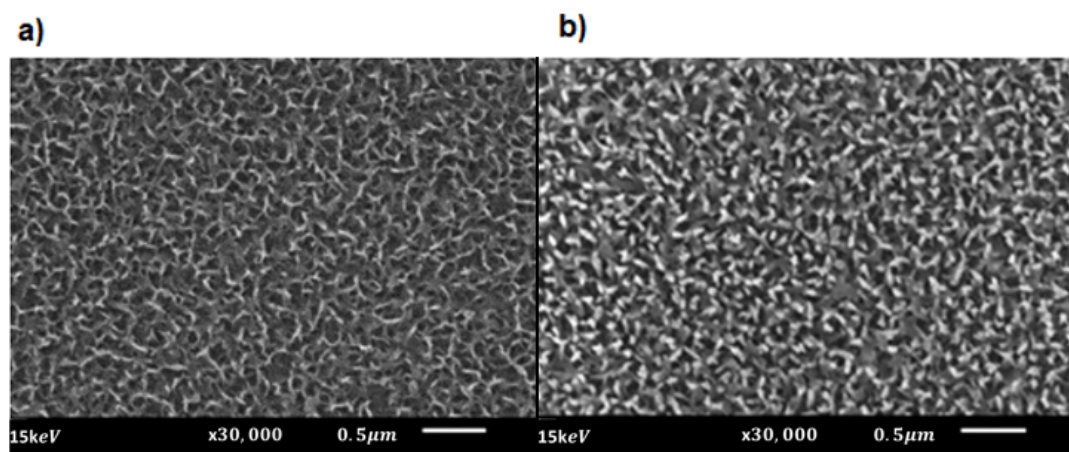


Figura 5.2 - MEV do filme de alumina rugoso funcionalizado com: a) ácido esteárico, b) dynasalyn.

Realizou-se um teste preliminar qualitativo de molhabilidade. Ao depositar-se uma gota de água sobre as superfícies rugosas funcionalizadas, com o substrato em posição horizontal, a gota rolou imediatamente para fora de ambas as superfícies com ângulo de contato aparentemente elevado.

Agora, considerando o desbastamento dos filmes de sílica, a Figura 5.3(a) mostra a topografia da sílica lisa e a 5.3(b) sílica após o *etching* de 5400s com carbonato de sódio. O filme não desbastado apresenta recobrimento uniforme, não sendo possível distinguir qualquer estrutura sobre a superfície. O desbastamento com carbonato de sódio promoveu o surgimento de estruturas circulares distribuídas de forma aleatória. Testes preliminares de deposição de gotas de água sobre a superfície, após a funcionalização com ambos surfactantes, apresentaram baixo ângulo de contato, em relação ao observado na alumina, e adesão da gota sobre o substrato em posição horizontal.

Tratando agora dos filmes de titânia, a Figura 5.4(a) mostra titânia lisa e 5.4(b) titânia rugosa após *etching* de 128s com ácido esteárico. O recobrimento de titânia sem desbastamento é, aproximadamente, uniforme. Após o desbastamento, observa-se a formação de estruturas como elevações, distribuídas de forma aleatória. Testes preliminares com água também foram realizados, apresentando alta adesão e baixo ângulo de contato em relação ao observado nos filmes de alumina.

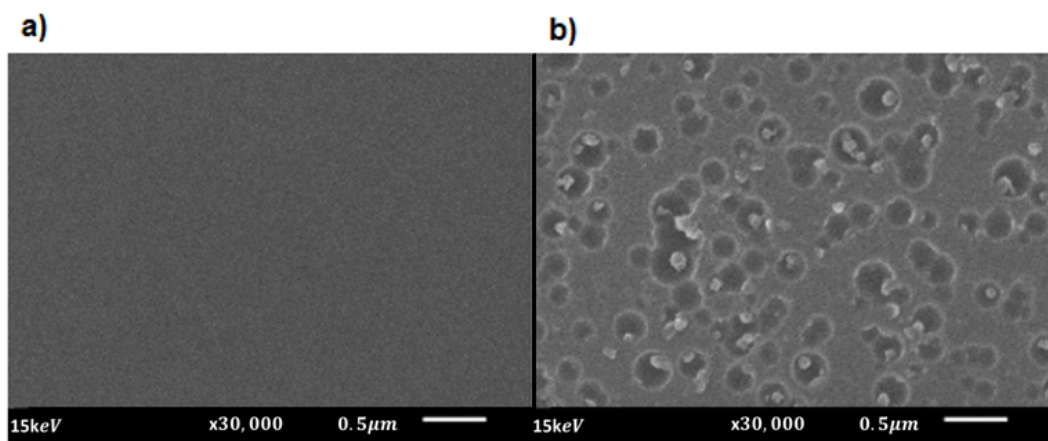


Figura 5.3 - a) MEV do filme de sílica liso, b) MEV do filme de sílica rugoso.

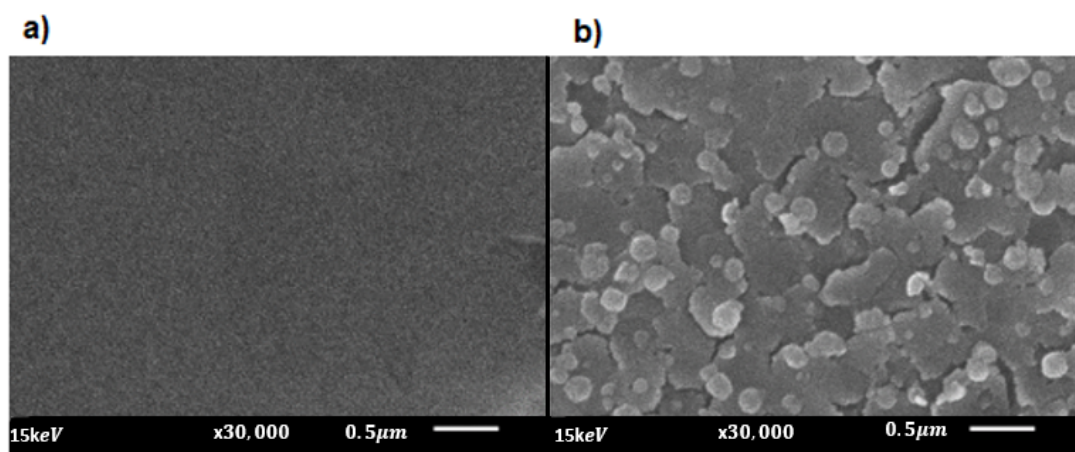


Figura 5.4 - a) MEV do filme de titânia liso, b) MEV do filme de titânia rugoso.

O desbastamento de alumina é o mais promissor para atingir uma condição de super-repelência, por conta da estrutura formada ser nanométrica, além de apresentar uma formação uniforme de rugosidade quando comparada às topografias das superfícies de titânia e sílica. O caráter superhidrofóbico dá a garantia da obtenção do estado de Cassie para a molhabilidade, pois somente com a gota suspensa no topo das estruturas há a redução do efeito de barreira, gerado pelas mesmas, proporcionando baixa histerese angular. Por esse motivo, para caracterizações mais detalhadas, que serão discutidas nas seções seguintes, foram escolhidas as amostras de alumina.

As caracterizações de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da Universidade Federal do Rio Grande (CEME-SUL-FURG) e o equipamento utilizado é apresentado na Figura 5.5.

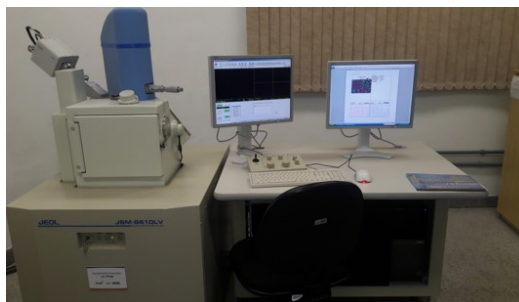


Figura 5.5 - Microscópio eletrônico de varredura do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da Universidade Federal do Rio Grande (CEME-SUL-FURG) [46].

5.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Espalhados por Raios-X (XPS)

Nessa seção discutiremos os resultados das medidas de espectroscopia de fotoelétrons espalhados por raios-x, que caracterizam o caráter químico das superfícies. Essas medidas foram realizadas com a intenção de aferir a existência de diferenças na energia de superfície dos filmes depositados. Como dito anteriormente, o ideal é que não haja diferenças químicas entre as superfícies, para que não haja interferência na correlação entre a molhabilidade e a topografia.

Foram escolhidas para análise de XPS as amostras hidrofílicas e hidrofóbicas funcionalizadas com dynasalyn, lisas e de maior tempo de texturização ($t = 512s$).

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram um espectro XPS dado em contagem de elétrons por energia. A Figura 5.6 é referente à amostra de alumina lisa à esquerda e texturizada por $t = 512s$ no lado direito, ambas não funcionalizadas.

É possível observar picos oriundos da alumina em $983eV$, $536eV$, $290eV$, $125eV$ e $80eV$ [47]. O pico em $536eV$ representa o orbital $1s$ do oxigênio, em $290eV$ representa o orbital $1s$ do carbono, em $80eV$ representa o orbital $2p$ do alumínio [48]. Como o esperado, a texturização não influenciou no caráter químico das superfícies, pois não há deslocamento de picos, nem a criação de novos. Os perfis à direita e à esquerda são similares, logo não há resquícios do processo de desbastamento na superfície.

A Figura 5.7 mostra o espectro de XPS para alumina funcionalizada com dynasalyn, antes e depois da texturização, à esquerda e à direita, respectivamente. Podemos identificar os mesmos picos da Figura 5.6, característicos da alumina em $983eV$, $536eV$, $290eV$, $125eV$ e $80eV$. Além disso percebe-se também os picos referentes ao dynasalyn em $866eV$, $840eV$ e em $696eV$. Infelizmente não temos referências para estes picos, por conta do produto pertencente à Evonick ser protegido por patente. No entanto, foi possível identificar o

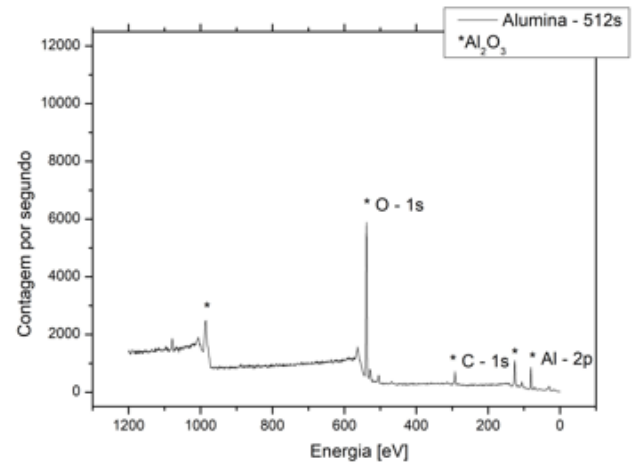
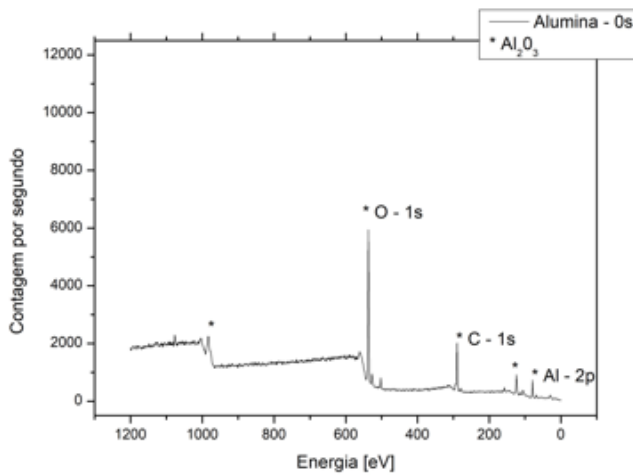


Figura 5.6 - XPS das amostras de alumina, o espectro do lado esquerdo representa a alumina lisa, enquanto o do lado direito representa a alumina texturizada por $t = 512s$.

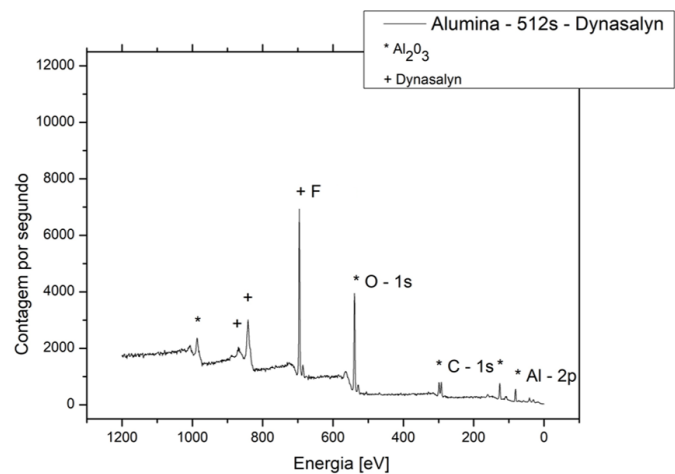
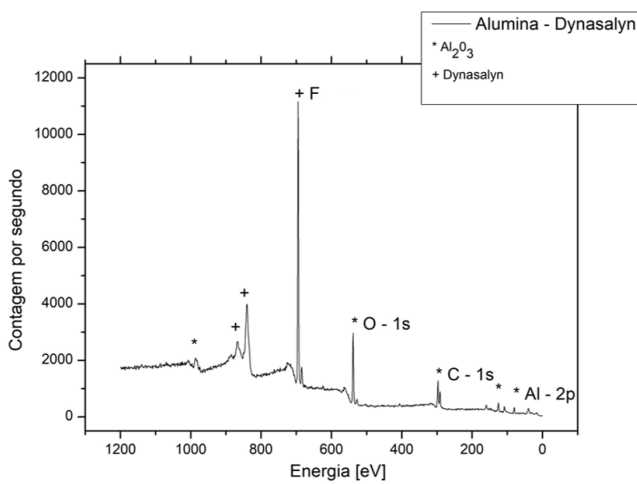


Figura 5.7 - XPS das amostras de alumina funcionalizadas com dynasalyn, o espectro do lado direito representa a alumina lisa, enquanto o do lado esquerdo representa a alumina texturizada por $t = 512s$.

maior pico referente ao dynasalyn, em $696eV$, como pertencente ao flúor [49], [50]. Surfactantes copostos de flúor são muito utilizados para funcionalizar superfícies, com intuito de alcançar a superhidrofobicidade [51], [52], [53], [54], [55].

Entretanto, os mesmos picos são observados tanto na superfície lisa quanto rugosa, indicando a reprodutibilidade do processo de etching e funcionalização. Logo podemos afirmar que a única variável relevante para as diferenças entre os ângulos de contato seja a topografia.

Conforme será visto na Seção 3.3, a funcionalização com ácido esteárico mudou significativamente a superfície dos filmes de alumina e por isso essas amostras não foram utilizadas na aferição da transição dos estados de molhabilidade e por esse motivo a análise por XPS torna-se irrelevante.

5.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Para obter informações estatísticas relevantes sobre a superfícies e quantificar a influência do desbastamento na topografia, foram escolhidas inicialmente as amostras de alumina por apresentarem maior potencial superhidrofóbico. As medidas de MFA foram realizadas em duas áreas de dimensões distintas, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (buscando assim obter resultados com boa resolução e que contenham boa amostragem estatística) para amostras desbastadas conforme o tempo de *etching* entre 0s e 512s, no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (IDÉIA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS). O equipamento utilizado é apresentado na Figura 5.8.

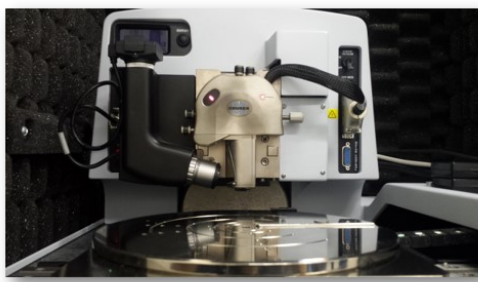


Figura 5.8 - Microscópio de força atômica do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (IDÉIA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS).

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram imagens topográficas dos filmes de alumina com área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, respectivamente, com informações sobre a rugosidade de cada amostra variando com o tempo de desbastamento químico.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 é possível observar que a rugosidade tende crescer de acordo com o tempo de desbastamento químico, exceto no caso da transição de $t = 32\text{s}$ para $t = 128\text{s}$ da Figura 5.9, em que ocorre um pequeno decréscimo na rugosidade. É possível observar protuberâncias para tempos pequenos quando o desbastamento ainda não é efetivo. Possivelmente a redução da rugosidade pode decorrer do desaparecimento das protuberâncias a medida em que o tempo de desbastamento aumenta. Depois disto, a atuação do desbastamento só aumentaria a distância pico-vale das estruturas.

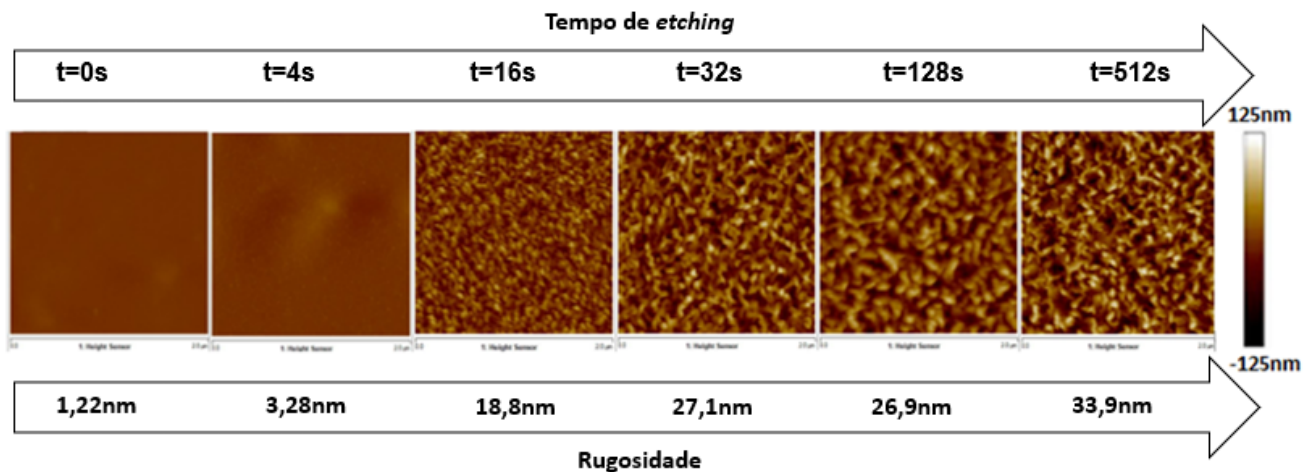


Figura 5.9 - Representação topográfica dos filmes de alumina com área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

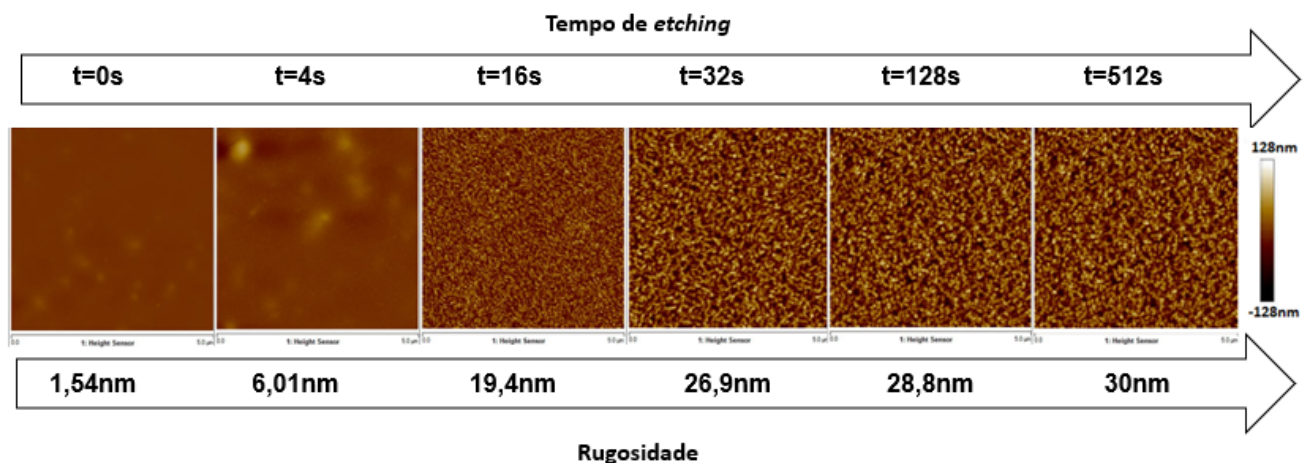


Figura 5.10 - Representação topográfica dos filmes de alumina com área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram imagens topográficas dos filmes de alumina funcionalizados com dynasalyn com área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, respectivamente, com informações sobre a rugosidade de cada amostra variando com o tempo de desbastamento químico.

Nas Figuras 5.11 e 5.12 também é possível observar que a rugosidade tende a aumentar com o tempo de desbastamento químico, porém nos dois casos (área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) ela diminui em $t = 128\text{s}$ e volta a crescer em $t = 512\text{s}$. O comportamento da rugosidade em relação ao tempo de desbastamento e as formas das estruturas sobre às superfícies são similares as das superfícies não funcionalizadas. Comparando as rugosidades para as séries temporais com e sem a funcionalização, percebe-se uma pequena redução da rugosidade

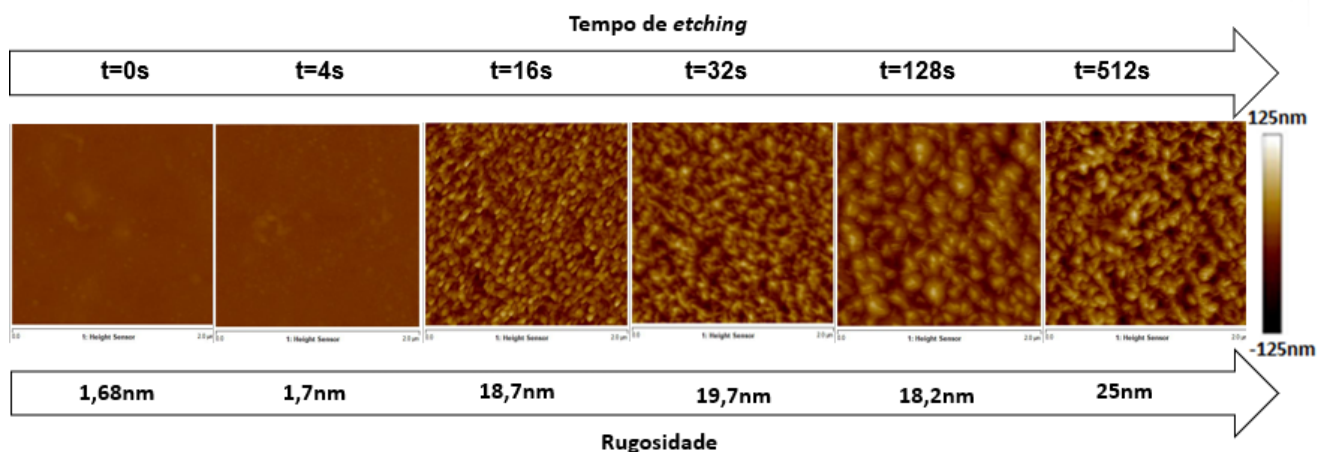


Figura 5.11 - Representação topográfica dos filmes de alumina funcionalizados com dynasalyne com área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

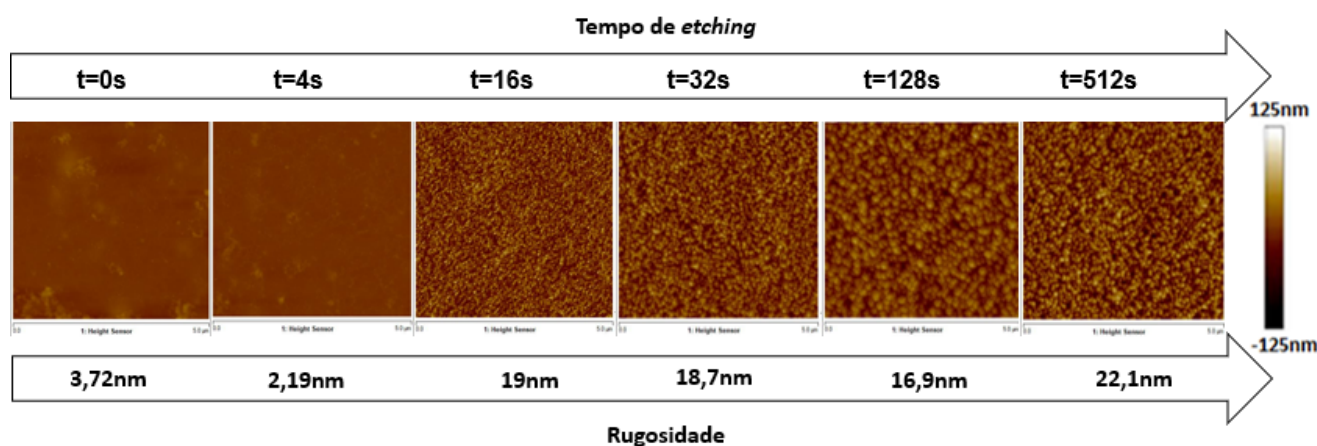


Figura 5.12 - Representação topográfica dos filmes de alumina funcionalizados com dynasalyne com área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

que, provavelmente, decorre da suavização das estruturas causada pela nova deposição. O surfactante tende a formar camadas mais espessas nos vales, por efeito de capilaridade, o que reduziria a distância pico-vale e assim a rugosidade.

As Figuras 5.13 e 5.14 mostram imagens topográficas dos filmes de alumina funcionalizados com ácido esteárico com área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, respectivamente, com informações sobre a rugosidade de cada amostra variando com o tempo de desbastamento químico.

Tanto nas medidas de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ pode-se observar que houve um aglomerado do

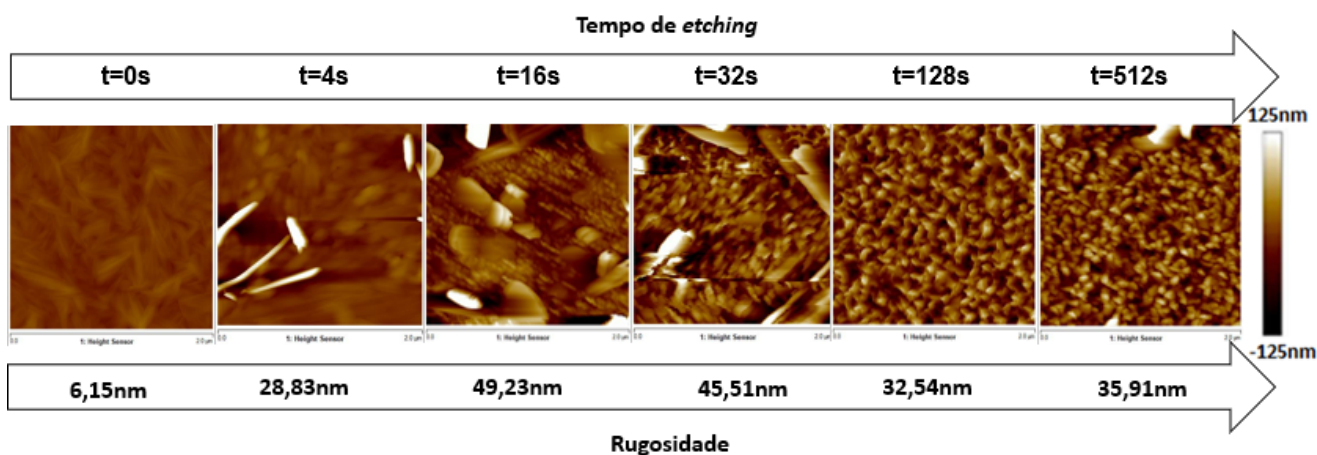


Figura 5.13 - Representação topográfica dos filmes de alumina funcionalizados com ácido esteárico com área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

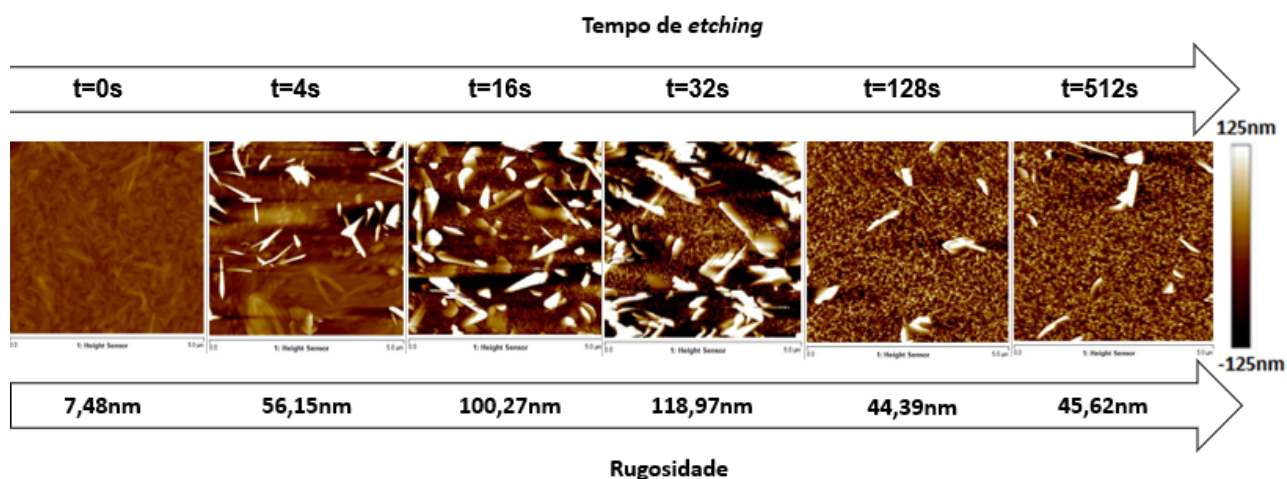


Figura 5.14 - Representação topográfica dos filmes de alumina funcionalizados com ácido esteárico com área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

surfactante ácido esteárico, modificando assim a topografia da alumina e elevando sua rugosidade, fato que não foi possível observar com a medida de Microscopia Eletrônica de Varredura, talvez em decorrência da escolha da área e da rugosidade aferida. Observa-se que essa aglomeração foi maior nas amostras funcionalizadas até 32s. Já nas amostras 128s e 512s a rugosidade diminuiu consideravelmente e fica visível a topografia própria da alumina, comparado às hidrofílicas e às funcionalizadas com dynasalyn. Presume-se que estes aglomerados se tornaram tão grandes, para tempos maiores que 32s, que teriam sido carregados durante a deposição por imersão.

Para entender o comportamento da rugosidade em função do desbastamento químico foram plotados gráficos r_q versus t para os três casos (hidrofílico, funcionalizado com dynasalyn e funcionalizado com ácido esteárico) e para as duas áreas medidas ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). O r_q foi calculado diretamente do perfil das figuras de MFA, segundo a Equação 2.42.

A Figura 5.15(a) e 5.15(b) abaixo mostra o comportamento da rugosidade com o tempo de desbaste químico para as amostras de alumina com áreas de medida de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, respectivamente.

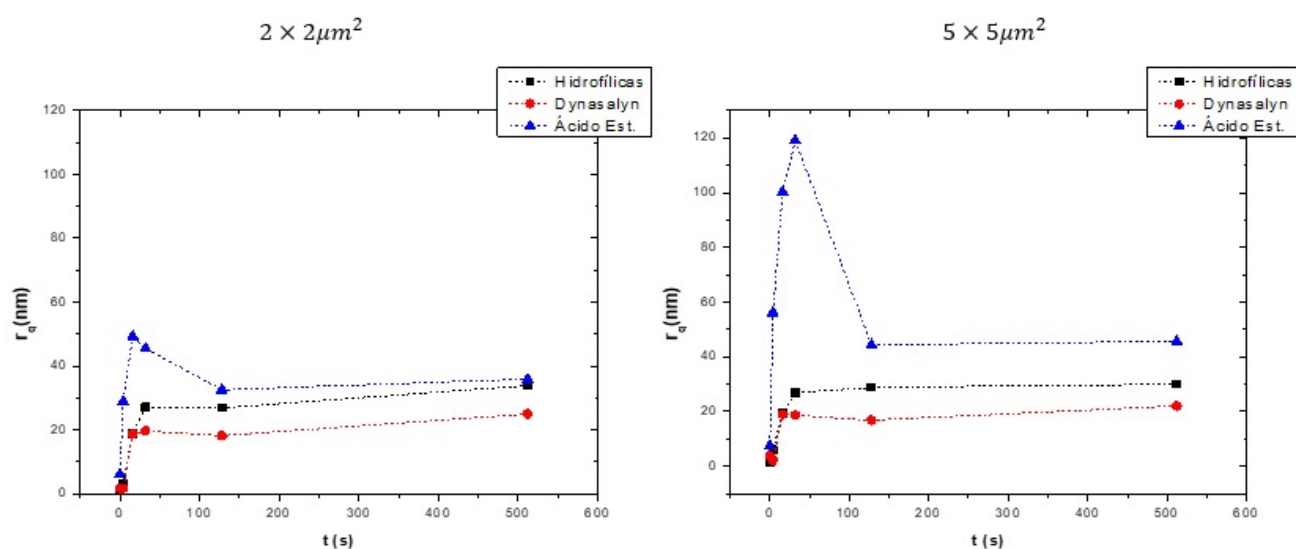


Figura 5.15 - Curva da rugosidade versus tempo de desbastamento químico para amostras de área: a) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e b) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

É possível observar que o comportamento da rugosidade em função do tempo de desbastamento químico pode ser comparado com uma função exponencial ou lei de potência para amostras hidrofílicas. Para as amostras funcionalizadas com dynasalyn é evidente o decréscimo da rugosidade em $t = 128\text{s}$, exceto por esse ponto, ela crescerá conforme a curva hidrofílica. Para as amostras funcionalizadas com ácido esteárico a curva apresenta um comportamento diferente dos dois primeiros apresentados, em virtude dos aglomerados de surfactante nas amostras até $t = 32\text{s}$.

Como, certamente, é a declividade a responsável por fazer a gota ficar suspensa no cume das estruturas, através da ação das forças de capilaridade, foram plotados gráficos da

declividade r_{ms} das estruturas em função do tempo de desbastamento químico. A Figura 5.16(a) e ??(b) mostra essa informação para os três casos (hidrofílico, funcionalizado com dynasalyn e funcionalizado com ácido esteárico) e para as duas áreas medidas ($2 \times 2 \mu m^2$ e $5 \times 5 \mu m^2$). A declividade σ' foi calculado diretamente do perfil das figuras de MFA, segundo a Equação 2.41.

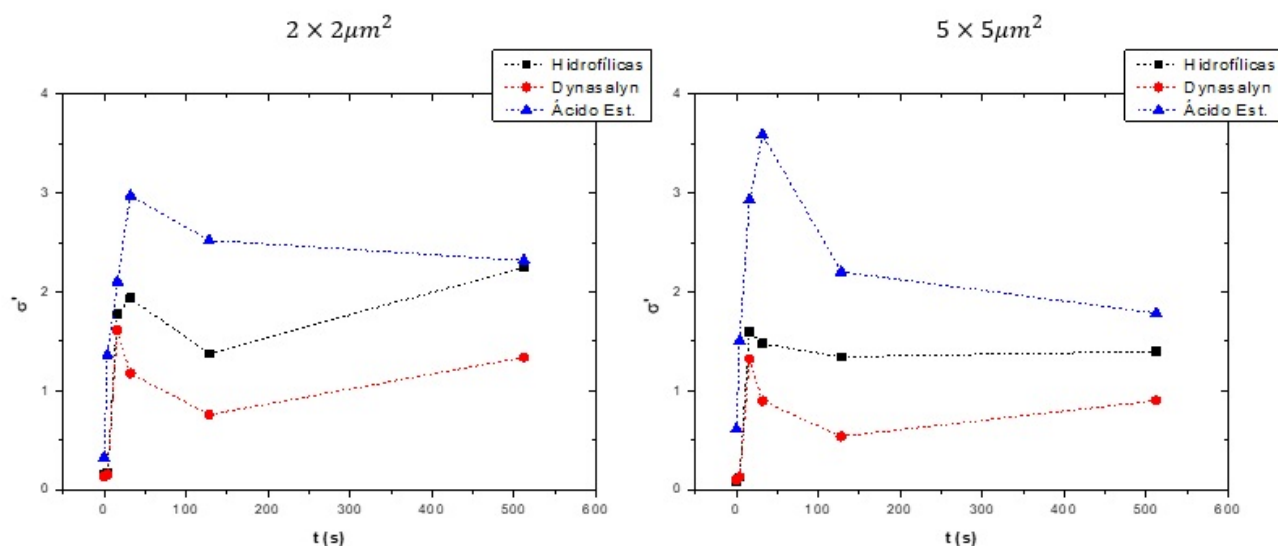


Figura 5.16 - Curva da declividade rms versus tempo de desbastamento químico para amostras de área: a) $2 \times 2 \mu m^2$ e b) $5 \times 5 \mu m^2$.

Para as amostras hidrofílicas, a declividade cresce até um certo ponto, diminui e volta a crescer. No caso da medida de $2 \times 2 \mu m^2$ esse decréscimo ocorreu na amostra em $t = 128s$, assim, como na rugosidade. Já na medida $5 \times 5 \mu m^2$ o decréscimo foi nas amostras em $t = 32s$ e $t = 128s$.

A curva para amostras funcionalizadas com dynasalyn condiz com a curva hidrofílica, onde a declividade cresce com o tempo de desbastamento, diminui em $t = 32s$ e $t = 128s$ e volta a crescer, porém, não atinge o mesmo valor em $t = 16s$. Para as amostras funcionalizadas com ácido esteárico, é evidente o crescimento da declividade até a amostra em $t = 32s$, nas quais houve acúmulo de surfactante na superfície.

Com o objetivo de plotar o parâmetro de rugosidade de Wenzel pelo ângulo de contato, e então, definir a declividade responsável pelo içamento da gota na estrutura por força de capilaridade, os dados experimentais foram utilizados para plotar r_w em função da declividade σ' , que foi calculada a partir das alturas das amostras de alumina extraídas

dos perfis de MFA, a fim verificar a validade da Equação 2.40. O parâmetro da rugosidade de Wenzel r_w foi extraído diretamente do perfil das medidas de MFA. As Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 mostram informações de r_w e σ' para as medidas das amostras hidrofílicas, funcionalizadas com dynasalyn e funcionalizadas com ácido esteárico, respectivamente.

Tabela 5.1 - Informações sobre o parâmetro de rugosidade de Wenzel e declividade rms das amostras hidrofílicas.

$2X2\mu m^2$			$5X5\mu m^2$		
Tempo de <i>etching</i>	r_w	σ'	Tempo de <i>etching</i>	r_w	σ'
$t = 0s$	1,0125	0,1523	$t = 0s$	1,004	0,0797
$t = 4s$	1,025	0,1633	$t = 4s$	1,008	0,1264
$t = 16s$	1,8275	1,7738	$t = 16s$	1,672	1,5979
$t = 32s$	1,8775	1,9351	$t = 32s$	1,644	1,4765
$t = 128s$	1,5775	1,3748	$t = 128s$	1,596	1,3429
$t = 512s$	2,1575	2,2531	$t = 512s$	1,6032	1,3989

Tabela 5.2 - Informações sobre o parâmetro de rugosidade de Wenzel e declividade rms das amostras funcionalizadas com dynasalyn.

$2X2\mu m^2$			$5X5\mu m^2$		
Tempo de <i>etching</i>	r_w	σ'	Tempo de <i>etching</i>	r_w	σ'
$t = 0s$	1,0075	0,1314	$t = 0s$	1,004	0,1041
$t = 4s$	1,0125	0,1517	$t = 4s$	1,008	0,1269
$t = 16s$	1,675	1,6122	$t = 16s$	1,55	1,3224
$t = 32s$	1,4675	1,176	$t = 32s$	1,316	0,8961
$t = 128s$	1,227	0,7601	$t = 128s$	1,128	0,5389
$t = 512s$	1,5775	1,3379	$t = 512s$	1,324	0,9001

A partir da Figura 5.17 é possível observar que as amostras funcionalizadas com ácido esteárico divergiram da curva teórica, enquanto que as amostras hidrofílicas e as recobertas com dynasalyn ajustaram-se à predição. Como toda dedução da curva teórica foi feita para distribuições de alturas perfeitamente gaussianas, o que foi demonstrado na Seção 1.2, acredita-se que apenas as amostras que apresentam esse tipo de distribuição se ajustaram à curva esperada. Para o caso do ácido esteárico, tanto para a área de medida de $2x2\mu m^2$ quanto para $5x5\mu m^2$, as amostras que mais se ajustaram na curva teórica são 0s, 128s e 512s. As Figuras 5.13 e 5.14 nos mostram que na amostra 0s houve um acúmulo de surfactante que pode ser considerado regular, comparado às amostras 4s, 16s e 32s (que ficaram fora da predição teórica). Já as amostras 128s e 512s não tiveram grande aglomeração

Tabela 5.3 - Informações sobre o parâmetro de rugosidade de Wenzel e declividade r_{ms} das amostras funcionalizadas com ácido esteárico.

$2X2\mu m^2$			$5X5\mu m^2$		
Tempo de <i>etching</i>	r_w	σ'	Tempo de <i>etching</i>	r_w	σ'
$t = 0s$	1	0,0,3272	$t = 0s$	1,1531	0,6141
$t = 4s$	1,2473	1,3649	$t = 4s$	1,3792	1,5072
$t = 16s$	1,6529	2,1034	$t = 16s$	1,9462	2,9328
$t = 32s$	2,2231	2,9761	$t = 32s$	2,4897	3,5902
$t = 128s$	2,1735	2,5217	$t = 128s$	2,0751	2,2037
$t = 512s$	2,1167	2,317	$t = 512s$	1,7812	1,78645

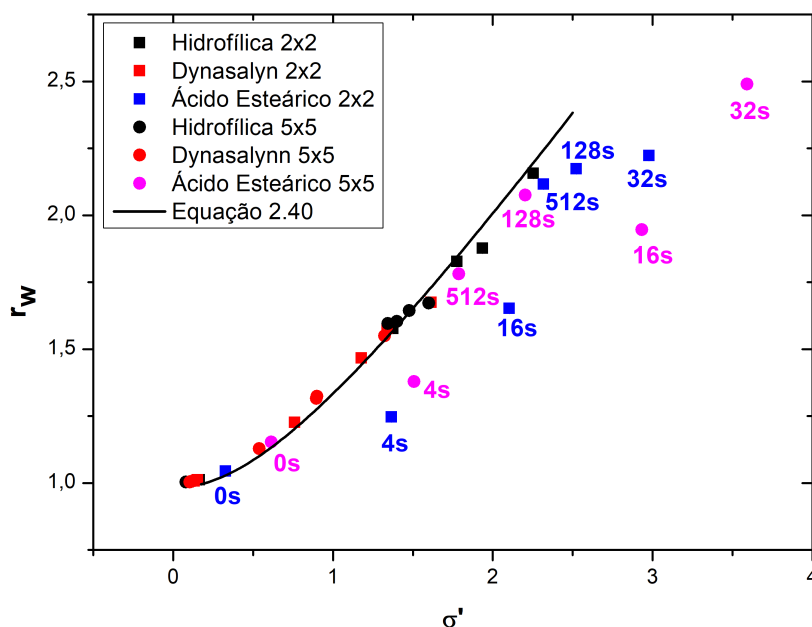


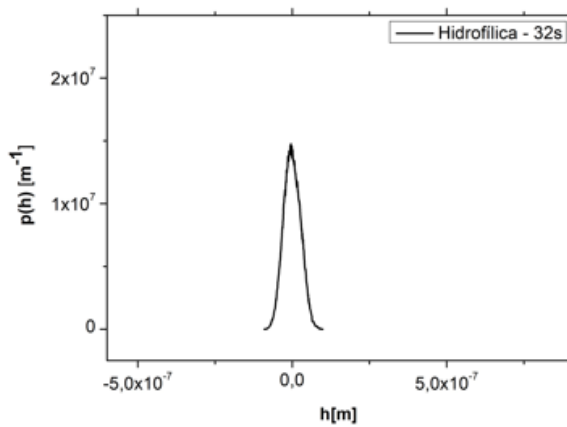
Figura 5.17 - Gráfico do parâmetro de rugosidade de Wenzel versus declividade r_{ms} para amostras hidrofílicas, funcionalizadas com dynasalyn e ácido esteárico, com área de medida de $2x2\mu m^2$ e $5x5\mu m^2$.

de surfactante na superfície, comparadas às amostras 4s, 16s e 32s, ficando evidente a estrutura da alumina texturizada, que apresenta distribuição aleatória de alturas.

Por isso foram construídos gráficos das distribuições de alturas para as amostras hidrofílicas (Figura 5.18), funcionalizadas com dynasalyn (Figura 5.19) e com ácido esteárico (Figura 5.20), com tempo de *etching* de $t = 32s$, que se encontra completamente fora da curva, e $t = 512s$ que está mais próxima da curva teórica.

Observando a distribuição de alturas para as amostras funcionalizadas com ácido esteárico

a) Distribuição de alturas - Hidrofílica - 32s - $5 \times 5\mu\text{m}^2$.



b) Distribuição de alturas - Hidrofílica - 512s - $5 \times 5\mu\text{m}^2$.

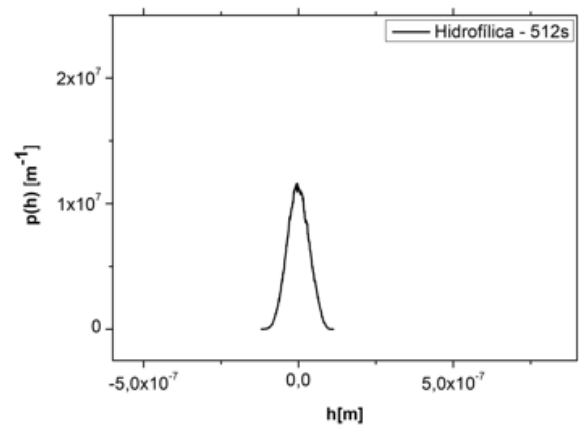
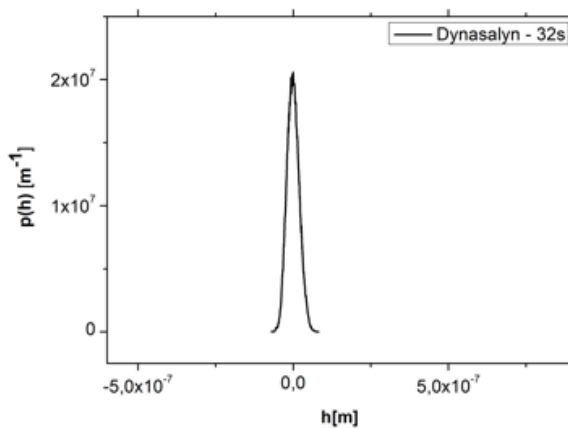


Figura 5.18 - Gráfico da distribuição de alturas para amostras hidrofílicas com área de medida de $5 \times 5\mu\text{m}^2$, para dois tempos de texturização: a) $t = 32s$. b) $t = 512s$.

a) Distribuição de alturas - Dynasalyn - 32s - $5 \times 5\mu\text{m}^2$.



b) Distribuição de alturas - Dynasalyn - 512s - $5 \times 5\mu\text{m}^2$.

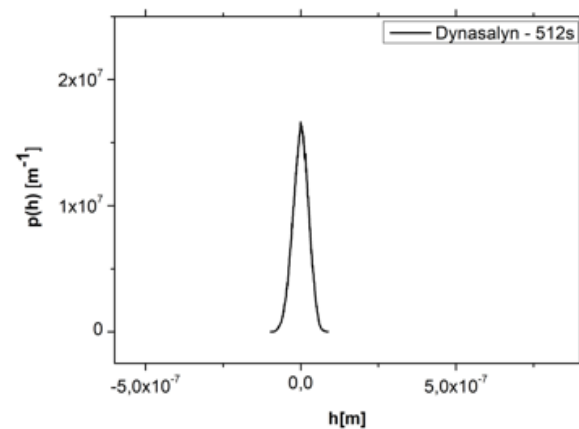


Figura 5.19 - Gráfico da distribuição de alturas para amostras funcionalizadas com dynasalyn com área de medida de $5 \times 5\mu\text{m}^2$, para dois tempos de texturização: a) $t = 32s$. b) $t = 512s$.

(Figura 5.20), percebe-se que há um desvio da função gaussiana, causado por uma cauda presente nas duas distribuições (amostra $t = 32s$ e amostra $t = 512s$). Este desvio é ainda maior na amostras $t = 32s$, devido ao aumento da contribuição de alturas maiores. Já as amostras hidrofílicas e funcionalizadas com dynasaln não apresentam esse desvio.

A Figura 5.21 mostra o gráfico de r_w versus σ' apenas para as amostras hidrofílicas e para

a) Distribuição de alturas - Ácido Esteárico - 32s - $5 \times 5 \mu m^2$. b) Distribuição de alturas - Ácido Esteárico - $5 \times 5 \mu m^2$.

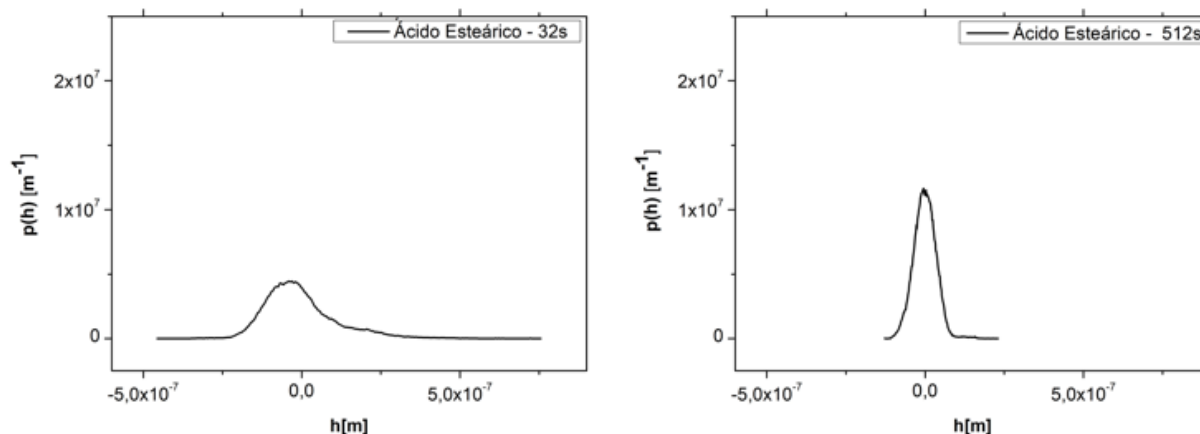


Figura 5.20 - Gráfico da distribuição de alturas para amostras funcionalizadas com ácido esteárico com área de medida de $5 \times 5 \mu m^2$, para dois tempos de texturização: a) $t = 32s$. b) $t = 512s$.

as amostras funcionalizadas com dynasalyn, as quais se ajustaram na curva formada a partir da Equação 1.40, comprovando assim a predição teórica.

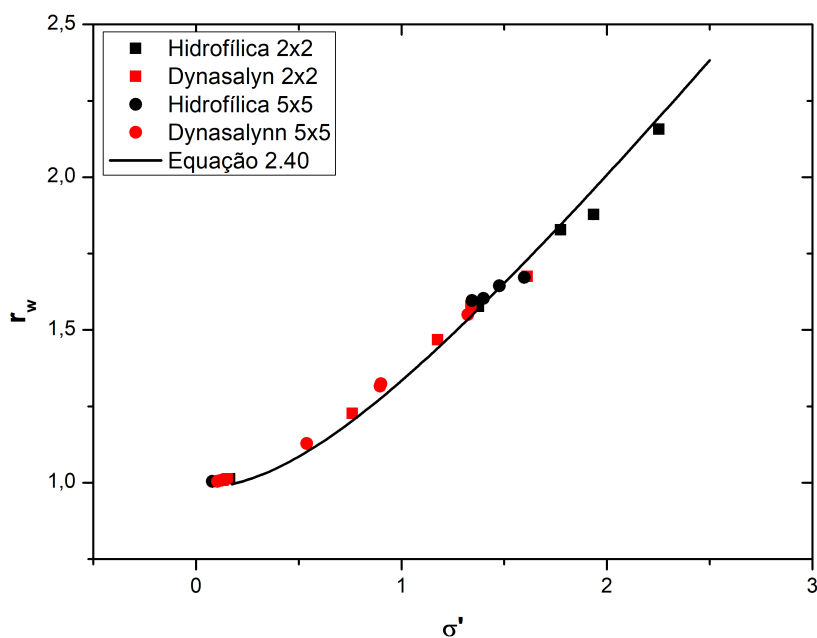


Figura 5.21 - Gráfico do parâmetro de rugosidade de Wenzel versus declividade rms para amostras hidrofílicas e funcionalizadas com dynasalyn, com área de medida de $2 \times 2 \mu m^2$ e $5 \times 5 \mu m^2$.

Observando a Figura 5.21 percebe-se que o parâmetro da rugosidade de Wenzel é uma função monotonamente crescente da declividade rms, logo há uma relação unívoca entre essas quantidades. Desta forma, pode-se dizer que é possível relacionar o parâmetro de rugosidade de Wenzel com a declividade rms para superfícies isotrópicas de distribuição gaussiana de alturas. Sendo assim, podemos agora associar o ângulo de contato com a declividade, a partir do parâmetro de rugosidade de Wenzel e definir um parâmetro topográfico para a transição dos estados de molhabilidade, ou seja, é de suma importância definir qual a declividade das estruturas necessária para fazer a gota de água içar na superfície, tornando possível a transição dos estados de molhabilidade levando à superhidrofobicidade.

5.4 Caracterização da Molhabilidade

A fim de quantificar a molhabilidade das superfícies produzidas, foi medido o ângulo de contato entre uma gota de água e as amostras, a partir do método da gota séssil. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Laser e Óptica de Filmes da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para obter uma média no valor do ângulo de contato, foram registradas três imagens de cada amostra.

As Figuras 5.22, 5.23 e 5.24, mostram a evidência da variação do ângulo de contato entre a gota e a superfície com o tempo de desbastamento químico, para amostras hidrofílicas, funcionalizadas com dynasaln e com ácido esteárico, respectivamente.

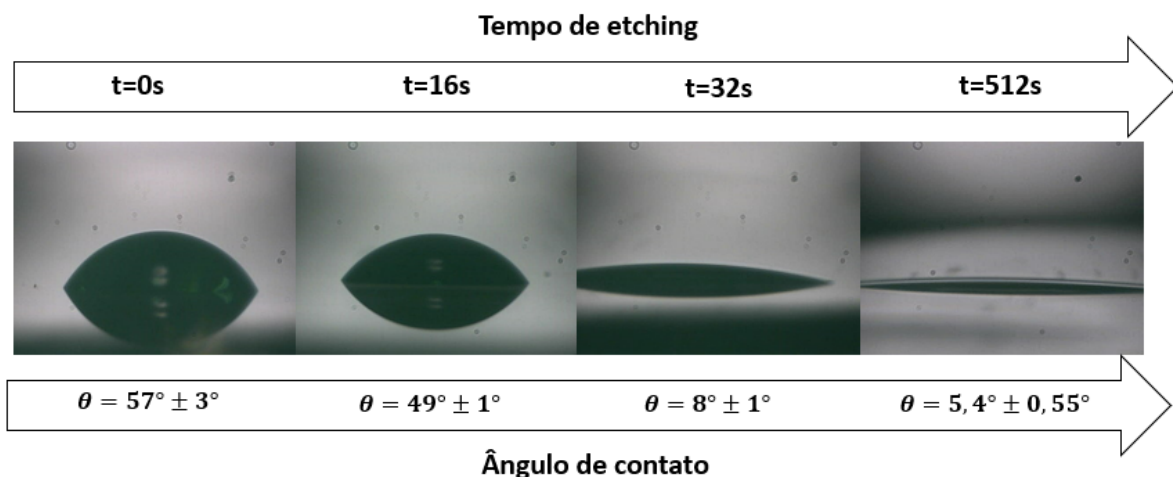


Figura 5.22 - Variação do ângulo de contato entre uma gota de água e amostras de alumina hidrofílicas.

De acordo com a Tabela 5.1 é possível observar que o parâmetro de rugosidade de Wenzel

aumenta com o tempo de etching da superfície, associando esse fato com a Equação 2.21, o ângulo de contato entre a gota e superfície deve diminuir conforme o aumento de r_w , como é observado na Figura 5.22.

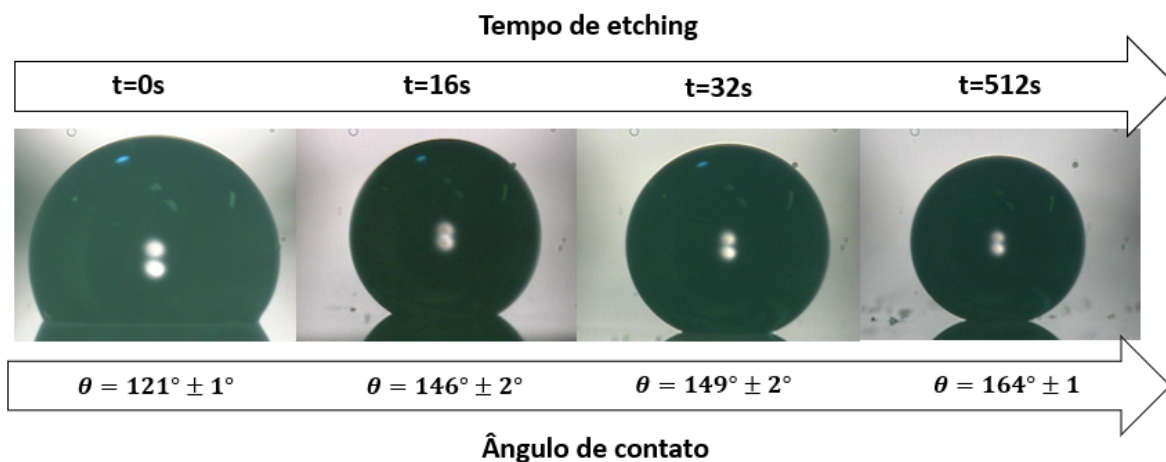


Figura 5.23 - Variação do ângulo de contato entre uma gota de água e amostras de alumina funcionalizadas com dynasalyn.

Já a Figura 5.23, evidencia o caráter hidrofóbico da superfície de alumina recoberta com dynasalyn. Neste caso o incremento do parametro da rugosidade de wenzel com o tempo de etching deve levar ao aumento do ângulo de contato entre a gota e a superfície [56] tanto no estado de molhabilidade de Wenzel, descrito pela Equação 2.21, quanto no estado de molhabilidade de Cassie, descrito pela Equação 2.28.

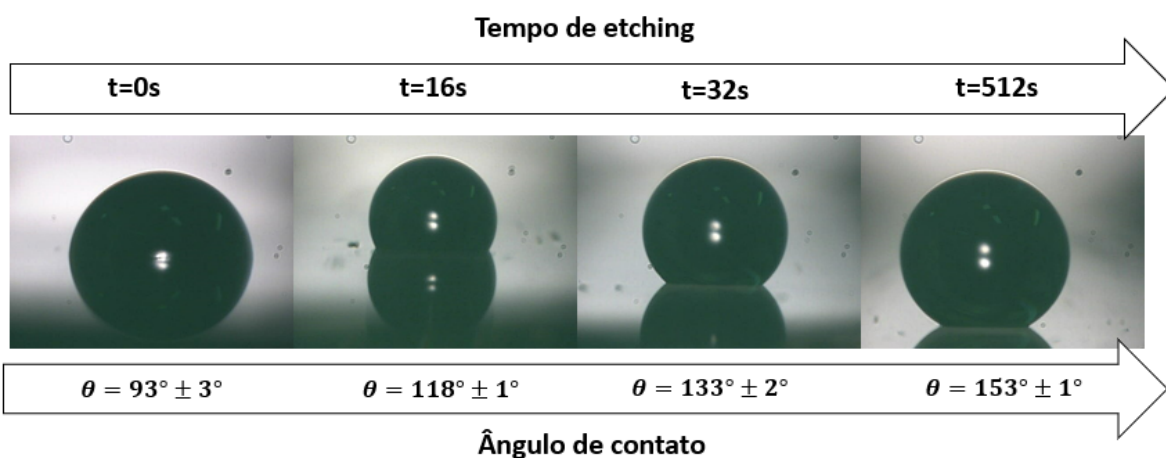


Figura 5.24 - Variação do ângulo de contato entre uma gota de água e amostras de alumina funcionalizadas com ácido esteárico.

O mesmo pode ser observado para as amostras funcionalizadas com ácido esteárico, conforme Figura 5.24. No entanto é nitida a diferença entre ângulos de contato entre os dois surfactantes. Essa redução do ângulo de contato para superfícies recobertas com ácido esteárico em relação às recobertas com dynasalyn podem decorrer de dois fatores. O primeiro deles poderia ser o aumento da tensão superficial da interface sólido-líquido e o outro, a presença das microestruturas de ácido esteárico recobrendo as nanoestruturas de alumina e reduzindo assim a fração de ar presentes na superfície. Essa última hipótese explicaria a redução do ângulo de contato na Equação 2.28, de Cassie de Bexter, mesmo com o aumento de r_w .

Resta agora estabelecer a relação entre o ângulo de contato e o parâmetro de rugosidade de Wenzel. A Figura 5.25 apresenta o gráfico do $\cos\theta$ versus r_w (obtido a partir dos perfis de MFA) para as amostras de alumina medidas com uma área de $2x2\mu m^2$. É possível observar que o módulo do cosseno do ângulo de contato parece crescer rapidamente até que atinge um valor limite, tanto para o caso hidrofílico como para o caso hidrofóbico funcionalizado com dynasalyn. Já as amostras funcionalizadas com ácido esteárico não apresentam esse comportamento. O mesmo pode ser observado para área de medida de $5x5\mu m^2$, conforme a Figura 5.26.

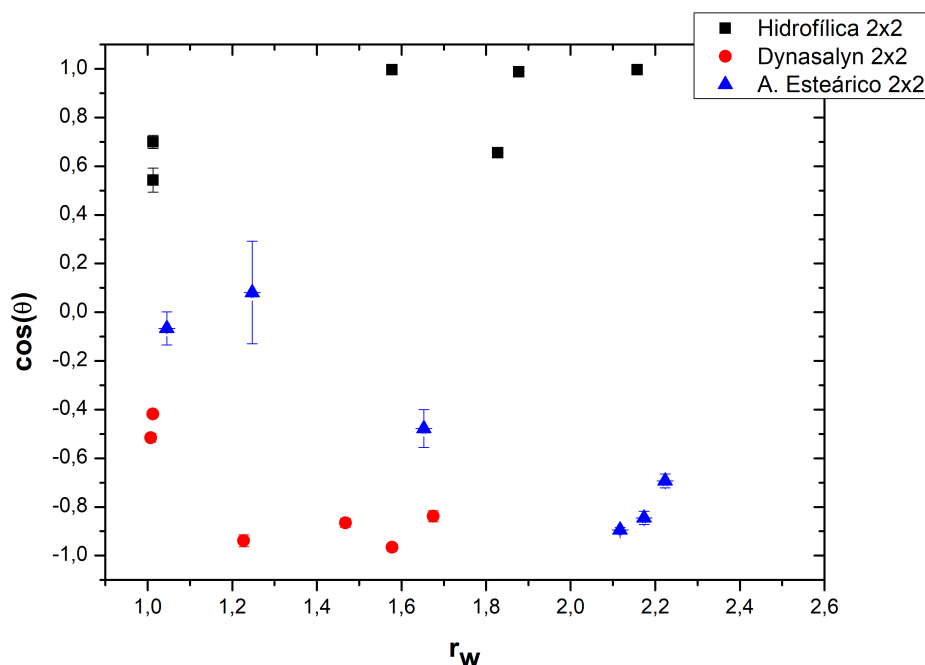


Figura 5.25 - Gráfico do cosseno do ângulo de contato versus parâmetro de rugosidade de Wenzel, para amostras hidrofílicas, funcionalizadas com dynasalyn e funcionalizadas com ácido esteárico, com área de medida de $2x2\mu m^2$.

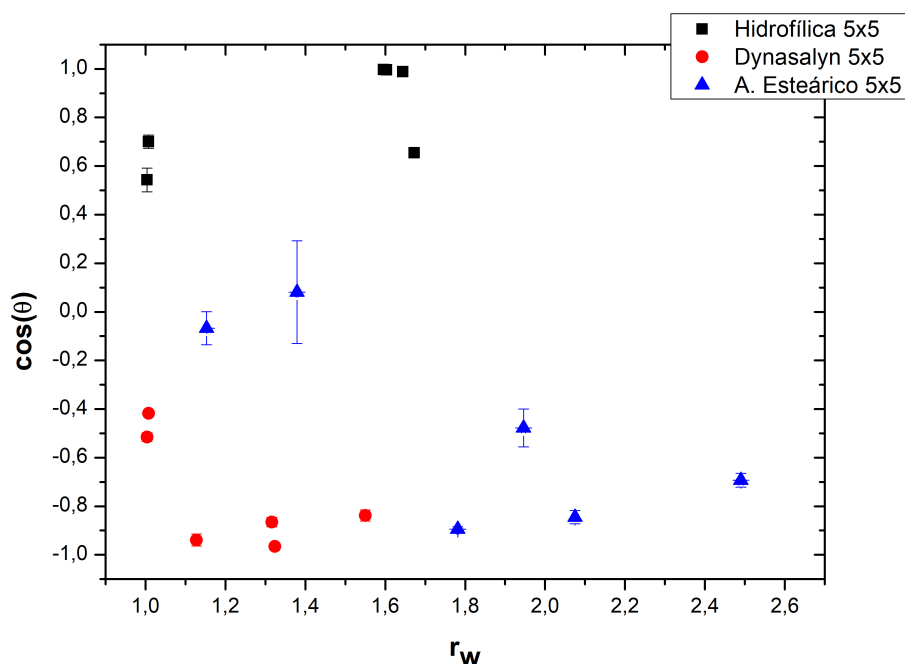


Figura 5.26 - Gráfico do cosseno do ângulo de contato versus parâmetro de rugosidade de Wenzel, para amostras hidrofílicas, funcionalizadas com dynasalyn e funcionalizadas com ácido esteárico, com área de medida de $5 \times 5 \mu m^2$.

Com o objetivo de aferir a transição dos estados de molhabilidade foi construída uma reta representando o estado de molhabilidade de Wenzel, a partir da Equação 2.21, onde o cosseno do ângulo de Young, foi calculado a partir dos valores de $\cos(\theta)$ e r_w da superfície mais lisa. A princípio, esta superfície deve representar o regime de molhabilidade de Wenzel, uma vez que o efeito de capilaridade deve ser inexistente.

Para o caso hidrofílico percebe-se uma divergência crescente entre a reta na Figura 5.27 que representa do estado de molhabilidade de Wenzel e os dados experimentais aferidos à medida que aumentamos a rugosidade. Portanto, de acordo com os dados experimentais a Equação 1.21 não representa o comportamento da molhabilidade para superfícies rugosas. Provavelmente a declividade das estruturas atua reduzindo o ângulo de contato devido ao efeito de capilaridade que tem a capacidade de atrair a água em relação a superfície.

Já no caso hidrofóbico o modelo de Cassie prediz o efeito de capilaridade através do içamento da gota e formação de bolsões de ar entre a gota e as estruturas da superfície. Contudo o cosseno do ângulo de contato parece aumentar de forma abrupta, atingindo um platô próximo ao valor de -1 . Há uma visível diferença entre o modelo de Wenzel representado pela reta e os pontos experimentais, indicando a influência da força de capi-

laridade mesmo para baixas rugosidades. Podemos então definir, dada a relação unívoca entre r_w e σ' , um intervalo de declividade onde ocorre a transição dos estados de molhabilidade, de 0,1314 até 0,7601 . Observa-se então, segundo os dados experimentais, a transição dos estados de molhabilidade dentro desse alcance.

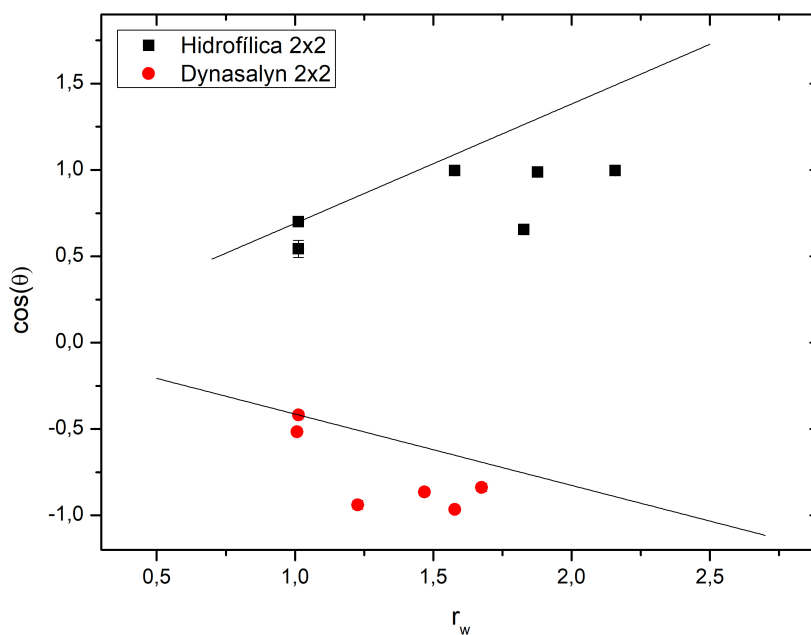


Figura 5.27 - Gráfico do cosseno do ângulo de contato versus parâmetro de rugosidade de Wenzel, para amostras hidrofílicas e funcionalizadas com dynasalyn de área de medida de $2 \times 2 \mu m^2$, com reta representando o estado de molhabilidade de Wenzel.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS

Para este trabalho foram sintetizados sol-géis de alumina, sílica e titânia que foram depositados em vidro via recobrimento por imersão. Os filmes finos formados foram texturizados via ataque químico, a fim de obter nanoestruturas, e funcionalizados buscando uma baixa energia de superfície.

Qualitativamente, tanto pelas imagens de MEV como pela aferição visual da molhabilidade, é possível inferir que a rugosidade necessária para a superhidrofobicidade não foi alcançada para a sílica. Logo, o processo de texturização da superfície deverá ser aprimorado.

Para os filmes de titânia, a texturização se mostrou promissora, apresentando nano e microestruturas nas micrografias feitas por MEV e alta molhabilidade por inspeção visual, antes da funcionalização, porém, a superfície não apresentou alta repelência à água após a deposição do surfactante. Isso pode decorrer da suavização da rugosidade das estruturas devido a funcionalização. Nesse caso, existe duas soluções possíveis, diminuir a espessura da camada do agente funcionalizante ou aumentar a rugosidade das estruturas.

A partir das micrografias de MEV e das medidas dos parâmetros estatísticos via AFM, as amostras de alumina apresentaram nanoestruturas graduais conforme o tempo de *etching*, assim como esperado. Concluiu-se que no tempo de $t = 128s$, as amostras apresentam uma redução na rugosidade comparado aos tempos anteriores. Porém, tanto para as amostras funcionalizadas com ácido esteárico, como com dynasalyn, em $t = 32s$, já foi possível alcançar alta repelência à água.

As medidas de molhabilidade corroboram as análises qualitativas anteriores. A superhidrofobicidade, a partir do critério estático (onde o ângulo de contato deve ser maior que cento e cinquenta graus), ou seja, sem a aferição da histerése, foi atingida tanto para as amostras funcionlizadas com dynasalyn como para afuncionalização com ácido esteárico.

Com os resultados experimentais obtidos pelas medidas de MFA, concluiu-se que para distribuições randômicas, a partir da declividade das estruturas, é possível calcular o parâmetro de rugosidade de Wenzel, conforme previsto na equação 1.40. Além disso, foi possível definir um intervalo de valores para a declividade (0,1314 – 0,7601) responsável por fazer as gotas de água içarem no topo das estruturas da superfície por força de capilaridade, definindo assim, um fator topográfico para a transição dos estados de molhabilidade.

Para o caso hidrofílico, foi demonstrado que a equação de Wenzel não se ajusta para a representação da molhabilidade em função do parâmetro da rugosidade de Wenzel,

provavelmente por não levar em consideração a ação das forças de capilaridade. Faz-se então necessário um novo modelo.

Como trabalhos futuros podem ser realizadas medidas de topografia e molhabilidade de amostras de alumina com tempos de etching intermediários aos quais já foram medidos, a fim de definir um valor mais específico de declividade das estruturas, responsável por proporcionar a superhidrofobicidade.

A APÊNDICE A - Determinação da Espessura dos Filmes

Com a simples intenção de comprovar que os filmes de alumina crescidos sobre vidro são finos, foram feitas medidas de interferometria de luz branca das amostras no laboratório Lamas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. O aparelho, representado na Figura A.1, é constituído por uma fonte que emite um feixe de luz policromática que é dividido em um semi-espelho, então parte do feixe reflete ao se chocar com a amostra e outra parte reflete ao encontrar um espelho liso de referência. Quando esses dois feixes se encontram novamente, eles interferem formando um máximo de intensidade quando os caminhos ópticos forem iguais. Um sensor de carga acoplada detecta a intensidade resultante, calculando a diferença de alturas da amostra, através do deslocamento do espelho de referência. Esse processo é feito para todos os pontos da amostra e então é criado um mapa tridimensional da superfície [57].

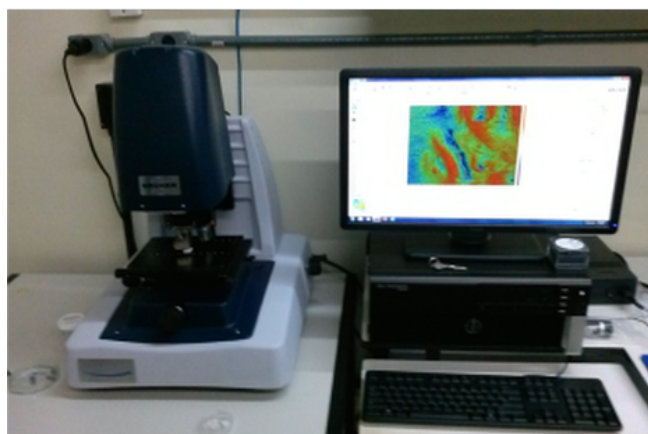


Figura A.1 - Perfilômetro Óptico do laboratório LAMAS da UFRGS.

Para análise, foram selecionadas amostras de alumina lisa ($t = 0s$), alumina lisa funcionalizada com dynasalyn ($t = 0s$) e hidrofílica rugosa ($t = 512s$). Para medida da espessura dos filmes, foi utilizado um software de análise de superfícies, onde foi selecionada uma área do substrato e feita a medida da altura média. Posteriormente, foi selecionada uma área correspondente ao filme e também foi feita a medida da altura média correspondente àquela área, então foi feita a subtração dos valores medidos para definição da espessura do filme. A Figura A.2 mostra uma imagem do filme dessas três amostras, com suas respectivas espessuras. É perceptível o aumento da espessura com a funcionalização e a sua redução com o desbastamento químico. Os três filmes podem ser considerados filmes finos pois as suas espessuras são submicrométricas.

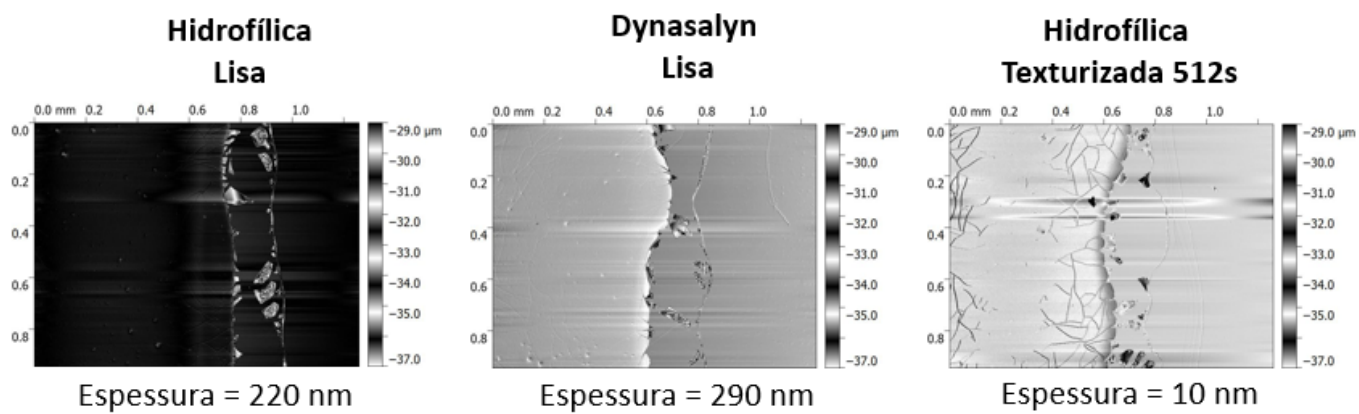


Figura A.2 - Imagem de interferometria de luz branca, referente aos filmes de alumina: Hidrofílica lisa ($t = 0s$), lisa funcionalizada com dynasalyn ($t = 0s$) e hidrofílica rugosa ($t = 512s$), com suas respectivas espessuras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, Springer, v. 202, n. 1, p. 1–8, 1997. 21
- [2] OLHAR Nano. Acessado: 2 jan. 2018. Disponível em: <http://www.olharnano.com/artigos/4001/63001/0-efeito-lotus->. Acesso em: 2 jan. 2018. 15, 21
- [3] WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, ACS Publications, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936. 21, 22, 27
- [4] QUÉRÉ, D. Rough ideas on wetting. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, Elsevier, v. 313, n. 1-2, p. 32–46, 2002. 21
- [5] SCIELO. Acessado: 8 jul. 2018. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172006000200008. Acesso em: 8 jul. 2018. 15, 22
- [6] CASSIE, A. Contact angles. **Discussions of the Faraday Society**, Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 11–16, 1948. 22
- [7] MARMUR, A. The lotus effect: superhydrophobicity and metastability. **Langmuir**, ACS Publications, v. 20, n. 9, p. 3517–3519, 2004. 22
- [8] WAINBERG, R. Molhabilidade e rugosidade de superfícies: caracterização interferométrica e sua correlação com a rugosidade. 2014. 15, 22, 26, 27
- [9] CASSIE, A.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, Royal Society of Chemistry, v. 40, p. 546–551, 1944. 22, 29
- [10] JOSEPH, P.; COTTIN-BIZONNE, C.; BENOÎT, J.-M.; YBERT, C.; JOURNET, C.; TABELING, P.; BOCQUET, L. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels. **Physical Review Letters**, APS, v. 97, n. 15, p. 156104, 2006. 22
- [11] COTTIN-BIZONNE, C.; BARRAT, J.-L.; BOCQUET, L.; CHARLAIX, E. Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 4, p. 237–240, 2003. 22
- [12] MOTLAGH, N. V.; BIRJANDI, F. C.; SARGOLZAEI, J.; SHAHTAHMASSEBI, N. Durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion resistant coating on the stainless steel surface using a scalable method. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 283, p. 636–647, 2013. 22

- [13] JOURNET, C.; MOULINET, S.; YBERT, C.; PURCELL, S. T.; BOCQUET, L. Contact angle measurements on superhydrophobic carbon nanotube forests: Effect of fluid pressure. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 71, n. 1, p. 104, 2005. 23
- [14] ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft matter**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 2, p. 224–240, 2008. 23
- [15] AHUJA, A.; TAYLOR, J.; LIFTON, V.; SIDORENKO, A.; SALAMON, T.; LOBATON, E.; KOLODNER, P.; KRUPENKIN, T. Nanonails: A simple geometrical approach to electrically tunable superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 24, n. 1, p. 9–14, 2008. 23
- [16] LEE, C.; KIM, C.-J. Maximizing the giant liquid slip on superhydrophobic microstructures by nanostructuring their sidewalls. **Langmuir**, ACS Publications, v. 25, n. 21, p. 12812–12818, 2009. 23
- [17] THIEME, M.; FRENZEL, R.; SCHMIDT, S.; SIMON, F.; HENNIG, A.; WORCH, H.; LUNKWITZ, K.; SCHARNWEBER, D. Generation of ultrahydrophobic properties of aluminium—a first step to self-cleaning transparently coated metal surfaces. **Advanced Engineering Materials**, v. 3, n. 9, p. 691, 2001. 23
- [18] KIM, S. H. Fabrication of superhydrophobic surfaces. **Journal of Adhesion Science and technology**, Taylor & Francis, v. 22, n. 3-4, p. 235–250, 2008. 23
- [19] BORMASHENKO, E. Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces. **Advances in colloid and interface science**, Elsevier, v. 222, p. 92–103, 2015. 23
- [20] LAU, K. K.; BICO, J.; TEO, K. B.; CHHOWALLA, M.; AMARATUNGA, G. A.; MILNE, W. I.; MCKINLEY, G. H.; GLEASON, K. K. Superhydrophobic carbon nanotube forests. **Nano letters**, ACS Publications, v. 3, n. 12, p. 1701–1705, 2003. 23
- [21] ZHU, J.; HSU, C.-M.; YU, Z.; FAN, S.; CUI, Y. Nanodome solar cells with efficient light management and self-cleaning. **Nano letters**, ACS Publications, v. 10, n. 6, p. 1979–1984, 2009. 23
- [22] FAUSTINI, M.; NICOLE, L.; BOISSIERE, C.; INNOCENZI, P.; SANCHEZ, C.; GROSSO, D. Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging sol-gel coatings: an example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 22, n. 15, p. 4406–4413, 2010. 23

- [23] KANUNGO, M.; METTU, S.; LAW, K.-Y.; DANIEL, S. Effect of roughness geometry on wetting and dewetting of rough pdms surfaces. **Langmuir**, ACS Publications, v. 30, n. 25, p. 7358–7368, 2014. 29
- [24] WOLANSKY, G.; MARMUR, A. Apparent contact angles on rough surfaces: the wenzel equation revisited. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 156, n. 1-3, p. 381–388, 1999. 29, 33
- [25] RAN, C.; DING, G.; LIU, W.; DENG, Y.; HOU, W. Wetting on nanoporous alumina surface: transition between wenzel and cassie states controlled by surface structure. **Langmuir**, ACS Publications, v. 24, n. 18, p. 9952–9955, 2008. 31
- [26] MARMUR, A. Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be? **Langmuir**, ACS Publications, v. 19, n. 20, p. 8343–8348, 2003. 31
- [27] WANG, J.; CHEN, S.; CHEN, D. Spontaneous transition of a water droplet from the wenzel state to the cassie state: A molecular dynamics simulation study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 45, p. 30533–30539, 2015. 31
- [28] JARDIM, P.; 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**, Elsevier, v. 606, p. 57–62, 2016. 31, 33, 34, 35
- [29] LONGUET-HIGGINS, M. S. The statistical analysis of a random, moving surface. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, The Royal Society, v. 249, n. 966, p. 321–387, 1957. 33
- [30] PALASANTZAS, G.; HOSSON, J. T. M. D. Wetting on rough surfaces. **Acta Materialia**, Elsevier, v. 49, n. 17, p. 3533–3538, 2001. 34
- [31] MACEDO, M. I.; OSAWA, C. C.; BERTRAN, C. A. Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and pure gamma alumina by urea hydrolysis of aluminum nitrate. **Journal of sol-gel science and technology**, Springer, v. 30, n. 3, p. 135–140, 2004. 38
- [32] TADANAGA, K.; KATATA, N.; MINAMI, T. Formation process of super-water-repellent al₂o₃ coating films with high transparency by the sol–gel method. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 80, n. 12, p. 3213–3216, 1997. 38, 39
- [33] NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. Aqueous and nonaqueous sol-gel chemistry. **Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application**, Springer, p. 7–18, 2009. 38, 39

- [34] JEON, H.-J.; YI, S.-C.; OH, S.-G. Preparation and antibacterial effects of ag-sio₂ thin films by sol-gel method. **Biomaterials**, Elsevier, v. 24, n. 27, p. 4921–4928, 2003. 38
- [35] WU, X.; FU, Q.; KUMAR, D.; HO, J. W. C.; KANHERE, P.; ZHOU, H.; CHEN, Z. Mechanically robust superhydrophobic and superoleophobic coatings derived by sol-gel method. **Materials & Design**, Elsevier, v. 89, p. 1302–1309, 2016. 38
- [36] MATSUMOTO, Y.; MURAKAMI, M.; SHONO, T.; HASEGAWA, T.; FUKUMURA, T.; KAWASAKI, M.; AHMET, P.; CHIKYOW, T.; KOSHIHARA, S.-y.; KOINUMA, H. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 291, n. 5505, p. 854–856, 2001. 38
- [37] EL-TONI, A. M.; YIN, S.; SATO, T. Dense silica coating of titania nanoparticles by seeded polymerization technique. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 274, n. 1-3, p. 229–233, 2006. 38
- [38] ZHANG, Y.; WEI, Y.; WU, R. Current development of preparation and application of nano-titania powder. **Journal of Functional Materials**, UNKNOWN, v. 31, n. 4, p. 354–356, 2000. 38
- [39] JIA, C.; XIE, E.; ZHAO, J.; DUAN, H.; ZHANG, Y. Annealing temperature dependence of ferromagnetism in co-doped tio₂ nanofibres. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 140, n. 1-2, p. 10–14, 2007. 39, 41
- [40] CUAILA, J. L. S. **Propriedades Estruturais e Magnéticas de Filmes Finos de $Ti_{1-x}Co_xO_2$ Produzidos por Sol Gel e Spin Coating**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pelotas, 2015. 41
- [41] TANNER, R. I. **Engineering Rheology**. [S.l.]: OUP Oxford, 2000. 42
- [42] GOYAL, P.; ASWAL, V. Micellar structure and inter-micelle interactions in micellar solutions: results of small angle neutron scattering studies. **CURRENT SCIENCE-BANGALORE-**, CURRENT SCIENCE ASSOC/INDIAN ACADEMY OF SCIENCES, v. 80, n. 8, p. 972–979, 2001. 44
- [43] RUGAR, D.; HANSMA, P. Atomic force microscopy. **Physics Today**, American Institute of Physics, v. 43, n. 10, p. 23–30, 1990. 45
- [44] MUSEU Virtual de Nacociência e Nanotecnologia. Acessado: 8 jul. 2018. Disponível em:

- https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/20309/historia_forcaAtomica2.html. Acesso em: 8 jul. 2018. 15, 45
- [45] DIVULGAÇÃO Científica. Acessado: 8 jul. 2018. Disponível em: <http://hudsonzanin.blogspot.com/2012/06/microscopio-eletronico-de-varredura-mev.html>. Acesso em: 8 jul. 2018. 15, 47
- [46] CEME-SUL. Acessado: 8 jul. 2018. Disponível em: <http://cemesul.furg.br/index.php/o-ceme-sul/infraestrutura.html>. Acesso em: 8 jul. 2018. 15, 52
- [47] LEE, J.-T.; WANG, F.-M.; CHENG, C.-S.; LI, C.-C.; LIN, C.-H. Low-temperature atomic layer deposited Al_2O_3 thin film on layer structure cathode for enhanced cycleability in lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 55, n. 12, p. 4002–4006, 2010. 52
- [48] KLEIN, T.; NIU, D.; EPLING, W.; LI, W.; MAHER, D.; HOBBS, C.; HEGDE, R.; BAUMVOL, I. J. R.; PARSONS, G. Evidence of aluminum silicate formation during chemical vapor deposition of amorphous Al_2O_3 thin films on Si (100). **Applied Physics Letters**, AIP, v. 75, n. 25, p. 4001–4003, 1999. 52
- [49] SARKAR, D. K.; FARZANEH, M.; PAYNTER, R. W. Wetting and superhydrophobic properties of PECVD grown hydrocarbon and fluorinated-hydrocarbon coatings. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 256, n. 11, p. 3698–3701, 2010. 53
- [50] TANG, Y.; ZHANG, Q.; ZHAN, X.; CHEN, F. Superhydrophobic and anti-icing properties at supercooled temperature of a fluorinated hybrid surface prepared via a sol-gel process. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 22, p. 4540–4550, 2015. 53
- [51] WOODWARD, I.; SCHOFIELD, W.; ROUCOULES, V.; BADIYAL, J. Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films. **Langmuir**, ACS Publications, v. 19, n. 8, p. 3432–3438, 2003. 53
- [52] WANG, H.; XUE, Y.; DING, J.; FENG, L.; WANG, X.; LIN, T. Durable, self-healing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated-decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 50, n. 48, p. 11433–11436, 2011. 53
- [53] GANESH, V. A.; NAIR, A. S.; RAUT, H. K.; TAN, T. T. Y.; HE, C.; RAMAKRISHNA, S.; XU, J. Superhydrophobic fluorinated POSS-pVDF-hfp

nanocomposite coating on glass by electrospinning. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 35, p. 18479–18485, 2012. 53

[54] MARTIN, S.; BHUSHAN, B. Transparent, wear-resistant, superhydrophobic and superoleophobic poly (dimethylsiloxane)(pdms) surfaces. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 488, p. 118–126, 2017. 53

[55] KHANJANI, P.; KING, A. W.; PARTL, G. J.; JOHANSSON, L.-S.; KOSTIAINEN, M. A.; RAS, R. H. Superhydrophobic paper from nanostructured fluorinated cellulose esters. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 10, n. 13, p. 11280–11288, 2018. 53

[56] TANG, Z.; MALIK, R.; SHI, T.; WANG, X.; PENG, P.; LI, X.; LAI, W.; LIU, S. Analytical modeling of wetting dependence on surface nanotopography. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 519, n. 4, p. 1387–1390, 2010. 65

[57] PETZING, J. N.; COUPLAND, J. M.; LEACH, R. K. The measurement of rough surface topography using coherence scanning interferometry. National Physical Laboratory/© Queen's printer and Controller of HMSO, 2010. 71