

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física



Tese de Doutorado

ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NA ESTÁTICA E DINÂMICA DA MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS E SUPERHIDROFÓBICAS

Caroline Schmechel Schiavon

Pelotas, 2023

Caroline Schmechel Schiavon

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NA
ESTÁTICA E DINÂMICA DA MOLHABILIDADE DE
SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS E
SUPERHIDROFÓBICAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

Pelotas

2023

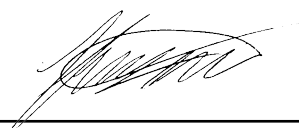
Caroline Schmechel Schiavon

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NA
ESTÁTICA E DINÂMICA DA MOLHABILIDADE DE
SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS E
SUPERHIDROFÓBICAS**

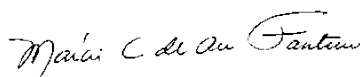
Tese aprovada para obtenção do grau de Doutor em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 23 de março de 2023

Banca examinadora:



Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes
Jardim (Orientador)
Doutor em Ciências pela Universidade
Federal do Rio Grande do Sul



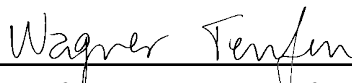
Prof.ª Dra. Márcia Carvalho de Abreu
Fantini
Doutora em Física pela Universidade
Estadual de Campinas



Prof. Dr. André Gündel
Doutor em Ciências pela Universidade
Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira
Doutor em Ciências pela Universidade
Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Wagner Tenfen
Doutor em Física pela Universidade Federal
de Santa Catarina.

Pelotas

2023

AGRADECIMENTOS

A realização dessa tese contou com o incentivo e apoio de muitos, sem os quais eu não teria chegado até aqui.

Gostaria de agradecer, inicialmente, a existência de Universidades públicas no Brasil, que possibilitam a realização de pesquisas como essa. Em especial à Universidade Federal de Pelotas, onde realizei toda minha formação, entre os anos de 2013 e 2023. Ao Programa de Pós Graduação em Física desta Universidade, ao qual fiz parte no período dos cursos de mestrado e doutorado. Agradeço a todos professores que fizeram parte da minha trajetória e todos os funcionários que de alguma forma contribuíram para minha formação. Além de todos os parceiros de outras Universidades que contribuíram para esse trabalho.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Professor Doutor Pedro Lovato Gomes Jardim, profissional e pessoa excepcional, por ter me confiado esse tema de pesquisa. Serei eternamente grata por todo ensinamento, auxílio, compreensão e paciência à mim destinados durante esse tempo de trabalho juntos. Tenho certeza que esse trabalho não seria possível sem sua orientação.

Ao grupo de pesquisa Crescimentos de Cristais Avançados e Fotônica, por todo apoio, acolhimento, incentivo, oportunidades e também por ter oferecido sua infraestrutura de laboratórios para realização desse trabalho. Aos professores orientadores do grupo, Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira, Prof. Dr. Sérgio Cava e Profa. Dra. Cristiane Raubach por toda orientação, comprometimento e confiança. Aos meus colegas, com os quais compartilhei o cotidiano de laboratório e tanto aprendi, não poderia citar nomes porque foram muitos nesse tempo. Um agradecimento especial ao técnico de laboratório Vinicius Becker por auxiliar na manutenção dos equipamentos e estar sempre pronto para a construção de novos projetos.

Agradeço à minha família por ter estado ao meu lado todo esse tempo, por toda força, apoio, por ter acreditado na minha capacidade e ter entendido minha ausência em alguns momentos. Em especial, agradeço minha mãe Angélica e minha vó Cleusa pelos ensinamentos, educação e me incentivar sempre correr atrás dos meus sonhos. Meu muito obrigada, cheio de gratidão, pela pessoa forte que vocês me ensinaram a ser. Amo vocês.

Aos meus amigos, de longa e curta data, agradeço por não desistir de mim perante a tantos: "Não posso, preciso ir pro laboratório"; "Não posso, tenho resultados pra analisar"; "Não posso, estou escrevendo a tese". Além de escutar minhas teorias, empolgações e lamentações, que fazem parte da vida de todo doutorando. Obrigada por toda parceria, vocês moram no meu coração e eu amo estar com vocês.

Agora, o agradecimento para quem esteve comigo em cada instante, meu amor Luan. Obrigada por ser um namorado, parceiro de vida, amigo, muitas vezes terapeuta e até se tornar um veterinário especialista em molhabilidade de superfícies, de tanto ler meus textos. Me faltam palavras pra agradecer por tanto. Agradeço a compreensão da minha ausência, entre tantas idas e vindas, agradeço por me incentivar a continuar e também por me alertar sobre o momento de parar. Enfim, tu foi e é meu suporte e minha base, te amo.

Me encaminhando para o fim, agradeço às agências de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul, por financiarem esse trabalho de pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Por último agradeço aos professores que fizeram parte da banca de qualificação desse trabalho e também aos professores que compuseram a banca de defesa por dedicar seu tempo e conhecimento para enriquecer o trabalho aqui apresentado.

RESUMO

Schiavon, Caroline Schmechel. **ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NA ESTÁTICA E DINÂMICA DA MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS E SUPERHIDROFÓBICAS**. 2023. 134 f. Doutorado em Física - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Este estudo busca expandir o entendimento sobre a influência da topografia na molhabilidade de superfícies, visando principalmente, compreender os critérios de obtenção do caráter superhidrofóbico. Superfícies são consideradas superhidrofóbicas quando o ângulo de contato com a água é maior ou igual que 150° e a histerese é menor ou igual que 10° . Quando essas duas condições são satisfeitas, as superfícies apresentam grande repelência à água. Superfícies desse tipo apresentam propriedades interessantes, como autolimpeza, anticorrosão, anticontaminação, entre outras. Conhecer os critérios topográficos necessários para alcançar a superhidrofobicidade é essencial para modelar e diminuir o custo de produção dessas superfícies. Com esse objetivo, propomos aqui um modelo teórico original, que relaciona o ângulo de contato com o valor quadrático médio (do inglês “root mean square” - r.m.s.) da declividade das estruturas superficiais. Além disso, também temos como objetivo correlacionar o ângulo de contato estático e a histerese do ângulo de contato com a declividade r.m.s.. Assim, propomos a declividade r.m.s. como o critério topográfico para obtenção do alto ângulo de contato e da baixa histerese, que são os fatores que proporcionam a superhidrofobicidade. A fim de corroborar experimentalmente o modelo teórico proposto, foram utilizadas superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas, com rugosidade graduada de alumina. O método sol-gel foi escolhido para síntese da solução de alumina que, posteriormente, foi utilizada para formação de filmes finos transparentes, depositados sobre substratos de vidro via deposição por imersão. As rugosidades graduadas das superfícies foram obtidas através de desbastamento químico com água fervente, realizados com diferentes tempos de exposição ($t= 0$ s, 6 s, 10 s, 16 s, 32 s, 64 s, 128 s e 512 s). A baixa energia de superfície foi obtida através da funcionalização com o surfactante Dynasylan F-8815, fornecido pela empresa Evonik. A composição química superficial foi mantida a mesma para todas as amostras, com o objetivo de analisar a real contribuição da topografia na obtenção da superhidrofobicidade. A caracterização da composição química foi realizada através da medida de espalhamento de fotoelétrons excitados por raios X. As informações sobre a topografia da superfície foram obtidas através de medidas de micros-

copia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica . A molhabilidade estática foi aferida através da medida do ângulo de contato, utilizando o método da gota séssil com volume contante, enquanto a molhabilidade dinâmica foi aferida através da histerese, usando o método da gota séssil com volume variável. Foi possível observar, que de modo geral, o ângulo de contato tende a aumentar com o aumento do tempo de exposição ao desbastamento químico, bem como a rugosidade r.m.s. e, conseqüentemente, a declividade r.m.s. das estruturas superficiais. O critério estático para obtenção da superhidrofobicidade foi alcançado para as amostras expostas ao desbastamento por 16 s, 32 s, 64s, 128 s e 512 s (dentro da margem de erro). Porém, o critério dinâmico foi obtido apenas para alguns volumes da gota depositada na amostra desbastada por 128 s e na totalidade do volume medido para a amostra desbastada por 512 s. Também, foi possível observar uma tendência de redução linear da histerese da superfície com relação ao volume da gota de água depositada sobre ela. A correlação entre topografia e molhabilidade foi realizada, onde o ângulo de contato foi descrito em termos da declividade r.m.s. e o modelo proposto apresentou comportamento similar dos pontos experimentais. Dessa forma, definimos um valor crítico de declividade, $\sigma_{SH} = 2,71$, para o qual a superfície será superhidrofóbica, para qualquer volume de gota depositada sobre ela. Além disso, foi possível definir a transição dos estados de molhabilidade de Wenzel para Cassie, corroborando o resultado da literatura.

Palavras-chaves: Superhidrofobicidade, topografia, molhabilidade, declividade r.m.s., ângulo de contato, histerese.

ABSTRACT

Schiavon, Caroline Schmechel. **ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DA TOPOGRAFIA NA ESTÁTICA E DINÂMICA DA MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS E SUPERHIDROFÓBICAS**. 2023. 134 f. Doctor in Physics - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

This study seeks to expand the understanding about influence of topography on wettability surfaces, mainly in order to comprehend criteria for obtaining the superhydrophobic character. Surfaces are superhydrophobic when the contact angle with water is equal to or larger than 150° and the hysteresis is equal to or less than 10° . When these conditions are satisfied, the surfaces are highly water repellent. There are interesting properties on this kind of surface, as self-cleaning, anti-corrosion, anti-contamination, among others. It is essential to know the necessary topographic criteria to model and to reduce the producing cost of these surfaces. With this objective, we propose here an original theoretical model that relates the contact angle with the r.m.s slope of surface structures. Moreover, this work also aims to correlate the hysteresis with the r.m.s. slope. Therefore, the r.m.s. slope is proposed as a topographic criterion to obtain a high contact angle value and a low hysteresis value, these are the factors that provide superhydrophobicity. In order to experimentally corroborate the proposed theoretical model, hydrophobic and superhydrophobic surfaces with graded alumina roughness were made. The alumina solution was obtained using the sol-gel method, later it was used to form transparent thin films, deposited on glass substrates using dip-coating technique. Chemical etching with boiling water was used to obtain graded roughness surfaces, using different exposure times ($t= 0$ s, 6 s, 10 s, 16 s, 32 s, 64 s, 128 s and 512 s). The surfactant Dynasylan F-8815, supplied by the Evonik company, was used to functionalize the surface and obtain low surface energy. The surface chemical composition was the same for all samples, in order to analyze the real topographic contribution in achieving superhydrophobicity. The characterization of the chemical composition was carried out using X-ray photoelectron spectroscopy. Information about surface topography was obtained by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The analysis of wettability surface was performed by static criterion, measure of contact angle from sessile drop method and dynamic criterion, measurement of hysteresis from volume variation. So far, it has been possible to observe that, in general, the contact angle tends to increase with time of exposure to chemical etching, even as the

r.m.s. roughness and, consequently, in the r.m.s. slope of the surface structures. The static criterion to obtain the superhydrophobicity was successful for samples with etching time of 16 s, 32 s, 64 s, 128 s and 512 s (within the margin of error). However, the dynamic criterion was reached for just some volumes of the droplet deposited in the sample with etching time of 128 s and the entire volume measured for the sample with etching time of 512s. Furthermore, it was possible to observe that the hysteresis tends to vary linearly with the volume of the water droplet deposited on the surface. The correlation between topography and wettability was performed, where the contact angle was described in terms of the slope r.m.s. and the proposed model presented the same behavior as the experimental points. In this way, we define a critical slope value, $\sigma = 2.71$, for which the surface will be superhydrophobic, for any volume of droplet deposited on it. In addition, it was possible to define the transition from Wenzel to Cassie wettability states, corroborating the literature result.

Keywords: Superhydrophobicity, topography, wettability, r.m.s. slope, contact angle, hysteresis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Classificação das superfícies como hidrofílicas, hidrofóbicas e superhidrofóbicas.	12
Figura 2 – Representação dos ângulos de avanço (θ_A) e recuo (θ_R) de uma gota.	13
Figura 3 – Representação da linha tripla, linha que fica em contato com as interfaces sólido, líquido e gás.	18
Figura 4 – Foto de gotas de chuva na janela e representação dos ângulos de avanço (θ_A) e recuo (θ_R) de uma gota instantes antes do movimento.	21
Figura 5 – Representação da técnica de variação do volume e medida dos ângulos de avanço (θ_A) e recuo (θ_R).	22
Figura 6 – a) Representação do Ângulo de contato θ . b) Representação das interfaces superficiais.	27
Figura 7 – Representação da diferença de atração entre moléculas na superfície e no interior do líquido, fato que gera uma tensão superficial. As setas representam as forças intermoleculares.	28
Figura 8 – Representação do avanço da gota depositada em uma superfície sólida até atingir o equilíbrio. A partir de uma ampliação é mostrado um corte transversal evidenciando a variação da área da gota e de suas respectivas interfaces.	30
Figura 9 – Representação do estado de molhabilidade de Wenzel, no qual a gota de água molha a superfície rugosa de forma homogênea.	31
Figura 10 – Representação do estado de molhabilidade de Cassie, no qual o molhamento da superfície é heterogêneo, formando bolsões de ar entre o líquido e o sólido. (p_{LS}) representa a fração de área da interface LS e (p_{LG}), representa a fração de área da interface LG, onde G representa o ar aprisionado nas estruturas da superfície.	33
Figura 11 – Ajuste dos pontos experimentais na curva referente à equação do PRW, publicado por Schiavon e colaboradores (SCHIAVON et al., 2022).	37
Figura 12 – Representação de um corte transversal das estruturas da superfície em uma pequena área em torno da linha tripla, mostrando a curvatura do líquido e a força capilar, através das flechas, para cada declividade.	40
Figura 13 – a) Apresenta o formato da interface LG no estado de molhagem de Wenzel, o modelo prevê regiões de não adesão do líquido quando $\sigma > \tan \theta_y $. b) Apresenta o formato da interface LG no estado de molhagem de Cassie, onde a linha tripla é supostamente elevada, pequenas regiões molhadas podem existir nos vales, porém não interferem para o AC.	41

Figura 14 – Fluxograma que representa a ordem de cada etapa da metodologia do trabalho.	50
Figura 15 – Representação ilustrativa da formação do sol-gel. Em I as partículas estão suspensas, em II temos a representação de quando as partículas começam a se juntar para a formação da rede tridimensional, em III a rede já está formada.	51
Figura 16 – Foto do sol-gel de alumina preparado.	52
Figura 17 – Representação da metodologia usada na síntese do sol-gel de alumina.	52
Figura 18 – Representação do equipamento <i>dipcoater</i> fabricado nos laboratórios do grupo CCAF.	53
Figura 19 – Foto à esquerda da deposição via <i>dipcoater</i> do sol-gel de alumina em substrato de vidro e à direita foto da interface de inserção dos parâmetros de deposição.	53
Figura 20 – Ilustração do filme depositado no substrato de vidro.	54
Figura 21 – Ilustração da topografia formada na superfície após o desbastamento químico tirar pedaços do filme.	55
Figura 22 – Figura ilustrativa da composição de um surfactante. Cabeça hidrofílica, cauda hidrofóbica e aglomeração de moléculas surfactantes formando uma micela.	56
Figura 23 – Ilustração da topografia formada na superfície após o desbastamento químico e do surfactante já depositado.	56
Figura 24 – Foto de uma gota de água depositada em dois filmes de alumina rugosos, com tempo de desbastamento de 512 s. A amostra posicionada à esquerda é apenas o filme de alumina rugoso, à direita o filme de alumina rugoso funcionalizado com Dynasylan-F8815.	57
Figura 25 – Ilustração da composição do microscópio eletrônico de varredura.	58
Figura 26 – Microscópio eletrônico de varredura do CEME-SUL-FURG.	59
Figura 27 – Ilustração da composição do microscópio de força atômica.	60
Figura 28 – Ilustração do microscópio de força atômica <i>Park NX10</i>	61
Figura 29 – Ilustração do microscópio de força atômica <i>Dimension Icon</i> da Bruker.	62
Figura 30 – Ilustração do microscópio de força atômica <i>Veeco Dimension 3100</i>	62
Figura 31 – Espectrômetro de raios X do LAMAS.	64
Figura 32 – Imagem registrada da tela do computador com a interface do <i>software ImageJ</i> , no momento de uma medida de AC.	65
Figura 33 – Goniômetro Kruss (DSA 100S/2014) do LAMAS com representação do aparato de medida.	66
Figura 34 – <i>Theta Lite Optical Tensiometer TL100</i> do CDC-Bio.	67
Figura 35 – Dispositivo de medida de ângulo de contato (DMAC) do grupo CCAF.	67

Figura 36 – Espectro XPS das amostras de alumina. Em a) o espectro se refere à amostra lisa, sem desbastamento, em b) o espectro se refere à amostra texturizada por 512 s, em c) o espectro se refere à amostra lisa, funcionalizada com Dynasytan e em d) o espectro se refere à amostra texturizada por 512 s, funcionalizada com Dynasytan.	70
Figura 37 – Imagens produzidas por MEV das topografias das superfícies de alumina: a) lisa, sem exposição ao desbastamento; b) exposta ao desbastamento por 512 s; c) exposta ao desbastamento por 512 s, funcionalizada com surfactante Dynasytan F-8815.	71
Figura 38 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D e 3D, texturizados por 0 s, 6 s, 10 s, e 16s, com área de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$	73
Figura 39 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D e 3D, texturizados por 32 s, 64 s, 128 s, e 512 s, com área de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$	74
Figura 40 – Distribuições de Alturas no caso da área de medida de $1 \times 1 \mu m^2$ para: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 64; g) Amostra 128 e h) Amostra 512.	75
Figura 41 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D e 3D, texturizados por 0 s, 6 s, 10 s e 16 s, com área de medida de $(2 \times 2) \mu m^2$	77
Figura 42 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D e 3D, texturizados por 32 s, 64 s, 128 s, e 512 s, com área de medida de $(2 \times 2) \mu m^2$	78
Figura 43 – Distribuições de Alturas no caso da área de medida de $2 \times 2 \mu m^2$ para: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 64; g) Amostra 128 e h) Amostra 512.	79
Figura 44 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D, texturizados por 0 s, 6 s, 10 s, 16s, 32 s, 64 s, 128 s, e 512 s, com área de medida de $(10 \times 10) \mu m^2$	81
Figura 45 – Distribuições de Alturas no caso da área de medida de $10 \times 10 \mu m^2$ para: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 64; g) Amostra 128 e h) Amostra 512.	83
Figura 46 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D, texturizados por 0 s, 6 s, 10 s, 16s, 32 s, 128 s, e 512 s, com área de medida de $(2 \times 2) \mu m^2$, realizadas no Fraunhofer IOF.	85
Figura 47 – Imagens de uma gota de água com volume de $10 \mu l$ depositadas sobre cada amostra funcionalizada, as médias para os AC são apresentadas com seus respectivos desvios do valor médio.	86

Figura 48 – Imagens de uma gota de água com volume de $10 \mu\text{l}$ depositadas sobre cada amostra funcionalizada, e as médias para os AC são apresentadas com seus respectivos desvios do valor médio.	87
Figura 49 – Imagens de uma gota de água com volume de $5 \mu\text{l}$ depositadas sobre cada amostra funcionalizada, as médias para os AC são apresentadas com seus respectivos desvios do valor médio.	89
Figura 50 – Curvas dos ângulos de avanço e recuo variando com o volume, em: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10, d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 128; g) Amostra 512.	92
Figura 51 – Curvas da histerese em função do volume.	94
Figura 52 – Gráficos representando o ajuste do modelo teórico proposto nesse trabalho (Equação 3.46), com os dados obtidos experimentalmente para diferentes volumes de gotas e áreas de medida de topografia.	97
Figura 53 – Gráfico representando o ajuste do modelo teórico proposto nesse trabalho (Equação 3.46) para os ângulos de avanço e recuo, com os dados obtidos através da extrapolação das retas da Figura 50 para volume de $0 \mu\text{l}$. O parâmetro de ajuste para o avanço usado foi $a_A = -1,21$ e para o recuo $a_R = 3,43$	99
Figura 54 – Gráficos representando o ajuste dos modelos teóricos propostos nesse trabalho (Equação 3.31 e 3.46), com os dados obtidos experimentalmente para diferentes volumes de gotas e áreas de medida de topografia. . . .	101
Figura 55 – Curvas dos ângulos de avanço e recuo variando com o volume, obtidas utilizando o equipamento DMAC, em: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 128; g) Amostra 512.	128
Figura 56 – Curvas dos ângulos de avanço e recuo calculados automaticamente pelo software (do próprio <i>Drop Shape Analysis System</i>) variando com o volume em: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 128; g) Amostra 512.	131
Figura 57 – Gráfico representando, com a linha pontilhada, o ajuste do modelo teórico proposto nesse trabalho (Equação 3.46), com os dados obtidos experimentalmente. A curva contínua representa a subestimação dos valores dos AC pela Equação 3.46, quando escrita sem o fator de molhamento.	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Informações sobre as caracterizações dos conjuntos de amostras analisadas.	49
Tabela 2	–	Informações sobre os reagentes utilizados na síntese da alumina.	51
Tabela 3	–	Nomes fornecidos às amostras relacionados aos tempo de desbastamento	55
Tabela 4	–	Valores de PRW, rugosidade r.m.s e declividade r.m.s., obtidos para as áreas de medida de $1 \times 1 \mu m^2$ e $2 \times 2 \mu m^2$	80
Tabela 5	–	Valores de PRW, rugosidade r.m.s e declividade r.m.s., obtidos para a área de medida de $10 \times 10 \mu m^2$	82
Tabela 6	–	Valores de PRW, rugosidade r.m.s e declividade r.m.s., obtidos para a área de medida de $2 \times 2 \mu m^2$, realizadas no Fraunhofer IOF.	84
Tabela 7	–	Valores das médias obtidas a partir dos AC estáticos, com seus desvios do valor médio para gotas de $10 \mu l$, $15 \mu l$ e $20 \mu l$	88
Tabela 8	–	Valores dos ajustes lineares, realizados utilizando $\theta = (Coef.Ang.)V + (Coef.Lin.)$, referente aos gráficos da Figura 50. Onde o coeficiente linear representa o valor do ângulo para volume zero ($\theta(V = 0)$) e o coeficiente angular representa a inclinação da reta.	90
Tabela 9	–	Valores das médias obtidas a partir de uma gota de $5 \mu l$ para os AC estáticos, valores dos ângulos de avanço e recuo para gota de $5 \mu l$ e suas respectivas histereses.	93
Tabela 10	–	Valores das declividades para as quais ocorre a transição dos estados de molhabilidade, de Wenzel para Cassie, para cada medida realizada.	102
Tabela 11	–	Valores de rugosidade r.m.s. e declividade r.m.s. calculados em uma linha horizontal e em uma linha vertical para cada amostra de alumina medida na PUCRS com área de $(2 \times 2)\mu m^2$	126
Tabela 12	–	Valores dos ajustes lineares, realizados utilizando $\theta = (Coef.Ang.)V + (Coef.Lin.)$, referente aos gráficos da Figura 56. Onde o coeficiente linear representa o valor do ângulo para volume zero ($\theta(V = 0)$) e o coeficiente angular representa a inclinação da reta.	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LS	Líquido-Sólido
SG	Sólido-Gás
LG	Líquido-Gás
AC	Ângulo de contato
PRW	Parâmetro de Rugosidade de Wenzel
r.m.s.	<i>Root mean square</i> - valor quadrático médio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
XPS	Espalhamento de fotoelétrons excitados por raios-X
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> - Microscopia de força atômica
CCAF	Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica
CEME-SUL	Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul
UFPEL	Universidade Federal de Pelotas
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
IOF	<i>Fraunhofer Institute for Applied Optics and Precision Engineering</i>
LAMAS	Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies
CDC-Bio	Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais
Ideia	Centro de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
LCEM	Laboratório Coulomb de Eletrostática e Mecanoquímica
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
PSD	<i>Power spectral density</i> - Densidade espectral de potência
HAC	Histerese do ângulo de contato
DMAC	Dispositivo de medida de ângulo de contato

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de contato estático
θ_A	Ângulo de contato de avanço
θ_R	Ângulo de contato de recuo
Γ	Função Gama Incompleta
Al_2O_3	Alumina
γ	Tensão superficial
W	Trabalho
A	Área
U	Energia interna
T	Temperatura
S	Entropia
P	Pressão
V	Volume
q	Potencial Químico
N	Número de moles
G	Energia livre de Gibbs
θ_y	Ângulo de Contato de Young
θ_w	Ângulo de Contato de Wenzel
θ_{cb}	Ângulo de Contato de Cassie-Baxter
r_w	Parâmetro de Rugosidade de Wenzel
A_r	Área rugosa
p_{LS}	Fração de área líquido-sólido
p_{LG}	Fração de área líquido-gás

r_{LS}	Parâmetro de rugosidade para molhamento heterogêneo
L	Comprimento de cada uma das direções da área
h	Altura
r	Rugosidade
σ	Declividade
$r_{r.m.s.}$	Rugosidade r.m.s.
$\sigma_{r.m.s.}$	Declividade r.m.s.
χ^2	Qui-quadrado
ρ	Densidade da água
g	Aceleração da gravidade
A_m	Área molhada
A_m^p	Projeção horizontal da área molhada
A_t^p	Área total plana
f	Fator de molhamento
H	Histerese
σ_{SH}	Valor crítico de declividade para obtenção da superhidrofobicidade
a	Espessura do filme
K	Constante Reológica
v	Velocidade
s	Grau de comportamento não Newtoniano
C	Curvatura do líquido
Q	Taxa de evaporação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	ESTADO DA ARTE	17
2.1	O papel da topografia na molhabilidade	17
2.2	Obtenção de superfícies superhidrofóbicas	19
2.3	Histerese do ângulo de contato	20
3	EMBASAMENTO TEÓRICO	27
3.1	Energia de Superfície e Equações dos Estados de Molhabilidade	27
3.1.1	Estado de Molhabilidade de Wenzel	31
3.1.2	Estado de Molhabilidade de Cassie	32
3.2	Parâmetro de Rugosidade de Wenzel para molhagem homogênea de superfícies isotrópicas Gaussianas	35
3.3	Modelo de molhamento heterogêneo para superfícies gaussianas isotrópicas	38
4	MATERIAIS	45
4.1	Alumina	45
4.2	Dynasytan F-8815	46
5	OBJETIVOS	48
5.1	Objetivo Geral	48
5.2	Objetivos Específicos	48
6	METODOLOGIA	49
6.1	Síntese do composto Alumina utilizando processo sol-gel	49
6.2	Deposição dos filmes finos	51
6.3	Texturização - Formação de estruturas na superfície	54
6.4	Funcionalização da superfície	55
6.5	Caracterização das amostras	57
6.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
6.5.2	Microscopia de força atômica (AFM)	59
6.5.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	63
6.5.4	Método da gota séssil - Variação do volume	64
7	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	69
7.1	Resultados - XPS	69

7.2	Resultados - MEV	70
7.3	Resultados - AFM	71
7.3.1	Medidas AFM - PUCRS	72
7.3.2	Medidas AFM - UFSM	80
7.3.3	Medidas AFM - Fraunhofer IOF	84
7.4	Resultados - Molhabilidade	86
7.4.1	Medidas realizadas no CDC-Bio - UFPel	86
7.4.2	Medidas realizadas no CCAF-UFPel	87
7.4.3	Medidas realizadas no LAMAS - UFRGS	89
7.5	Correlação entre molhabilidade e topografia	95
7.5.1	Critério topográfico para a obtenção da superhidrofobicidade	95
7.5.2	Critério topográfico para a transição dos estados de molhabilidade de Wenzel para Cassie	100
8	CONCLUSÕES	103
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICES	116
	APÊNDICE A – ARTIGO - WETTING-STATE TRANSITION OF RANDOM SURFACES	117
	APÊNDICE B – ISOTROPIA DAS SUPERFÍCIES	126
	APÊNDICE C – RESULTADOS DA ANÁLISE DINÂMICA DA MOLHABILIDADE OBTIDOS ATRAVÉS DO DMAC	127
	APÊNDICE D – RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS AUTOMATICAMENTE PELO <i>SOFTWARE DROP SHAPE ANALYSIS SYSTEM</i> DO GÔNIOMETRO KRUSS (DSA 100S/2014)	129
	APÊNDICE E – PROGRAMA FORTRAN PARA CÁLCULO DAS QUANTIDADES ESTATÍSTICAS TOPOGRÁFICAS	132
	APÊNDICE F – AJUSTE DO MODELO PROPOSTO COM OS PONTOS EXPERIMENTAIS	133

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentado o tema principal de estudo desse trabalho, a relação entre a topografia e a molhabilidade de superfícies com ênfase no papel da declividade de estruturas superficiais para obtenção da superhidrofobicidade. Inicialmente, os conceitos de superhidrofobicidade e molhabilidade serão apresentados com suas respectivas aplicações, na sequência será apresentada a motivação deste estudo.

A molhabilidade de uma superfície depende da forma com que o líquido adere sobre ela, ou seja, para quantificar a molhabilidade se faz necessária a medida do ângulo de contato (AC), ângulo entre a interface da gota com o sólido e a interface da gota com o ar, no ponto onde essas duas interfaces se encontram. Assim é possível caracterizar a superfície como sendo hidrofílica, hidrofóbica ou superhidrofóbica, como demonstrado na Figura 1. Nas superfícies hidrofílicas a medida do AC deve ser $\theta < 90^\circ$. Diz-se que a molhagem é completa pois a água da gota preenche as estruturas ali presentes (CASSIE; BAXTER, 1944), formando uma interface líquido-sólido (LS) homogênea. Quanto menor a medida do AC, maior é o espalhamento da gota e mais hidrofílica é considerada a superfície. Nas superfícies hidrofóbicas o AC fica entre $90^\circ \leq \theta < 150^\circ$, quanto maior o AC mais hidrofóbica é considerada a superfície (CASSIE, 1948).

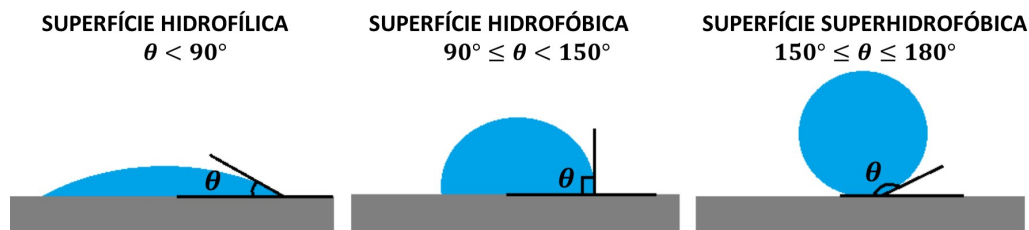


Figura 1 – Classificação das superfícies como hidrofílicas, hidrofóbicas e superhidrofóbicas.

Fonte: Construída pelo autor

No caso das superfícies superhidrofóbicas o AC deve estar entre $150^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$. Além disso, para que a superfície seja considerada superhidrofóbica outro parâmetro é necessário, a histerese do ângulo de contato (HAC), que deve ser menor que 10° (CASSIE, 1948). Em geral, quando uma gota está avançando ou se deslocando em uma superfície inclinada sobre a influência do campo gravitacional, o ângulo de avanço - ângulo do lado do sentido de deslocamento - é maior que o de recuo - ângulo do lado oposto ao sentido de deslocamento -, essa diferença entre os ângulos é chamada histerese (GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2013). Este fenômeno pode ser visualizado quando uma gota de água está escorrendo em uma superfície inclinada e está representado na Figura 2.

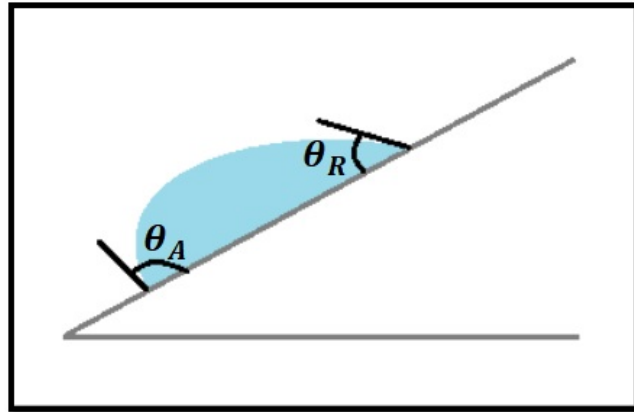


Figura 2 – Representação dos ângulos de avanço (θ_A) e recuo (θ_R) de uma gota.

Fonte: Construída pelo autor

Existem modelos teóricos que definem estados de molhabilidade para superfícies. No caso de superfícies lisas, o modelo de Young descreve o AC (ADAMSON; GAST et al., 1967). Quando rugosidades de ordem nano ou micrométrica estão presentes, o modelo de Wenzel leva em consideração um parâmetro de rugosidade dado pela razão entre a área rugosa superficial e sua projeção horizontal (WENZEL, 1949). Entretanto, no caso da superhidrofobicidade, que ocorre quando a rugosidade superficial é capaz de gerar uma força de capilaridade que permite a existência de bolsões de ar entre o líquido e o sólido, o modelo de Cassie e Baxter descreve a molhabilidade da superfície (CASSIE; BAXTER, 1944) (CASSIE, 1948). Esses modelos estão detalhados no Capítulo 3.

A superhidrofobicidade é uma característica de superfícies que tem alta repelência à água. Quando uma gota cai sobre esse tipo de superfície, desliza ou rola imediatamente para fora. Este fato leva à propriedades interessantes como anticontaminação (WATSON et al., 2015), autolimpeza e anticorrosão (LU; WANG; ZHANG, 2015) visto que não há permanência da água na superfície, além de antiaderência em decorrência da composição química inerente à superfície.

A atenção sobre essa característica aumentou, principalmente após estudos realizados por Barthlott sobre superfícies de plantas que têm a capacidade de repelir água por conta da sua rugosidade hierárquica (micro e/ou nano estruturada) (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997) e da baixa aderência da superfície, levando à propriedade de autolimpeza, que é observada na folha da flor de lótus (SHIRTCLIFFE et al., 2010). Na superfície dessa planta, além da rugosidade superficial, existe uma espécie de cera epicuticular que garante a diferença de energia superficial, que causa a suspensão das gotículas nas papilas da planta. Esse segundo nível de estruturas superficiais são de suma importância, sem elas a água penetraria nos espaços entre as papilas diminuindo a repelência das gotículas (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997). Por esta razão, a superhidrofobicidade também é

conhecida como efeito lótus. Quando uma gota de água rola sobre uma superfície superhidrofóbica, captura as partículas espúrias removendo-as da superfície. No momento em que a água entra em contato com a partícula, a área superficial da gota exposta ao ar é reduzida, e energia por meio da absorção é obtida (ADAM, 1930). Assim a partícula é capturada pela gota de água e removida da superfície, caracterizando a autolimpeza. Em decorrência dessa propriedade, a flor de lótus é considerada, historicamente, símbolo de purificação.

Como já mencionado, a superhidrofobicidade pode fornecer propriedades interessantes para superfícies que podem ser aplicadas em diferentes situações conforme citado anteriormente: autolimpeza, antiaderência, anticontaminação, anticorrosão, entre outras. Essas características contribuem para o avanço da tecnologia e são de grande valia do ponto de vista de aplicação industrial (ROACH; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2008).

Uma das maiores aplicações da superhidrofobicidade está relacionada com a indústria têxtil. Materiais têxteis funcionais, autolimpantes e anticontaminantes podem ser utilizados em diferentes situações por apresentar também características antimicrobianas e possuir alta flexibilidade (YETISEN et al., 2016). Como tecidos costumam apresentar superfícies micro rugosas, estudos buscam gerar estruturas menores na superfície, o que pode ser obtido por meio da utilização de nanomateriais (WEI et al., 2020). Muitos estudos estão sendo realizados buscando uma maior durabilidade dessa propriedade funcional (ROACH; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2008; PAN; SUN, 2011).

Na indústria automobilística aeronáutica e naval, metais anticorrosivos são materiais de grande interesse. A produção desses materiais pode ser realizada através de camadas protetivas superhidrofóbicas (LATTHE et al., 2019; ZHANG et al., 2016). A promoção da rugosidade nos metais é essencial para alcançar a superhidrofobicidade, pode ser realizada por meio de diversas técnicas como litografia, desbastamento químico, deposição camada por camada, entre outros (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015). Grandes fabricantes de automóveis têm testado tintas superhidrofóbicas e oleofóbicas, com propriedades autolimpantes que prometem evitar marcas de sujeira na superfície dos carros. Na indústria aeronáutica, superfícies super-repelentes à água se tornam interessantes para impedir o congelamento das asas e turbinas dos aviões em baixas temperaturas.

Além disso, materiais cirúrgicos super-repelentes são de grande interesse para aplicações medicinais por evitar a adesão de bactérias (BIXLER; BHUSHAN, 2014), um exemplo contrário é a utilização de filtros hidrofílicos usados na separação de bactérias e vírus (SHIRTLIFF; LEID; SHIRTLIFF, 2009). Um grande desafio da área médica é diminuir a adesão bacteriana nas superfícies, por esse motivo o estudo sobre a modificação de superfícies de biomateriais e implantes, para obtenção de superfícies superhidrofóbicas é de suma importância. Além disso, hidrofobicidade pode prevenir contaminações por cepas de bactérias que são resistentes a antibióticos (SWARTJES et al., 2015).

Além dessas importantes aplicações muitas outras podem trazer benefícios para a sociedade. Obter placas solares com propriedades autolimpantes aumentaria a eficiência desse dispositivo de geração de energia (CHERUPURAKAL et al., 2021; MEHMOOD et al., 2016), uma vez que a autolimpeza impediria o espalhamento de luz por partículas de sujeira da superfície. A produção de lentes de óculos, para-brisas e vidros em geral superhidrofóbicos facilitariam a eliminação de água dessas superfícies (LIU et al., 2022; LI; XING; DAI, 2008). Dispositivos eletrônicos com repelência a água diminuiriam os processos de oxidação que acabam reduzindo a vida útil desses equipamentos (FEI et al., 2020; WANG et al., 2015).

As estruturas superficiais e o nível de adesão da água sobre a superfície são o que definem se uma gota vai se espalhar ou não. No caso onde não há espalhamento, as gotículas adquirem a forma de uma calota esférica. Se a adesão da água na superfície é mínima essa gota tende a formar uma esfera perfeita, fornecendo alto ângulo de contato (AC), característico da superhidrofobicidade (ADAM, 1930).

No caso da superhidrofobicidade as superfícies são rugosas de modo a criar bolsões de ar entre o sólido e o líquido, formando uma superfície heterogênea - superfícies formadas simultaneamente de interfaces sólido-gás (SG) e LS. O aumento da interface SG diminui a interface LS. O líquido, no caso a água, reduz sua energia de adsorção e aumenta sua energia de coesão, reduzindo o espalhamento. Como a energia de coesão é dominante, o formato da gota sobre a superfície tende a uma esfera (ADAM, 1930). A redução da adesão entre o líquido e o sólido aumenta o AC e reduz a histerese, já que a gota tende a rolar ou se deslocar sobre a superfície com mais facilidade.

Como dito anteriormente, no caso superhidrofóbico, a gota de água fica suspensa no topo das estruturas, devido a presença dos bolsões de ar entre o sólido e o líquido, buscando adquirir forma esférica. Para que esse fenômeno ocorra, determinada estrutura, capaz de formar uma força de capilaridade, é necessária. Atentando para a presença de água entre as estruturas da superfície, se as estruturas favorecem a formação de um menisco, ou seja, a formação da concavidade da interface líquido-gás (LG), a água, por força de capilaridade, sobe até o topo das estruturas. A criação de menisco depende das declividades locais das estruturas de superfície e das forças de coesão (KAUFMAN et al., 2017), referente à interação entre as moléculas do próprio líquido na superfície, e adesão, referente à interação das moléculas da água com os constituintes do sólido. Podemos dizer que a superhidrofobicidade pode ser alcançada através da união de duas propriedades, uma química e outra física (MCHALE; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2004). A propriedade química está relacionada com a baixa energia superficial, a superfície de materiais é caracterizada por possuir átomos com ligações incompletas, fato que proporciona instabilidade e energia em excesso. Quanto mais átomos com ligações incompletas existem na superfície, maior é a energia superficial. Por isso, muitas vezes, recobrimentos específicos

para diminuir a energia da superfície são usados. Soluções fluorinadas são amplamente utilizadas (WOODWARD et al., 2003; KHANJANI et al., 2018; MARTIN; BHUSHAN, 2017), uma vez que a alta eletronegatividade do flúor (3,98) reduz a energia superficial. Sua ligação na superfície é altamente apolar, uma vez que quando liga-se, por exemplo, ao carbono a nuvem eletrônica permanece entre os dois átomos resultando em uma ligação estável. Portanto, esse tipo de recobrimento fornece à superfície, ou intensifica, a propriedade hidrofóbica (ZHANG et al., 2015). A propriedade física se refere às declividades locais das estruturas de superfície, que podem levar à formação de meniscos na interface LG, gerando força de capilaridade entre essas estruturas. A otimização da topografia da superfície é fundamental para a superhidrofobicidade, já que estruturas muito pequenas uniformemente distribuídas na superfície criam os bolsões de ar abaixo das gotículas, diminuindo o contato direto com a superfície. Por isso, a nanociência se torna de grande relevância, podendo proporcionar a otimização da superhidrofobicidade pela adição de rugosidade através de estruturas nanométricas com declividades específicas.

Nesse trabalho a ideia principal é analisar o papel da topografia na molhabilidade. A hipótese é de que seja possível correlacionar, teórica e experimentalmente, a molhabilidade heterogênea, ou seja, quando estão presentes os bolsões de ar entre o líquido e o sólido, com a topografia das superfícies. Mais especificamente, relacionando o AC e a histerese, com a declividade local das estruturas superficiais, e, a partir disso, estabelecer um critério topográfico para a superhidrofobicidade. Para isso, foram estudados filmes finos de alumina (Al_2O_3), sintetizados a partir do processo sol-gel, depositados via recobrimento por imersão e submetidos ao desbastamento químico com diferentes tempos de exposição, que permitiram a análise de estruturas nanométricas de rugosidade graduada (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997).

2 ESTADO DA ARTE

Neste Capítulo será apresentada uma síntese de trabalhos que se destinaram a estudar a molhabilidade de superfícies, principalmente visando a obtenção da superhidrofobicidade, com ênfase no papel da topografia.

2.1 O papel da topografia na molhabilidade

No caso de construção de superfícies superhidrofóbicas, existem algumas preocupações frequentes. A obtenção das estruturas necessárias para gerar a força de capilaridade é a principal delas (QUÉRÉ, 2008; BICO; TORDEUX; QUÉRÉ, 2001; BICO; THIELE; QUÉRÉ, 2002; LAFUMA; QUÉRÉ, 2003), uma vez que não existe um critério topográfico geral para obtenção da superhidrofobicidade. Outro fator relevante é a resistência mecânica dessas estruturas (WANG et al., 2013; CHEN et al., 2022) e a durabilidade, ou seja o desgaste por ação mecânica que ocorre com o tempo e a utilização das superfícies (XUE; MA, 2013).

O foco desse estudo está relacionado com a capacidade das estruturas de superfície em promover o comportamento superhidrofóbico. No entanto, até o presente trabalho, desconhecíamos uma relação bem estabelecida entre AC e histerese com qualquer parâmetro topográfico relacionado à superfície, o que tornava impossível a previsão da molhabilidade dinâmica e estática a partir da topografia. Em relação à HAC, os modelos propostos possuem geometria definida, como formas senoidais (DETTRE; JR, 1965), pouco viáveis para a realidade da microestruturação atual (LI; AMIRFAZLI, 2005). Além disso, poucos trataram da influência destas topografias na transição para a superhidrofobicidade (MCHALE; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2004).

A ligação entre a topografia da superfície e a molhabilidade foi observada desde os primeiros trabalhos (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997) e está presente nos modelos de molhabilidade dos autores pioneiros (WENZEL, 1936; CASSIE; BAXTER, 1944; CASSIE, 1948) que relacionam o AC com a área da interface LS e com a área de interface LG. Esses modelos foram teoricamente obtidos ao longo dos anos através de três formas distintas, principalmente, através da minimização de energia, inclusive com a utilização de cálculo variacional e através do equilíbrio de forças na linha tripla (BICO; THIELE; QUÉRÉ, 2002; PATANKAR, 2003; WHYMAN; BORMASHENKO; STEIN, 2008; YOUNG; BORUVKA-NEUMANN, 2009), linha que divide as fases sólida, líquida e gasosa, representada na Figura 3.

Segundo esses autores pioneiros o AC estaria relacionado então com as interfaces

abaixo da gota. Entretanto, alguns autores demonstraram que são as áreas diferenciais abaixo da linha tripla que influenciam no AC e não as áreas totais de interfaces, que estão relacionadas ao AC (GAO; MCCARTHY, 2007; MCHALE, 2007; BORMASHENKO, 2008; CHOI et al., 2009; XU, 2016). A representação adequada do AC pode ser dada pelas equações de Wenzel e Cassie-Baxter quando a superfície possui rugosidade uniforme (NOSONOVSKY, 2007), considerando, nesse caso, que a área diferencial representa a área total.

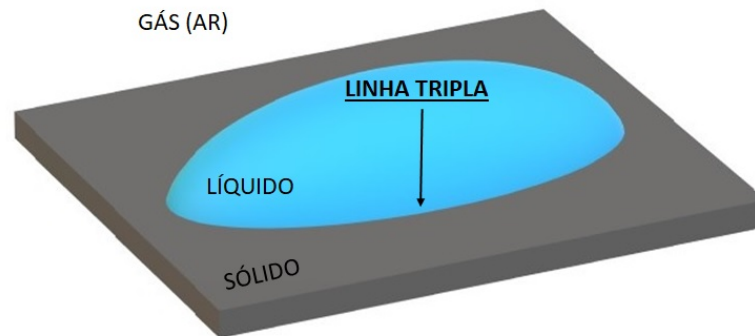


Figura 3 – Representação da linha tripla, linha que fica em contato com as interfaces sólido, líquido e gás.

Fonte: Construída pelo autor

Este é o caso da maioria das superfícies gaussianas isotrópicas, superfícies de interesse nesse trabalho. As superfícies gaussianas, são aquelas formadas por uma distribuição de alturas gaussianas e o termo isotrópica, refere-se à isotropia da função de autocorrelação, que implica, necessariamente, na sua uniformidade. Somente superfícies uniformes podem ser isotrópicas (LONGUET-HIGGINS, 1957). Se uma superfície gaussiana isotrópica rugosa possui amostragem suficiente das estruturas de superfície na área diferencial da linha tripla, as equações de Wenzel e Cassie-Baxter podem avaliar de forma correta a molhabilidade da superfície.

A topografia de superfície, originada a partir da construção por processos de deposição e desbastamento, geralmente são superfícies gaussianas isotrópicas (DMITRUK; BARLAS; BASIUK, 1993). Durante o processo de deposição, uma partícula, a ser depositada, viaja se deslocando aleatoriamente para algum ponto do substrato onde é adsorvida, de modo que esta é descorrelacionada de outra partícula depositada em outra posição do substrato. A distribuição de alturas deve ser gaussiana, de acordo com o teorema do limite central. Como uma partícula pode adsorver em uma posição qualquer do substrato, geralmente essa distribuição é isotrópica e gaussiana.

No desbastamento, uma partícula da superfície é removida aleatoriamente e não está correlacionada com a remoção das outras partículas, formando novamente uma distribuição gaussiana de alturas. Então, as superfícies gaussianas isotrópicas são resultados naturais

obtidas por processos de deposição e desbastamento (KERN; DECKERT, 1978) e suas molhabilidades são relevantes e representam o estudo de um caso abrangente.

Além disso, considerando as superfícies gaussianas, algumas descrições da contribuição da topografia na molhabilidade foram realizadas (BRICMONT; MELLOUKI; FRÖHLICH, 1986; PALASANTZAS, 1995; JARDIM et al., 2016) e a ligação teórica entre as áreas superficiais e a declividade das estruturas da superfície foi obtida (JARDIM et al., 2016) e comprovada experimentalmente (SCHIAVON et al., 2022). Portanto, para este caso específico, o AC pode ser determinado a partir da declividade local através da equação de Wenzel.

Kaufman e colaboradores também relacionam a inclinação local da superfície com o fato dessa porção de área estar molhada ou não (KAUFMAN et al., 2017), correspondendo com o modelo que será apresentado nesse trabalho, onde a declividade das estruturas superficiais aparece como o fator topográfico relevante para o molhamento. Tecnicamente não há outro fenômeno físico, além da capilaridade, responsável por formar os bolsões de ar entre as estruturas da superfície e somente as declividades locais são capazes de gerar essa força de capilaridade. Então, a declividade está associada tanto com a área molhada quanto com a área seca, onde estão presentes os bolsões de ar. Portanto, é a declividade que deve aparecer como fator topográfico relevante para a molhabilidade.

Os mesmos autores que apontaram a inadequação dos modelos gaussianos para a molhabilidade (DUFOUR; SEMPREBON; HERMINGHAUS, 2016), devido à considerável mudança na molhabilidade para um pequeno desvio na distribuição gaussiana de alturas, corroboram a relação entre molhabilidade e declividade. O desvio na distribuição de alturas, na publicação citada, foi realizado alterando a distribuição de declividades da superfície. Sendo assim, novamente a molhabilidade da superfície deve estar intimamente relacionada com a declividade.

2.2 Obtenção de superfícies superhidrofóbicas

A produção de superfícies superhidrofóbicas, geralmente, envolve processos complexos e caros de estruturação (ROACH; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2008). Um exemplo é a técnica de fotolitografia para a construção de estruturas, que contempla processos de deposição, modificação e desbastamento. Essa técnica se baseia em remover parte do material da superfície através da incidência de luz e posterior desbastamento. Utiliza-se uma máscara com determinado padrão, em que algumas regiões permitem a passagem de luz e outras não. Essa máscara é colocada sobre a superfície e a radiação é incidida modificando a superfície e possibilitando que ela seja posteriormente desbastada. A superfície então adquire o padrão topográfico da máscara. É comum utilizar estruturas circulares e em forma de pilares, com altura e espaçamento controlados (KOTHARY et al., 2017).

Outro processo de estruturação de superfícies é a deposição física à vapor (MICHELS et al., 2016), que engloba uma variedade de métodos de depositar filmes finos pela condensação de uma forma vaporizada do material sobre várias superfícies. Para essa técnica é necessária uma câmara de vácuo. O material a ser depositado e o substrato são posicionados dentro da câmara. O processo ocorre, na maioria das vezes, em alta temperatura quando o material é vaporizado e acelerado em direção ao substrato, onde é condensado. Na superfície ocorre adsorção de átomos e moléculas, formando determinada topografia. Também é possível a utilização de máscaras. Câmaras com alto vácuo também podem ser utilizadas para a texturização de superfícies via desbastamento físico, como no caso da pulverização catódica (MATTOX, 2010).

Contudo, o desbastamento químico ou úmido se mostra uma técnica mais acessível, uma vez que é necessária apenas uma solução que seja capaz de remover parte do material da superfície. Ácidos e bases são muito utilizados, mas isso depende do material que se deseja desbastar (ÇAKIR, 2008; HUANG; SARKAR; CHEN, 2015). O processo se baseia em inserir o substrato ou filme na solução abrasiva, a quantidade de material removido pode ser controlada através da temperatura e tempo de exposição (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997).

No estudo da molhabilidade de superfícies, o caráter topográfico possui uma influência relevante, visto que, não é possível estimar o AC sem levar em consideração a topografia da superfície (CASSIE, 1948), (WENZEL, 1949). Portanto, correlacionar a topografia da superfície com a molhabilidade e, mais especificamente, com a superhidrofobicidade, buscando um critério topográfico para o alto AC e a baixa histerese, pode lançar luz sobre o papel do caráter físico na molhabilidade, proporcionando o desenvolvimento de novas modelagens e processos de fabricação, dessa forma, otimizando os processos já existentes.

2.3 Histerese do ângulo de contato

A histerese do ângulo de contato (HAC) é um conceito importante para a molhabilidade de superfícies, por isso tem um papel crucial em diversos processos industriais (CHATTERJEE; SINGH; BHATTACHARJEE, 2019; GIACOMELLO; SCHIMMELE; DIETRICH, 2016). Ela é uma medida da aderência da gota sobre a superfície, ou seja, da resistência da superfície ao movimento da gota. A HAC é considerada alta quando uma gota de água tende a aderir e baixa quando a gota escorrega facilmente para fora de determinada superfície (CHOI et al., 2009; ERAL; OH et al., 2013).

Conforme foi exemplificado, uma maneira simples de observá-la é quando em dias chuvosos ficam gotas de água nas janelas. A força da gravidade puxa a gota para baixo, enquanto a HAC faz com que ela fique no lugar (ERAL; OH et al., 2013). Com isso, a gota fica assimétrica, mais espessa na parte de baixo, com alto AC, e fina na parte de cima,

com baixo AC (HE; LEE; PATANKAR, 2004), conforme mostra a Figura 4. A diferença entre esses ângulos, máximo e mínimo, um instante antes da gota rolar ou deslizar (GAO; MCCARTHY, 2006), a medida que a superfície que comporta a gota é inclinada, é a medida da histerese (ERAL; OH et al., 2013). Portanto, o ângulo de baixo, que fica na frente da gota chamaremos de AC de avanço θ_A e o ângulo de cima será o ângulo de recuo ou recuo θ_R , logo a histerese será calculada usando $H = \theta_A - \theta_R$. Serão apresentados aqui três métodos de medição da HAC, que são comumente utilizados na literatura. Neste trabalho foi utilizado o método da gota séssil, também conhecido por método de variação do volume.



Figura 4 – Foto de gotas de chuva na janela e representação dos ângulos de avanço (θ_A) e recuo (θ_R) de uma gota instantes antes do movimento.

Fonte: Construída pelo autor

- **Método da gota séssil - Variação do volume:** Neste método uma pequena gota de água é depositada sobre a superfície que se deseja medir a histerese. Enquanto a câmera grava, uma seringa infla a gota com mais líquido, lentamente, a medida que o volume aumenta, o AC aparente aumenta até atingir seu valor máximo estático. A linha tripla se desloca e então é possível medir o AC. Quando a seringa desinfla a gota, retirando líquido, o ângulo de recuo é medido durante a variação da linha tripla. A histerese é calculada através da diferença entre o ângulo de avanço e recuo para cada volume da gota (ERAL; OH et al., 2013). Essa técnica está representada na Figura 5.

- **Placa inclinada:** Aqui uma pequena gota de água é depositada sobre a superfície que se deseja medir a histerese. Então essa superfície é inclinada lentamente, conforme foi mostrado no Capítulo 1, Figura 2. Enquanto uma câmera grava a deformação da gota até que ela comece se mover e escorregue para fora. Analisando a gravação é possível definir os ângulos de avanço e recuo um instante antes do movimento e assim calcular o valor da histerese (GAO; MCCARTHY, 2006).

- **Método Wilhelmy:** Nesse caso, a superfície é mergulhada no líquido e retirada para fora, os ângulos de avanço e recuo são medidos, respectivamente (ERAL; OH et al., 2013). Quando o sólido é mergulhado, por exemplo, para medida do ângulo de avanço, o

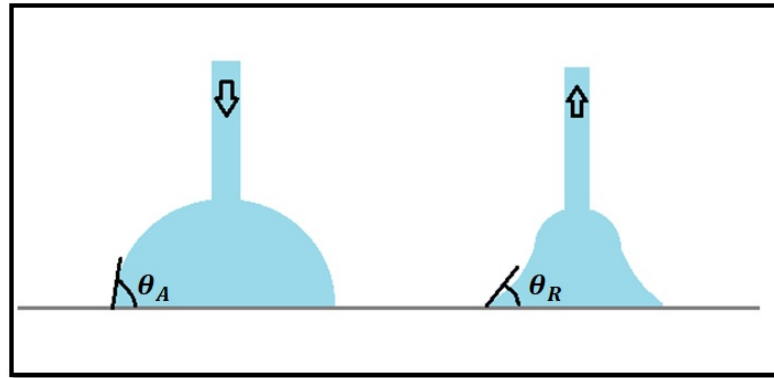


Figura 5 – Representação da técnica de variação do volume e medição dos ângulos de avanço (θ_A) e recuo (θ_R).

Fonte: Construída pelo autor

líquido sobe no caso de superfície hidrofílica e desce para superfícies hidrofóbicas, criando uma menisco ao longo da vertical do sólido. A força de capilaridade é medida através do empuxo, permitindo obter os ângulos de contato. Nesse tipo de medida os dois lados da amostra devem estar igualmente tratados, uma vez que o menisco se forma nas duas superfícies.

Cada um desses métodos tem suas vantagens e desvantagens. A técnica de Wilhelmy se mostra mais criteriosa em relação às outras duas, porém, requer apenas uma medida, enquanto as outras necessitam medidas em diferentes posições das superfícies a fim de se obter uma média dos ângulos. Krasovitski e colaboradores (KRASOVITSKI; MARMUR, 2005) mostram que a gota pode deslizar antes de atingir seus verdadeiros AC de avanço e recuo, fato que pode ocasionar erros na medida de histerese. Pierce e colaboradores (PIERCE; CARMONA; AMIRFAZLI, 2008) indicam que a forma da gota pode ter influência no ângulo mínimo resultante para o deslizamento. Além disso, vibrações da superfície podem reduzir ou aumentar o AC medido (MAKKONEN, 2017).

A primeira observação relacionada à diferença entre os AC de avanço e recuo, para o caso de superfícies rugosas ocorreu em 1948, onde foi sugerido que o ângulo de avanço é o mais alto ângulo de contato aparente, formado pela geometria da rugosidade superficial. Da mesma forma, o ângulo de recuo foi definido como o ângulo de contato aparente mais baixo possível (SHUTTLEWORTH; BAILEY, 1948). A atenção sobre a HAC aumentou após 1950 (ERAL; OH et al., 2013). O sistema de equilíbrio para gotas movendo-se com velocidade constante em superfícies com diferentes rugosidades e inclinadas foi mostrado por Bikerman, além disso, indicou que o “movimento de frente” da gota é muito diferente em uma superfície ondulada, dependendo se o movimento é paralelo ou perpendicular aos sulcos ali presentes (BIKERMAN, 1950). Uma modificação termodinâmica das equações de Wenzel e Young é descrita por Good, considerando a energia livre de superfície, onde as tensões superficiais são descritas por vetores, a teoria é também apresentada para HAC,

onde é considerado um AC fora do equilíbrio para o caso de superfícies quimicamente homogêneas (GOOD, 1952). Um modelo para descrever a retenção de gotas em planos inclinados foi descrito por Furmidge (FURMIDGE, 1962), uma discussão teórica sobre essa retenção das gotas em superfícies sólidas foi continuada por Dussan (DUSSAN et al., 1985; DUSSAN, 1987).

Para o caso de superfícies rugosas, Bornemisza indica que a gota deve ter uma “energia contorcional” para que a frente da gota se mova, “serpenteando” vales e picos da superfície, de uma configuração preferida da linha tripla para outra. Conforme a rugosidade da superfície reduz, menor é a “contorção” da interface líquido-ar necessária para a frente de onda avançar ou recuar, conseqüentemente, menor é a HAC (BORNEMISZA, 1964). Com a intenção de auxiliar no projeto de microestruturas superficiais, para obtenção da superhidrofobicidade Johnson propõe uma abordagem termodinâmica, para o caso de estruturas de pilares, baseada na minimização da energia, onde elabora um sistema de condições de contorno para encontrar os estados metaestáveis do sistema (JR; DETTRE, 1964). Já Detree (1965) realiza uma abordagem mais abrangente, analisa a diferença entre os AC de avanço e recuo para superfícies quimicamente heterogêneas, com regiões de diferentes molhabilidades e indica que a composição da superfície influencia significativamente no AC de recuo. Além disso, analisa superfícies rugosas, de 25 μm até 75 μm , e afirma que os valores das barreiras de energia controlam a HAC, que são proporcionais aos tamanhos das estruturas e da tensão superficial da gota (DETTRE; JR, 1965). Em 1969 foi proposto um modelo considerando o movimento das moléculas que estão próximas à linha tripla, conhecido como modelo molecular cinético (BLAKE; HAYNES, 1969). Voinov (VOINOV, 1976) e Cox (COX, 1986) relataram um grande aumento para a HAC como consequência do movimento da linha tripla.

Em um artigo buscando explicação sobre a HAC, Gao define a HAC como uma energia de ativação por mudanças da área interfacial, mais especificamente, diz que a HAC é uma correção da energia de ativação necessária para o movimento da gota de um estado metaestável para outro. Essa energia pode ser descrita em termos das mudanças na área interfacial (GAO; MCCARTHY, 2006). Já McHale (MCHALE; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2004) afirma que existem duas linhas de pensamento na literatura, a primeira é de que a HAC varia com a área superficial sólida da superfície (de acordo com (GAO; MCCARTHY, 2006)), a outra é que a HAC depende do perímetro da área de contato, ideia que critica o modelo de Cassie, que leva em consideração as frações de áreas superficiais. Análises de amostras montadas por litografia, com diferentes perímetros de área apresentaram mesma HAC, entretanto, quando as estruturas foram modificadas, envolvendo cantos e bordas, ao invés de pilares, uma dependência do perímetro foi notada (ÖNER; MCCARTHY, 2000; MCHALE; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2004).

Padday indica que a HAC é, de fato, semelhante à outros tipos de histerese da

natureza, ou seja, requer um grande número de estados metaestáveis que são acessíveis ao sistema. A rugosidade superficial ou a química heterogênea da superfície são responsáveis por criar esses estados metaestáveis. Cada estado metaestável está relacionado com um ângulo de contato. Os conjuntos de estados metaestáveis proporcionam a HAC, onde todos os AC ficam entre um valor máximo e outro mínimo. O valor máximo é o AC de avanço e o mínimo o AC de recuo e esses valores dependem da velocidade da linha tripla (PADDAY, 1969). No decorrer dos anos, alguns trabalhos indicaram essa dependência dos AC de avanço e recuo com a velocidade da linha tripla, que está relacionada com a heterogeneidade química ou topográfica da superfície. Esses estudos apontaram que esse efeito está associado com a incapacidade das moléculas do líquido para se orientar na interface, conforme a mudança no movimento da linha tripla (ELLIOTT; RIDDIFORD, 1962; HANSEN; MIOTTO, 1957; PHILLIPS; RIDDIFORD, 1972). Entretanto, Johnson afirma que vibrações aleatórias tendem a reduzir os ângulos de avanço e aumentar os ângulos de recuo, mas o efeito da velocidade da linha tripla é muito pequeno para o caso superfícies fluorinadas. Além disso, a partir dos dados experimentais obtidos no seu estudo, afirma que os valores dos AC de avanço e recuo não são uma função da velocidade da linha tripla devido à reorientação das moléculas de água. No entanto, indica que o efeito da velocidade da linha tripla nos valores de AC de avanço e recuo é nulo para o caso de superfícies homogêneas, porém significativo para superfícies heterogêneas (JR; DETTRE; BRANDRETH, 1977).

Marmur salienta que a maioria dos estudos sobre HAC não leva em consideração efeitos externos, como por exemplo, o volume da gota. Quando a histerese do ângulo de contato é medida, e o volume da gota vai sendo lentamente modificado, o sistema se ajusta a uma nova restrição a cada passo. O AC estático (na condição de equilíbrio) não depende do volume da gota, todavia, isso não significa que as barreiras de energia também são independentes do tamanho da gota. Além disso, indica que quanto maior a gota, mais estados metaestáveis para o mesmo AC estático estão associados à mesma barreira energética, portanto, se as localizações dos estados metaestáveis são independentes do volume da gota o sistema não é histerético (MARMUR, 1994). A redução da HAC com o aumento do volume e da tensão superficial da gota é relatado por Whyman (WHYMAN; BORMASHENKO; STEIN, 2008).

Ao longo dos anos, muitos estudos teóricos e experimentais, sobre a HAC têm sido realizados. Para o caso de uma superfície com um defeito específico, os AC de avanço e recuo foram descritos através da distribuição de resistência do defeito. Esse modelo pode ser usado para o estudo de contaminação controlada de superfícies (JOANNY; GENNES, 1984). Yang afirma que a molhabilidade e a adesão devem ser tratados como processos inerentemente irreversíveis, uma vez que no processo de formação de uma interface átomos e moléculas entram em contato abruptamente, diminuindo a energia potencial, que é parcialmente dissipada na forma de calor. Portanto a segunda lei da termodinâmica é

sempre satisfeita, assim o ângulo de equilíbrio só pode ser determinado usando a lei da conservação de energia. Com isso, o AC de avanço será sempre maior que o de recuo, independente da heterogeneidade da superfície (YANG, 1995). O efeito da rugosidade na HAC foi descrita por Wang (2004) através de uma tensão de histerese ou tensão interfacial. Para a superfície lisa, mostrou que os AC de avanço e recuo são os mesmos e não existe HAC. Com o aumento da rugosidade o AC de avanço aumenta e o AC de recuo diminui, tornando a histerese diferente de zero (WANG et al., 2004). Nesse caso, quando o AC estático é maior que o AC avanço ou menor que o de recuo, o sistema não está em equilíbrio. Já quando ele varia entre os valores de avanço e recuo, a energia livre é constante, existindo HAC (WANG et al., 2004). Long também faz uma análise termodinâmica usando o princípio de minimização da energia e o conceito de frente da gota, esse é o primeiro estudo que apresenta modelagem termodinâmica de ângulos de contato em superfícies rugosas e quimicamente heterogêneas. Para o caso de superfícies com predominância de rugosidade, a HAC é independente do AC intrínseco da superfície, mas determinada pelos ângulos máximos e mínimos de inclinação da superfície. Para superfícies dominadas por heterogeneidade, a HAC depende do fator de rugosidade e dos ângulos de contato intrínsecos, máximo e mínimo. Já para superfícies heterogêneas e rugosas, tanto a topografia da superfície quanto a heterogeneidade contribuem (LONG et al., 2005).

De modo geral, os estudos mostram que as causas da histerese podem se encaixar em duas classes: Química e Física (SHANAHAN, 1995), (CHATAIN; JONGHE, 1996; EXTRAND; KUMAGAI, 1997; GIACOMELLO; SCHIMMELE; DIETRICH, 2016), ou seja, propriedades topográficas e composição química da superfície. Além disso, já é sabido que modificações químicas superficiais apresentam limitações para a promoção da superhidrofobicidade de superfícies sólidas lisas, apresentando AC máximo de 130° (NAKAJIMA; HASHIMOTO; WATANABE, 2001). Por essa razão diversas investigações sobre a topografia das superfícies têm sido realizadas, mostrando que a histerese é causada pela rugosidade (SHANAHAN, 1995). Algumas suposições, sobre o formato das estruturas, foram realizadas. Foi sugerido experimentalmente que a forma de agulha (pilar alto) pode ser uma superfície ideal para superhidrofobicidade, em contrapartida, a altura do pilar mais alto não necessariamente garante o melhor desempenho superhidrofóbico (JR; DETTRE, 1964). Chang e colaboradores mostraram que a histerese tem maior dependência com a largura das lacunas entre as estruturas da superfície do que com a profundidade (CHANG; SHENG; TSAO, 2016). Para esses estudos é necessária a texturização das superfícies, a litografia é uma técnica amplamente utilizada, esse processo permite formar estruturas de diferentes formas. He e colaboradores (HE; LEE; PATANKAR, 2004) mostraram o aumento da histerese com o aumento da rugosidade em superfície composta por pilares cilíndricos, Makkonen e colaboradores (MAKKONEN, 2017) usaram a litografia para formar estruturas em forma de quadrados e mostraram que a histerese é menor no estado

de molhabilidade de Cassie quando comparado ao de Wenzel.

Basicamente, entendemos que quando calculamos a energia livre de Gibbs para molhagem homogênea e heterogênea, surgem dois tipos de estados de equilíbrio (JR; DETTRE, 1964): um desses estados corresponde ao mínimo global, associado a formação da capa esférica superior da gota, correspondendo à interface LG e à interface LS, dependendo de uma declividade média; o outro estado de equilíbrio corresponde à mínimos locais metaestáveis, associados à declividade local de cada estrutura da superfície. Associando com nosso modelo, regiões de mínimos locais correspondem à regiões de adesão do fluido sobre a estrutura e os máximos locais correspondem à regiões de não adesão. Novamente, a capilaridade aparece como a causa da existência destes estados metaestáveis e, diretamente, podemos associá-los à declividade. Existem tantos estados metaestáveis quanto estruturas presentes na área diferencial da linha tripla. Os ângulos de avanço e recuo correspondem, respectivamente, ao valor mais alto e baixo de ângulo em um estado metaestável, quando consideramos a energia livre em função do ângulo (CHOI et al., 2009). Quanto maior a altura (e declividade) das estruturas, maior será o obstáculo energético para passar de um estado de equilíbrio para outro e maior será, também, a histerese. Ao reduzirmos a altura das superfícies reduzimos também a histerese e, por esta razão, há redução da histerese quando a água está suspensa sobre as estruturas no estado de molhabilidade de Cassie.

Tendências de mudanças dos estados de molhabilidade com a variação da rugosidade são observadas e podem fornecer importantes informações para a produção de superfícies com características específicas, especialmente quando não se deseja mudar suas propriedades químicas (WANG et al., 2020). O modelo de Cassie e Baxter, tem sido criticado, pois prevê apenas o AC e não leva em consideração a HAC. Além disso, o modelo, isoladamente, não possibilita a obtenção do AC a partir da topografia. Estudos experimentais e também envolvendo simulação numérica tentam modificar esse modelo a fim de introduzir um parâmetro referente à rugosidade, capaz de prever os ângulos de avanço e recuo (CHOI et al., 2009; ERAL; OH et al., 2013), uma vez que modelos que correlacionam as barreiras de energia do AC histerético para superfícies rugosas ainda não estão bem estabelecidos (HE; LEE; PATANKAR, 2004). Portanto, entender a relação entre topografia de superfície e a HAC se torna de suma importância para a compreensão desse fenômeno, bem como para o projeto e construção de superfícies superhidrofóbicas, uma vez que esse fenômeno têm relação direta com a indústria têxtil, na produção de tecidos impermeáveis (HUANG et al., 2006; WEI et al., 2007), na indústria de revestimentos na produção de tintas, na indústria automobilística (ESCOBAR et al., 2013) e também na medicina com produção de materiais para regeneração óssea (GOMES, 2019).

3 EMBASAMENTO TEÓRICO

Nesse capítulo apresentaremos os fundamentos teóricos relacionados com a molhabilidade de superfícies sólidas. Quando nos referimos à superfícies, estamos falando daquilo que está exposto ao ar, ou vácuo. Será definido o ângulo de Young, realizada a apresentação dos modelos de Wenzel e Cassie, que associam a molhabilidade com as áreas das interfaces. Quando nos referimos à interfaces, estamos falando do contato direto entre duas ou mais fases. Entre duas superfícies em contato existe uma região chamada de interface. Além disso, nosso modelo teórico que associa o AC com a declividade r.m.s, tanto no modelo de Wenzel como no modelo de Cassie através das áreas das interfaces, também será apresentado. Isso permitirá associar o AC e HAC, que são quantidades mensuráveis com a declividade r.m.s., que também pode ser quantificada.

3.1 Energia de Superfície e Equações dos Estados de Molhabilidade

A molhabilidade de uma superfície pode ser quantificada a partir da medida do AC, representado por θ na Figura 6a. O AC é definido como o ângulo entre as interfaces LS e LG, tomando como vértice a linha tripla, que representa a interseção das três fases. Quando uma gota de água é depositada em uma superfície homogênea ocorre um período transiente até que o sistema entre em equilíbrio, nesse momento é possível medir o AC.

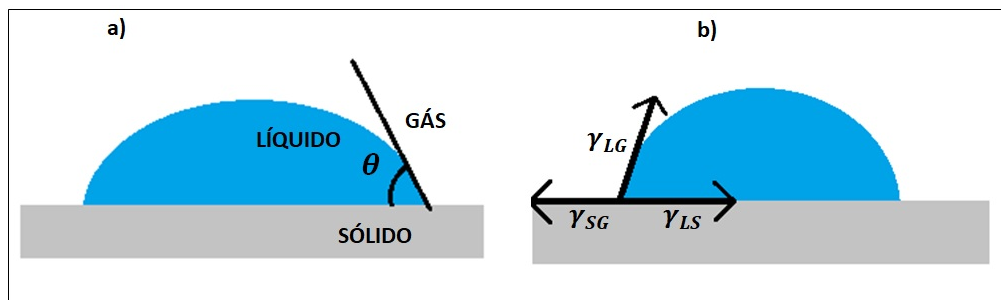


Figura 6 – a) Representação do Ângulo de contato θ . b) Representação das interfaces superficiais.

Fonte: Construída pelo autor

Nesse processo de molhagem três fronteiras interfaciais estão envolvidas, são elas: líquido-sólido (LS), sólido-gás (SG) e líquido-gás (LG). Essas interfaces estão representadas na Figura 6b). Cada uma delas está relacionada com um valor de tensão superficial: γ_{LS} , γ_{SG} e γ_{LG} , que estão correlacionadas entre si para sistemas em equilíbrio.

Em relação às tensões superficiais, são elas que conferem à superfície um comportamento similar ao de uma membrana elástica. A razão vem do fato de que as moléculas de água interagem mais com suas vizinhas do que com o ar, na interface. As moléculas no interior de um líquido são atraídas entre si em todas as direções, porém na superfície, a interação maior se dá somente com as moléculas do líquido, ficando uma região descoberta, na interface com o ar. Logo, existe um desbalanço entre forças intermoleculares na região superficial, fazendo com que as moléculas sejam atraídas para o interior do líquido, como demonstrado pelas setas na Figura 7. Isso faz com que ocorra uma contração dessa superfície e a interface se comporte como uma película elástica.

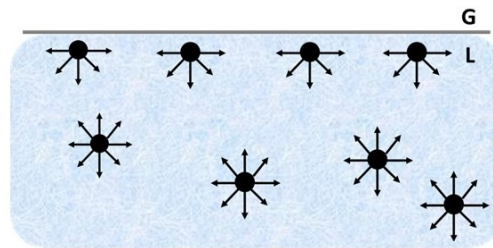


Figura 7 – Representação da diferença de atração entre moléculas na superfície e no interior do líquido, fato que gera uma tensão superficial. As setas representam as forças intermoleculares.

Fonte: Construída pelo autor

A coesão é a interação entre moléculas semelhantes, no caso de moléculas de água é formada pelas ligações de hidrogênio, é a responsável por manter as moléculas do líquido unidas. No caso da adesão, existem forças intermoleculares entre moléculas diferentes, que estão associadas à afinidade físico-química entre as moléculas do sólido e do líquido.

No interior do líquido, as forças de coesão buscam estabilizar o sistema, reduzindo a energia potencial de cada molécula, o que se dá através da interação em todas as direções, o que leva ao equilíbrio. No caso das moléculas da superfície, por não possuir o mesmo número de moléculas vizinhas, apresentam maior energia potencial que as moléculas no interior do líquido. Em outras palavras, se encontram fora de equilíbrio, ou no máximo, em um equilíbrio instável. Portanto, para aumentar a superfície de um líquido, devem-se transferir moléculas de seu interior para a interface, e isso requer certa energia, dada pela diferença de energia potencial entre as duas regiões, indo de uma energia potencial menor (mais estável) para uma energia potencial maior (menos estável), sendo necessário realização trabalho (W). O trabalho realizado para aumentar uma unidade de área superficial (A) da interface é conhecido como tensão superficial $\gamma = W/A$ (GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2013).

Podemos representar a energia interna U do sistema a partir da equação 3.1, onde no primeiro termo T é a temperatura e S a entropia do sistema, no segundo termo, P

representa a pressão exercida pela vizinhança e V o volume da gota, no terceiro termo, aparece a multiplicação entre o potencial químico q e o número de moles N . O último termo representa o trabalho necessário para a formação da superfície, descrito pela multiplicação entre a tensão superficial γ e a área superficial A , que por hora estamos representando de forma genérica sem identificar cada interface, de modo que a expressão correta é a generalização da Equação 3.1 para cada uma das fases e interfaces.

$$U = TS - PV + qN + \gamma A. \quad (3.1)$$

Para essa descrição termodinâmica é interessante escrever a energia do sistema a partir da energia livre de Gibbs G , que é a energia disponível para realização de trabalho útil, calculada a partir da diferença entre a energia que é associada ao sistema (entalpia H) e a parcela que não está disponível para realização de trabalho (entropia):

$$G = H - TS = U + PV - TS. \quad (3.2)$$

Logo, relacionando 3.1 e 3.2 podemos obter a variação infinitesimal da energia em um processo termodinâmico:

$$dG = qdN + \gamma dA. \quad (3.3)$$

Descrevendo a variação da energia de um processo termodinâmico com número de moles contante:

$$dG = \gamma dA. \quad (3.4)$$

Agora, evidenciando cada tensão superficial relacionada ao sistema da gota depositada em uma superfície sólida:

$$dG = \gamma_{SG}dA_{SG} + \gamma_{LS}dA_{LS} + \gamma_{LG}dA_{LG}. \quad (3.5)$$

No processo de movimento da gota sobre a superfície sólida, para alcançar o equilíbrio, conforme a área LS aumenta, a interface SG diminui $dA_{LS} = -dA_{SG} = dA$, o contrário também é válido. Além disso, analisando esse processo na Figura 8, com o triângulo retângulo formado, podemos descrever a variação da área LG como $dA_{LG} = dA \cos\theta$. Assim, podemos descrever a variação da energia:

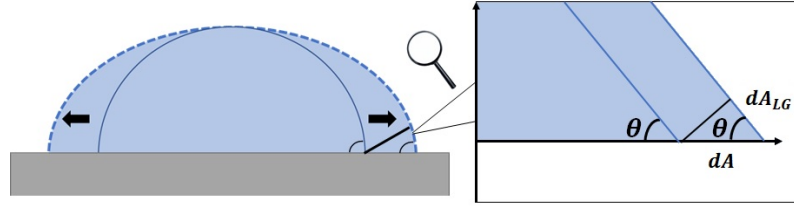


Figura 8 – Representação do avanço da gota depositada em uma superfície sólida até atingir o equilíbrio. A partir de uma ampliação é mostrado um corte transversal evidenciando a variação da área da gota e de suas respectivas interfaces.

Fonte: Construída pelo autor.

$$dG = -\gamma_{SG}dA + \gamma_{LS}dA + \gamma_{LG}\cos\theta dA. \quad (3.6)$$

Evidenciando dA :

$$dG = (-\gamma_{SG} + \gamma_{LS} + \gamma_{LG}\cos\theta)dA. \quad (3.7)$$

Quando o sistema termodinâmico entra em equilíbrio, não temos variação da energia livre de Gibbs, então fazendo a minimização da energia ($dG = 0$), temos:

$$(-\gamma_{SG} + \gamma_{LS} + \gamma_{LG}\cos\theta_y)dA = 0. \quad (3.8)$$

Nessa condição é possível definir o cosseno do ângulo de contato de Young θ_y :

$$\cos\theta_y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}}. \quad (3.9)$$

Portanto, quando uma gota está sobre uma superfície ela pode se espalhar ou se manter coesa, dependendo se a energia livre superficial é maior ou menor que a energia de formação da interface LG. A Equação 3.9 para o cosseno do ângulo de contato é válida para superfícies perfeitamente lisas (ADAMSON; GAST et al., 1967). Porém, para superfícies rugosas, que é o caso das superfícies encontradas na natureza e também das nossas superfícies de interesse, outro modelo que considere a topografia da superfície é necessário. A relação entre topografia e molhabilidade tem sido notada e relatada por autores que relacionam o AC com área ou fração de área interfacial (CASSIE, 1948; WENZEL, 1936; CASSIE; BAXTER, 1944). Logo, sempre existirão estruturas superficiais que levarão a uma determinada rugosidade e área superficial.

Para descrever a molhabilidade de uma superfície real, existem dois estados de molhabilidade possíveis, de Wenzel, no qual a gota de água preenche as estruturas superficiais, e de Cassie, onde a gota de água fica suspensa nos topos destas estruturas.

3.1.1 Estado de Molhabilidade de Wenzel

A molhabilidade de sólidos tem extrema dependência na topografia da superfície. Wenzel exprime essa dependência através da área da superficial (WENZEL, 1936). Esse método permite quantificar o AC para superfícies rugosas, nas quais a molhabilidade é homogênea, ou seja, a água preenche todas as lacunas da superfície, como mostra a Figura 9. A molhabilidade homogênea é o que define o estado de Wenzel.

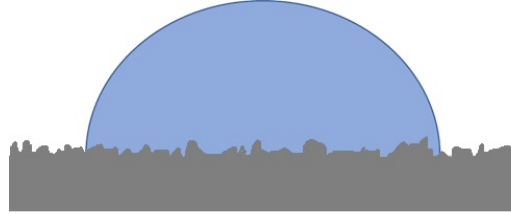


Figura 9 – Representação do estado de molhabilidade de Wenzel, no qual a gota de água molha a superfície rugosa de forma homogênea.

Fonte: Construída pelo autor.

Analisando a dinâmica das interfaces no caso da superfície rugosa (a distinção do caso liso será representada pela letra w), para o caso da interface LG a dinâmica é a mesma da superfície lisa, pois tanto no caso rugoso como no liso essa interface varia da mesma forma, então $dA_{LG_w} = dA_{LG}$. Nesse processo de molhagem, a área da interface LS aumenta na mesma proporção que a área da interface SG diminui, $-dA_{SG_w} = dA_{LS_w}$. Então, a variação da energia livre de Gibbs é dada por:

$$dG = \gamma_{SG}dA_{SG_w} + \gamma_{LS}dA_{LS_w} + \gamma_{LG}dA_{LG_w}. \quad (3.10)$$

Usando as relações entre áreas desse processo de molhagem podemos escrever a equação como:

$$dG = (-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})dA_{LS_w} + \gamma_{LG}dA_{LG}. \quad (3.11)$$

A proposta de Wenzel para a representação da molhabilidade de superfícies rugosas é inserir um fator topográfico para representar a área rugosa da superfície, conhecido PRW r_w , dado pela razão entre a área rugosa A_r e sua projeção horizontal plana A .

$$\frac{dA_{LS_w}}{dA_{LS}} = \frac{A_r}{A} = r_w. \quad (3.12)$$

Podemos então escrever a equação 3.11 como:

$$dG = (-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})r_w dA_{LS} + \gamma_{LG}dA_{LG}. \quad (3.13)$$

Usando novamente as relações $dA_{LS} = -dA_{SG} = dA$ e $dA_{LG} = dA \cos\theta$, na condição de equilíbrio, fazendo a minimização da energia, definimos o ângulo de contato no estado de molhabilidade de Wenzel θ_w :

$$((-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})r_w + \gamma_{LG} \cos\theta_w)dA = 0. \quad (3.14)$$

$$(-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})r_w + \gamma_{LG} \cos\theta_w = 0. \quad (3.15)$$

$$\cos\theta_w = r_w \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}}. \quad (3.16)$$

Como a área rugosa de uma superfície é sempre maior ou igual que sua projeção horizontal $r_w \geq 1$. No caso limite de uma superfície extremamente lisa $A_r = A$ e $r_w = 1$, voltando para o caso da Equação 3.9, podemos relacionar essa equação com o ângulo de contato de Young:

$$\cos\theta_w = r_w \cos\theta_y. \quad (3.17)$$

Na equação acima, o $\cos\theta_y$ está relacionado com as tensões superficiais e, portanto, com a composição química da superfície, enquanto o r_w está relacionado com a topografia superficial. Essa equação representa o modelo de Wenzel, ela mostra o efeito da rugosidade na superfície: no caso de superfícies hidrofílicas a rugosidade aumenta a hidrofília e aumenta a hidrofobia no caso de superfícies hidrofóbicas.

3.1.2 Estado de Molhabilidade de Cassie

Para o caso do estado de molhabilidade de Cassie, leva-se em conta a presença de bolsões de ar que ficam aprisionados entre as estruturas da superfície, formando uma interface heterogênea - caracterizada pela presença de duas interfaces, LS e LG -, Cassie e Baxter propuseram um modelo que leva em consideração a área de tais interfaces, (CASSIE, 1948; CASSIE; BAXTER, 1944), conforme demonstrado na Figura 10.

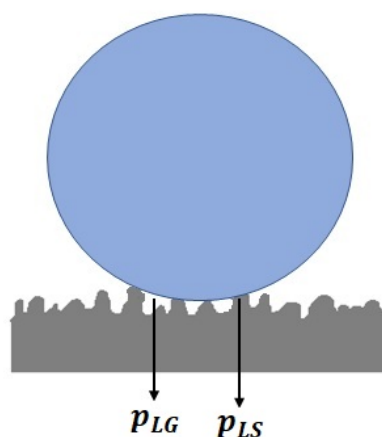


Figura 10 – Representação do estado de molhabilidade de Cassie, no qual o molhamento da superfície é heterogêneo, formando bolsões de ar entre o líquido e o sólido. (p_{LS}) representa a fração de área da interface LS e (p_{LG}), representa a fração de área da interface LG, onde G representa o ar aprisionado nas estruturas da superfície.

Fonte: Construída pelo autor.

Nesse caso, de superfície rugosa com molhagem heterogênea, a distinção será feita através das letras subscritas *cb*. Aqui, é necessário considerar uma pequena variação das interfaces, mas que ao mesmo tempo contenha a informação suficiente da heterogeneidade.

Entretanto, a validade experimental desses modelos têm sido discutida (GAO; MCCARTHY, 2007; MCHALE, 2007; SCHIAVON et al., 2022; BORMASHENKO, 2008). Aqui apresentaremos a dedução da equação de Cassie-Baxter modificada, que se apresentou mais adequada para a proposição do nosso modelo teórico, pois permite escrever o AC para superfícies heterogêneas em termos da declividade. Ambas as equações (de Cassie-Baxter e Cassie-Baxter modificada) são válidas para o molhamento heterogêneo de superfícies uniformes, para casos mais gerais, formados por diferentes geometrias, não necessariamente uniformes, a equação de Cassie-Baxter modificada se mostra mais adequada. Inclusive foi provado que não é a área total a responsável pelo ângulo de contato e sim a área diferencial abaixo da linha tripla (GAO; MCCARTHY, 2007; MCHALE, 2007; BORMASHENKO, 2008; CHOI et al., 2009; XU, 2016). Assim, a suposição é de que seja a geometria da superfície que influencia na sua molhabilidade, portanto, foram criados modelos de Cassie-Baxter e Wenzel modificados que levam em consideração essa geometria e possibilitam a obtenção do ângulo de contato de forma mais adequada (CHOI et al., 2009; XU, 2016).

Porém, para o caso de superfícies com distribuição de alturas gaussiana e função de autocorrelação isotrópica, esses modelos se mostram válidos, considerando que a área total seja igual a área diferencial (NOSONOVSKY, 2007). Este é o caso de superfícies com rugosidades nano e/ou micrométricas, que podem ser construídas a partir de processos

estocásticos como desbastamento químico ou deposição de partículas. Novamente, a escolha pela descrição da molhabilidade através da Equação de Cassie e Baxter modificada (MARMUR, 2003) para superfícies gaussianas uniformes se justifica pela possibilidade de escrever o ângulo de contato em termos da declividade r.m.s..

Analisando esse modelo de molhagem, é possível notar que existe uma fração de área correspondente à interface LS (p_{LS}) e outra correspondente à interface LG, ($p_{LG} = 1 - p_{LS}$), conforme mostra a Figura 10.

A variação da energia livre de Gibbs para esse caso é dada por:

$$dG = \gamma_{SG}dA_{SG_{cb}} + \gamma_{LS}dA_{LS_{cb}} + \gamma_{LG}dA_{LG_{cb}}. \quad (3.18)$$

Novamente, consideramos que durante o movimento da gota, a interface SG diminui enquanto a interface LS aumenta na mesma proporção. Além disso, a interface LS é maior ou igual sua projeção horizontal. Então podemos descrever o deslocamento em termos do parâmetro de rugosidade r_{LS} dado pela razão entre a área rugosa molhada e sua projeção horizontal, assim $-dA_{SG_{cb}} = dA_{LS_{cb}} = r_{LS}p_{LS}dA$. A variação da área LG será representada por dois termos nesse caso, já que existem duas interfaces LG: $dA_{LG_{cb}} = p_{LG}dA + \cos\theta dA$. O primeiro termo representa o contato da gota com o ar que fica preso entre as estruturas do sólido, o segundo representa o contato da gota com o ar na parte superior. Usando essas relações podemos reescrever a energia livre de Gibbs como:

$$dG = ((-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})r_{LS}p_{LS} + \gamma_{LG}(p_{LG} + \cos\theta))dA. \quad (3.19)$$

Quando o sistema entra em equilíbrio e realizando-se a minimização da energia, definimos o ângulo de contato no estado de molhabilidade de Cassie θ_{cb} :

$$(-\gamma_{SG} + \gamma_{LS})r_{LS}p_{LS} + \gamma_{LG}(p_{LG} + \cos\theta_{cb}) = 0. \quad (3.20)$$

$$\cos\theta_{cb} = r_{LS}p_{LS} \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}} - p_{LG}. \quad (3.21)$$

Podemos reescrever a Equação 3.21 usando a Equação 3.9 e também a relação entre as frações da interface heterogênea.

$$\cos\theta_{cb} = r_{LS}p_{LS}\cos\theta_y + p_{LS} - 1. \quad (3.22)$$

A composição química das interfaces continua sendo representada por $\cos(\theta_y)$, enquanto a topografia está presente tanto em r_{LS} quanto no termo p_{LS} . Também é interessante notar que, no caso limite, em que p_{LS} tende a um, recaímos no modelo de Wenzel para o molhamento.

3.2 Parâmetro de Rugosidade de Wenzel para molhagem homogênea de superfícies isotrópicas Gaussianas

Aqui apresentaremos as definições para rugosidade r.m.s e declividade r.m.s., bem como mostraremos a dedução para o PRW escrito em termos da declividade r.m.s.

Diversos estudos sobre a influência da topografia na molhabilidade já foram realizados para o caso de superfícies Gaussianas (BRICMONT; MELLOUKI; FRÖHLICH, 1986; PALASANTZAS, 1995; PALASANTZAS; BACKX, 2003; HERMINGHAUS, 2012). Entretanto, nenhum foi capaz de prever a molhabilidade a partir da topografia. Nesta seção é apresentada uma equação que permite a predição da molhabilidade a partir da topografia de superfícies isotrópicas gaussianas conforme descrita por Jardim e colaboradores (JARDIM et al., 2016).

A isotropia se refere a uma função de autocorrelação isotrópica, como consequência, a rugosidade r.m.s., $r_{r.m.s.}$, (raíz quadrada média, do inglês *root mean square*) e a declividade r.m.s., $\sigma_{r.m.s.}$ são invariantes perante a variação azimutal (MARTIN; BHUSHAN, 2017; LONGUET-HIGGINS, 1957). A rugosidade de uma superfície está relacionada com as saliências e reentrâncias ali presentes e $r_{r.m.s.}$ pode ser encarada como o desvio padrão do perfil topográfico das alturas. Considerando a média das alturas da superfície nula, dado que esse valor é arbitrário, a rugosidade r.m.s., pode ser calculada a partir da equação 3.23. Já a declividade r.m.s., está relacionada com a inclinação das estruturas presentes na superfície e é a razão entre a diferença de alturas de dois pontos próximos e a distância horizontal entre esses pontos, ou também a tangente de uma curva em um ponto, podendo ser obtida a partir da equação 3.24. Ela pode ser vista como o desvio da declividade em um determinado ponto em relação à uma declividade média (STOVER, 1975; STOVER; SERATI; GILLESPIE, 1984). Aqui também consideramos a média nula, pois a distribuição é simétrica e centrada em zero.

$$r_{r.m.s.}^2 = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \iint_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} h(x, y)^2 dx dy, \quad (3.23)$$

$$\sigma_{r.m.s.}^2 = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \iint_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy. \quad (3.24)$$

Nas equações acima, $h(x, y)$ representa a altura da superfície em um determinado ponto, $\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)$ e $\left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)$ representam, respectivamente, as derivadas parciais em relação a x, y , enquanto L é o comprimento de cada uma das direções da área de integração. As equações 3.23 e 3.24 são definições teóricas, mas podem ser aplicadas em superfícies reais de dimensões finitas para o caso de amostragem suficiente de estruturas superficiais na área medida.

Para esclarecer qual dos parâmetros topográficos é relevante para a molhabilidade, já foi mostrado que a pressão hidrostática (FORSBERG; NIKOLAJEFF; KARLSSON, 2011) pode promover a transição do estado de molhabilidade de Cassie para Wenzel para o caso de estruturas em formato de pilares (BORMASHENKO et al., 2007) e a aproximação desses pilares promove o aumento da pressão necessária para essa transição (BORMASHENKO, 2015). Isso indica que não é a rugosidade e sim a declividade a responsável pela transição dos estados de molhabilidade, pois essa aproximação não altera a rugosidade e sim a declividade das estruturas. Ainda, é possível promover a transição contrária, de Wenzel para Cassie, através da vibração do sistema (FORSBERG; NIKOLAJEFF; KARLSSON, 2011).

A inclinação das estruturas presentes na superfície justifica a subida da gota de água para o topo das estruturas, pois é essa inclinação que influencia na mudança da curvatura da interface LG e faz com que apareça a pressão capilar. Portanto, o mais razoável é considerar a declividade r.m.s como fator topográfico relevante na molhabilidade. Então, para relacionar a molhabilidade com a topografia, através do AC (que quantifica a molhabilidade da superfície), descrevemos aqui o PRW como função da declividade r.m.s (que representa a topografia da superfície): $r_w(\sigma)$. Esta relação já foi corroborada experimentalmente por Schiavon e colaboradores (SCHIAVON et al., 2022). A Figura 11 mostra o ajuste dos pontos experimentais na curva que representa o PRW em função da declividade, com $\chi^2 = 0,15$, que representa o desvio dos dados experimentais da previsão teórica, o artigo completo está apresentado no Apêndice A. A derivação do PRW como função da declividade r.m.s será apresentada nessa seção.

O valor PRW é calculado a partir do valor esperado de $\sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2}$, conforme a fórmula geral para o cálculo da área de superfícies:

$$r_w = \left\langle \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} \right\rangle = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \int \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} dx dy. \quad (3.25)$$

Sejam h_x e h_y derivadas parciais: $h_x \equiv \frac{\partial h}{\partial x}$ e $h_y \equiv \frac{\partial h}{\partial y}$. Na equação acima, a integral entre os limites $-\frac{L}{2}$ e $\frac{L}{2}$ representa a área total da superfície, enquanto que L^2 representa a projeção horizontal plana. Ainda, $\frac{1}{L^2}$ representa a probabilidade $p(x, y)$ de encontrar simultaneamente as posições x e y .

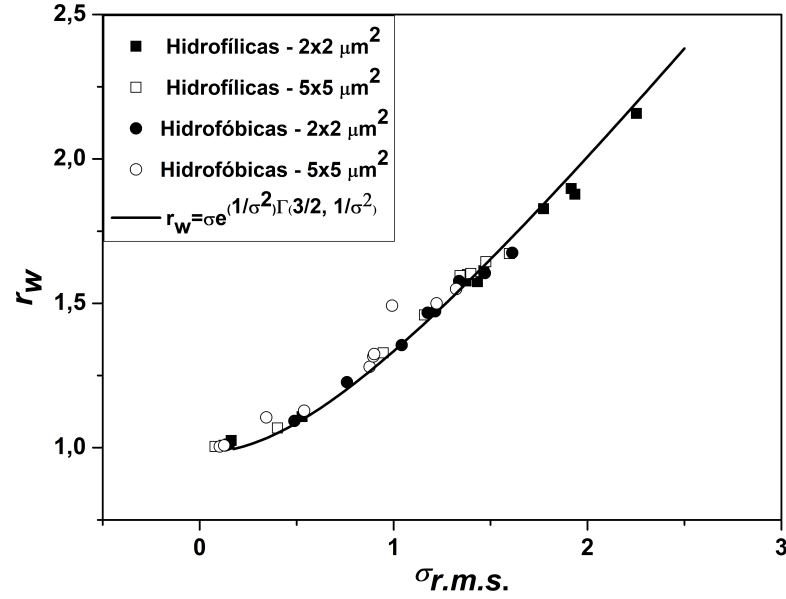


Figura 11 – Ajuste dos pontos experimentais na curva referente à equação do PRW, publicado por Schiavon e colaboradores (SCHIAVON et al., 2022).

Neste caso é conveniente mudar a base e reescrever a equação 3.25 em termos da probabilidade de encontrar as derivadas parciais:

$$r_w = \int \int_{-\infty}^{\infty} p(h_x, h_y) \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} dh_x dh_y. \quad (3.26)$$

Onde $p(h_x, h_y)$ é uma distribuição gaussiana de alturas com duas variáveis aleatórias. Quando consideramos uma superfície Gaussiana isotrópica, $p(h_x, h_y)$ pode ser escrito em termos de h_r que representa a magnitude e ϕ que é a direção do gradiente de superfície, nesse caso $p(h_r, \phi)$ é uma distribuição de Rayleigh (LONGUET-HIGGINS, 1957; LONGUET-HIGGINS, 1957).

$$p(h_r, \phi) = \frac{h_r}{\pi \sigma_{r.m.s.}^2} e^{\frac{-h_r^2}{\sigma_{r.m.s.}^2}}. \quad (3.27)$$

Então, para uma superfície isotrópica Gaussiana, podemos reescrever o PRW como:

$$r_w = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{h_r}{\pi \sigma_{r.m.s.}^2} e^{\frac{-h_r^2}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \sqrt{1 + h_r^2} d\phi dh_r. \quad (3.28)$$

Primeiramente realizamos a integral em ϕ . A fim de integrar em termos da magnitude do gradiente, fazemos a seguinte substituição $g_r = \frac{(1+h_r^2)}{\sigma_{r.m.s.}^2}$:

$$r_w = \sigma_{r.m.s.} e^{\frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \int_{\frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}}^{\infty} g_r^{\frac{1}{2}} e^{-g_r} dg_r. \quad (3.29)$$

A integral é identificada como a função Gamma incompleta superior $\Gamma(\frac{3}{2}, \frac{1}{\sigma_{r.m.s}^2})$, assim o PRW pode ser escrito:

$$r_w = \sigma_{r.m.s.} e^{\frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}\right). \quad (3.30)$$

Com a equação acima, relacionamos o PRW com a declividade r.m.s.. Agora a declividade aparece como fator topográfico relevante para a molhabilidade de superfícies homogêneas, inclusive para análise da histerese (HUH; MASON, 1977; QUÉRÉ; AZZOPARDI; DELATTRE, 1998; GERT et al., 2015). Usando a Equação 3.30 na Equação na 3.17 podemos escrever o AC para o estado de molhabilidade de Wenzel em termos da declividade r.m.s., como mostra a equação 3.31.

$$\theta_{w_\sigma} = \arccos \left[\sigma_{r.m.s.} e^{\frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}\right) \cos \theta_y \right]. \quad (3.31)$$

Agora, é possível definir a declividade r.m.s. responsável pela transição dos estados de molhabilidade, de Wenzel para Cassie, a medida que aumentamos a rugosidade (RUIZ-CABELLO; CABRERIZO-VÍLCHEZ; RODRÍGUEZ-VALVERDE, 2019; SCHIAVON et al., 2022). Uma das grande vantagem de escrever o PRW em termos da declividade r.m.s. é a melhoria no cálculo da área (LONGUET-HIGGINS, 1957; LONGUET-HIGGINS, 1957) já que a declividade r.m.s. pode ser escrita em termos da função densidade espectral de potência (PSD), que permite usar áreas de medidas distintas, mensuradas com diferentes técnicas de medição através de uma PSD *master*, que é a sobreposição de PSDs oriundas de diferentes medidas (DUPARRÉ et al., 2002; JARDIM et al., 2016).

3.3 Modelo de molhamento heterogêneo para superfícies gaussianas isotrópicas

Nesta seção será apresentado um modelo de molhamento heterogêneo para superfícies gaussianas isotrópicas, que possibilita escrever a equação de Cassie e Baxter em termos da declividade r.m.s. das estruturas. A topografia será o fator principal de interesse, por isso a composição química da superfície é considerada constante, portanto, o AC de Young (AC para superfícies lisas) não será alterado, uma vez que está relacionado com as propriedades químicas do sistema.

Como relatado na seção 3.1.2, no caso de molhamento heterogêneo da superfície a gota de água fica suspensa no topo das estruturas e um bolsão de ar surge entre a gota e a superfície. Analisando o processo antes do equilíbrio, a fim de descrever como a força

de capilaridade está associada com o raio de curvatura da gota e a declividade local das estruturas superficiais, utilizamos o modelo de Young-Laplace. A elevação do fluido entre as estruturas ocorre por conta da pressão capilar que forma um menisco na interface LS, próximo do contorno das estruturas da superfície, de forma que a linha tripla se encontra em uma determinada altura em cada ponto. Lembrando que a equação de Young-Laplace relaciona a variação de pressão (ΔP) na interface de um fluido com o valor da tensão superficial (γ) e a curvatura do fluido (C) (YOUNG, 1805), conforme a Equação 3.32.

$$\Delta P = \gamma C. \quad (3.32)$$

Podemos aplicar a Equação 3.32 em um perímetro diferencial da linha tripla, considerando uma condição de equilíbrio, com campo gravitacional constante. Nesta região, a altura (h) depende da tensão superficial (γ_{LG}) e da curvatura média em um intervalo de alturas (C). Escrevendo a variação de pressão como $\Delta P = \rho gh$, onde ρ é a densidade da água e g é a aceleração da gravidade, podemos reescrever a Equação 3.32 para esse caso como (GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2013):

$$\rho gh = \gamma_{LG} C. \quad (3.33)$$

A Equação 3.33 representa a condição de equilíbrio da pressão hidrostática no lado esquerdo e a pressão capilar no lado direito. A partir de trabalhos já publicados podemos fazer uma análise dimensional da Equação 3.33, usando aqui superfícies com topografias controladas de alumina, que são aplicadas por apresentar um perfil isotrópico e uma distribuição de alturas gaussiana (SCHIAVON et al., 2022; JARDIM et al., 2016; TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997). Superfícies de alumina expostas ao desbastamento químico com água fervente por 512 s apresentam rugosidades próximas à 30 nm (SCHIAVON et al., 2022; JARDIM et al., 2016), podemos então considerar que a distância pico-vale das estruturas da superfície tem uma ordem de grandeza de aproximadamente $O(10^{-7})m$. O produto ρg é aproximadamente $10^4 Kg/(ms)^2$ e a tensão γ_{LG} para a interface da água é $7,3 \times 10^{-2} N/m$ a $20^\circ C$ (PALLAS; HARRISON, 1990). Na Equação 3.33, substituindo h pela distância pico-vale, a curvatura fica com uma ordem de magnitude de aproximadamente $10^{-2} m^{-1}$, representando a curvatura da gota de água. Então, curvaturas muito pequenas da interface SG têm a capacidade de elevar localmente a linha tripla até o topo das estruturas da superfície, independente da água estar abaixo do ar ou não. No caso contrário, o lado direito da Equação 3.33 muda de sinal por conta da curvatura. No caso de molhagem heterogênea a água fica acima das estruturas superficiais. Para estruturas dessa ordem de grandeza, que são nossas estruturas de interesse, a força gravitacional é irrelevante quando comparada à força de capilaridade.

A curvatura da interface SG depende do módulo da inclinação da superfície (σ) em um perímetro diferencial da linha tripla. A Figura 12 mostra um corte vertical da superfície, que indica que a forma do menisco próximo à linha tripla depende da inclinação da estrutura no local. Existe uma faixa de inclinação $|\tan \theta_y| < \sigma < \infty$, representada na Figura 12a), que faz com que a linha tripla suba, elevando a água. Agora, quando a inclinação está na faixa de $0 < \sigma < |\tan \theta_y|$, representada na Figura 12c), a concavidade da interface LG inverte a força capilar e impulsiona a linha tripla para baixo. Além disso, existe uma declividade para a qual o raio de curvatura tende ao infinito e a pressão capilar nesse ponto é nula, onde $\sigma = |\tan \theta_y|$, representada na Figura 12b).

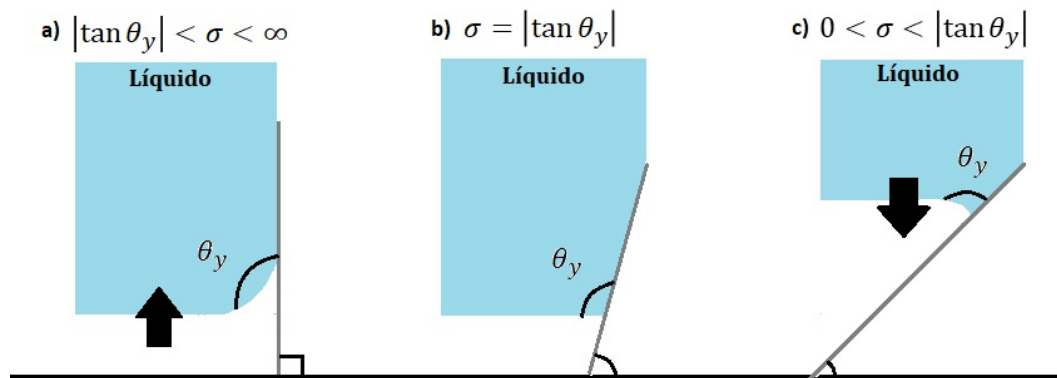


Figura 12 – Representação de um corte transversal das estruturas da superfície em uma pequena área em torno da linha tripla, mostrando a curvatura do líquido e a força capilar, através das flechas, para cada declividade.

Fonte: Construída pelo autor.

Mesmo para baixas rugosidades, podem existir regiões da superfície secas. Estas regiões não molhadas podem ser consideradas como região de não adsorção por conta da pressão capilar (Figura 13a)). A área seca é cercada por uma fina camada de ar sobreposta pela interface LG, devido à pressão hidrostática do líquido acima. Além disso, também podem existir regiões onde a pressão capilar impulsiona o fluido para cima onde a declividade é $\sigma > |\tan \theta_y|$, pois próximo a parte inferior dos vales existe certa pressão capilar. Agora, a região onde $\sigma \leq |\tan \theta_y|$ certamente conduz o fluido para baixo segurando-o nessa posição. Quando as regiões de não adsorção são muito pequenas e não são significativas para a molhabilidade, podemos considerar essa configuração como sendo do estado de molhabilidade de Wenzel.

Conforme a rugosidade da superfície aumenta, o líquido sobe entre as estruturas, inicialmente em algumas regiões e em seguida na totalidade da superfície, caracterizando o estado de molhabilidade de Cassie, como mostra a Figura 13b). A interface LG para a região de subida será uma superfície curva conectando as estruturas da superfície no ponto $\sigma = |\tan \theta_y|$. É interessante enfatizar que deve haver pequenas bolsas de água no

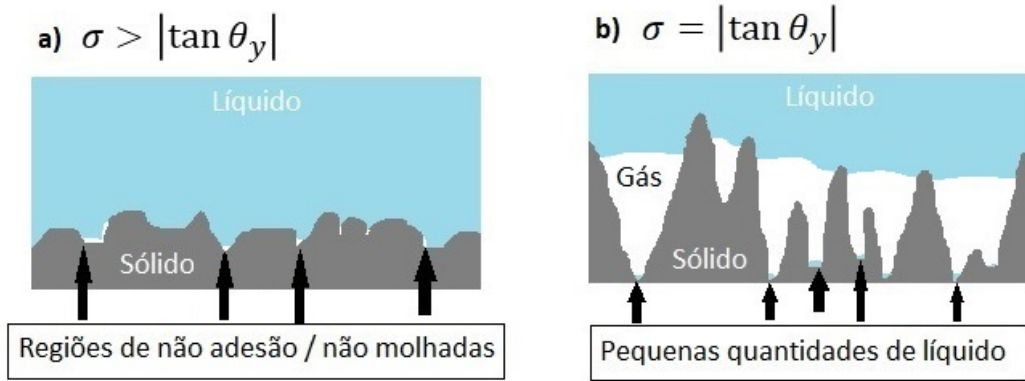


Figura 13 – a) Apresenta o formato da interface LG no estado de molhagem de Wenzel, o modelo prevê regiões de não adesão do líquido quando $\sigma > |\tan \theta_y|$. b) Apresenta o formato da interface LG no estado de molhagem de Cassie, onde a linha tripla é supostamente elevada, pequenas regiões molhadas podem existir nos vales, porém não interferem para o AC.

Fonte: Construída pelo autor.

fundo dos vales, devido à pressão de capilaridade negativa, no entanto, isso não modifica o AC (KAUFMAN et al., 2017).

A fim de descrever o AC em termos da declividade r.m.s., consideramos inicialmente que as regiões em que a inclinação é $\sigma > |\tan \theta_y|$ não estão molhadas por conta da pressão capilar. Logo, para o caso em que $\sigma \leq |\tan \theta_y|$, a região é considerada molhada. Na região onde $\sigma \leq |\tan \theta_y|$, a força capilar retém o líquido incluindo os topos e os vales da superfície. Essa abordagem será aplicada na equação de Cassie e Baxter modificada para o molhamento heterogêneo, Equação 3.22.

Quando o líquido sobe, por conta da força de capilaridade, a fração de área molhada diminui, aumentando o AC na Equação 3.22. Para o caso de baixa rugosidade, a fração molhada, representada por p_{LS} , é próxima de um, ou seja o sólido fica próximo de 100% molhado. No caso de rugosidade alta, a fração úmida desaparece (tende a zero) e o AC tende a 180° . A seguir o AC é teoricamente deduzido em termos da declividade r.m.s..

Como já definido na Seção 3.1.2, o PRW modificado pode ser representado por $r_{LS} = A_m/A_m^p$, onde A_m é a área molhada e A_m^p é a projeção horizontal da área molhada. A fração de área plana na Equação 3.22 é definida por $p_{LS} = A_m^p/A_t^p$, onde A_t^p é a área total plana, logo o produto entre o PRW modificado e a fração de área plana pode ser escrito como:

$$r_{LS} p_{LS} = \frac{A_m}{A_m^p} \frac{A_m^p}{A_t^p} = \frac{A_m}{A_t^p}. \quad (3.34)$$

Conforme usado na Seção 3.2, podemos escrever o produto acima como o valor

esperado de $\sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2}$, considerando $\sigma \leq |\tan \theta_y|$. Podemos, então, escrever:

$$r_{LSPLS} = \left\langle \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} \right\rangle_{(\sigma \leq |\tan \theta_y|)} = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \int \int_{\frac{-L}{2}}^{\frac{L}{2}} \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} dx dy \Big|_{(\sigma \leq |\tan \theta_y|)}, \quad (3.35)$$

De forma mais conveniente, podemos reescrever a Equação 3.35:

$$r_{LSPLS} = \int_{-\tan \theta_y}^{\tan \theta_y} \int_{-\tan \theta_y}^{\tan \theta_y} p(h_x, h_y) \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} dh_x dh_y. \quad (3.36)$$

Considerando uma superfície isotrópica gaussiana e utilizando 3.27, a Equação 3.36 pode ser escrita como:

$$r_{LSPLS} = \int_0^{\tan \theta_y} \int_0^{2\pi} \frac{h_r}{\pi \sigma_{r.m.s.}^2} e^{-\frac{h_r^2}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \sqrt{1 + h_r^2} d\phi dh_r. \quad (3.37)$$

Integrando em ϕ , teremos:

$$r_{LSPLS} = \int_0^{\tan \theta_y} \frac{2h_r}{\sigma_{r.m.s.}^2} e^{-\frac{h_r^2}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \sqrt{1 + h_r^2} dh_r. \quad (3.38)$$

A equação acima pode ser reescrita como PRW da área total menos o produto do PRW modificado com a fração de área plana seca.

$$r_{LSPLS} = \int_0^{\infty} \frac{2h_r}{\sigma_{r.m.s.}^2} e^{-\frac{h_r^2}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \sqrt{1 + h_r^2} dh_r - \int_{\tan \theta_y}^{\infty} \frac{2h_r}{\sigma_{r.m.s.}^2} e^{-\frac{h_r^2}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \sqrt{1 + h_r^2} dh_r. \quad (3.39)$$

Fazendo uma substituição $g_r = (1 + h_r^2)/\sigma_{r.m.s.}^2$, obtemos:

$$r_{LSPLS} = \sigma_{r.m.s.} e^{\frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \int_{\frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}}^{\infty} g_r^{\frac{1}{2}} e^{-g_r} dg_r - \sigma_{r.m.s.} e^{\frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \int_{\frac{1+\tan^2 \theta_y}{\sigma_{r.m.s.}^2}}^{\infty} g_r^{\frac{1}{2}} e^{-g_r} dg_r. \quad (3.40)$$

Na Equação acima, é possível identificar a função Gamma Incompleta nos dois termos, $\Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}\right) = \int_{\frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}}^{\infty} g_r^{\frac{1}{2}} e^{-g_r} dg_r$ e $\Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\cos^2 \theta_y \sigma_{r.m.s.}^2}\right) = \int_{\frac{1+\tan^2 \theta_y}{\sigma_{r.m.s.}^2}}^{\infty} g_r^{\frac{1}{2}} e^{-g_r} dg_r$, logo podemos escrever:

$$r_{LS}p_{LS} = \sigma_{r.m.s.} e^{-\frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \left(\Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}\right) - \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\cos^2 \theta_y \sigma_{r.m.s.}^2}\right) \right). \quad (3.41)$$

Na Equação 3.22, além de conhecer o valor do ângulo para a superfície lisa (θ_y), para obter o valor do AC é necessária a avaliação da fração de área molhada projetada, que pode ser calculada através do valor esperado da projeção horizontal da área molhada em derivadas parciais:

$$p_{LS} = \int_{-\tan\theta_y}^{\tan\theta_y} \int_{-\tan\theta_y}^{\tan\theta_y} p(h_x, h_y) dh_x dh_y. \quad (3.42)$$

Que para o caso de superfícies isotrópicas gaussianas, pode ser escrito como:

$$p_{LS} = \int_0^{\tan\theta_y} \frac{2h_r}{\sigma_{r.m.s.}^2} e^{-\frac{h_r^2}{\sigma_{r.m.s.}^2}} dh_r. \quad (3.43)$$

Fazendo uma substituição $g_r = h_r^2/\sigma_{r.m.s.}^2$, podemos reescrever a fração LS de forma similar à função cumulativa de Rayleigh (SIDDIQUI, 1964; THORNTON; GUZA, 1983):

$$p_{LS} = 1 - e^{-\frac{\tan^2 \theta_y}{\sigma_{r.m.s.}^2}}. \quad (3.44)$$

Agora, usando as Equações 3.44 e 3.41 na Equação 3.22 é possível obter o AC, para superfícies gaussianas isotrópicas. O fator topográfico aparece naturalmente como $\sigma_{r.m.s.}$, pois é a declividade r.m.s. a responsável pela pressão capilar que modifica a curvatura da interface LG. As informações sobre as tensões superficiais são carregadas por θ_y , como descrito na Equação 3.9.

Pelo método usado, consideramos que, para todos valores de $\sigma < |\tan \theta_y|$ o sólido está molhado, o que é verdade para superfícies lisas. No entanto, com o aumento da declividade, as frações LS da superfície diminuem e a Equação de Cassie modificada (Equação 3.22), usando as equações 3.41 e 3.44, acaba subestimando o AC para altas declividades, conforme é mostrado no Apêndice F. Isso acontece por conta da suspensão da gota, assim, apenas os topos das estruturas ficam molhadas. Por isso, propomos uma correção semi-empírica, através de um fator de molhamento, com o propósito de obter o valor correto para o caso de altas declividades.

À medida que a superfície se torna mais rugosa, os valores de $\sigma > |\tan \theta_y|$ tornam-se cada vez maiores, assim como a área seca, por conta da elevação do líquido. Se o valor de $|\tan \theta_y|$ diminui, o mesmo acontece. Portanto a correção necessária na Equação 3.22 deve

ser similar à Equação 3.44. Além disso, segundo Longuet-Higgins (LONGUET-HIGGINS, 1957) o número de máximos e mínimos, ou seja, de picos e vales, é o mesmo em uma superfície gaussiana isotrópica. O número de extremos também deve ser igual ao número de pontos de sela. Isso significa que metade dos pontos da superfície são pontos de sela, e a outra metade é dividida entre mínimos e máximos. Como, para altas declividade, apenas os topos das estruturas ficam molhados, ou seja, apenas os máximos, que correspondem a 1/4 dos pontos de equilíbrio que compõe a superfície, propomos o fator de molhamento como correção, conforme a Equação 3.45.

$$f = 1 - \frac{3}{4} e^{-\frac{\tan^2 \theta_y}{\sigma_{r.m.s.}^2}}. \quad (3.45)$$

A fração acima tende a 1 quando a declividade tende a 0 e tende 1/4 quando a declividade tende a infinito. Com isso, usando as Equações 3.45, 3.44, 3.41 na Equação 3.22, obtemos:

$$\theta_{cb_\sigma} = \arccos \left[f \sigma_{r.m.s.} e^{\frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \cos \theta_y \left(\Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2}\right) - \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{\sigma_{r.m.s.}^2 \cos^2 \theta_y}\right) \right) - 1 + f \left(1 - e^{\frac{\tan^2 \theta_y}{\sigma_{r.m.s.}^2}} \right) \right]. \quad (3.46)$$

Na Equação 3.46, f representa o fator de molhamento, descrito na Equação 3.45. Agora, podemos obter o valor da declividade r.m.s necessário para que uma superfície lisa (associada com determinado θ_y) torne-se superhidrofóbica, a partir do critério estático $\theta \geq 150^\circ$.

4 MATERIAIS

4.1 Alumina

O óxido de alumínio, composto químico também conhecido como alumina, representado pela fórmula Al_2O_3 , é encontrado na natureza como componente de minerais presentes em aluminossilicatos, que são compostos de alumínio, silício e oxigênio. A bauxita, por exemplo, é um mineral formado, principalmente, por óxido de alumínio (SCHNEIDER, 1991). A alumina é a principal matéria prima na produção do alumínio metálico e é responsável por sua resistência.

Este material é muito utilizado por conta das suas propriedades: é inerte frente a vários produtos químicos (NGUYEN; FOLEY, 1980), é um bom isolante térmico (SAINIEMI; GRIGORAS; FRANSSILA, 2009), impede a oxidação de metais (JEONG et al., 2015), apresenta bom desempenho como catalisador (TRUEBA; TRASATTI, 2005) e na forma de filme fino é interessante em aplicações ópticas, pois permite a transmissão de luz (HU et al., 2014). Muitas de suas propriedades estão relacionadas com sua estrutura micrométrica, porém sua resistência mecânica diminui com o aumento da porosidade (COBLE; KINGERY, 1956).

Revestimentos feitos de alumina podem ser obtidos através de diferentes rotas de síntese e deposição, onde cada uma fornece propriedades específicas ao material. Por exemplo, o processo sol-gel se apresenta como um método de simples produção e inúmeras aplicações (KOBAYASHI; ISHIZAKA; KUROKAWA, 2005). Fornece uma solução através da qual é possível a deposição de filmes finos via método *spin-coating* (recobrimento por rotação) (HU et al., 2014), e também via método *dip-coating* (recobrimento por imersão) (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997). O tratamento térmico realizado também influencia diretamente nas propriedades do material. Comparando revestimentos que receberam tratamento térmico com uma temperatura de 700°C, por duas horas em forno mufla, com revestimentos que foram submetidos ao tratamento térmico através micro-ondas, com a mesma temperatura e tempo de 30 minutos, os últimos apresentaram maior transmitância, intervalo de banda óptica mais amplo e índice de refração menor (HU et al., 2014). A formação de estruturas de alumina anódica nanométricas através de alumínio pulverizado (*sputtered*) foi relatada por Chu e colaboradores (CHU et al., 2002). Essa técnica permite a formação de filmes transparentes com poros bem controlados, apresentando alta transmitância na faixa de luz do ultravioleta ao visível (de 75% até 100%).

Além disso, filmes de alumina têm sido amplamente utilizados para a obtenção de

superfícies superhidrofóbicas, já que estruturas nano ou micrométricas formadas pela alumina permitem a formação da força de capilaridade necessária para a superhidrofobicidade (SCHIAVON et al., 2022). Feng e colaboradores obtiveram superfícies superhidrofóbicas de alumina que apresentaram AC de $154,2^\circ$ através do desbastamento de filmes produzidos a partir de sol-gel de alumina. As estruturas responsáveis pela superhidrofobicidade foram obtidas por desbastamento químico com água fervente por 40 minutos, cadeias alquílicas hidrofóbicas foram introduzidas nos poros e superfície de alumina rugosa através de uma camada de ácido esteárico (FENG et al., 2011). Kim e colaboradores aplicaram revestimentos transparentes de alumina e politetrafluoretileno em vidros arquitetônicos utilizando um processo aerossol, obtiveram uma camada com alta transmitância, com uma diferença de apenas 0,03% do vidro sem o revestimento, além do AC de 130° , fornecendo hidrofobicidade ao vidro (KIM et al., 2021). Chen e colaboradores estudaram filmes de alumina depositados via pulverização em substratos de aço, com uma camada de poliuretano, com os quais obtiveram molhabilidade controlada, desde hidrofílica até superhidrofóbica, alcançando AC de 151° . Esses revestimentos apresentaram bom desempenho como proteção anticorrosiva, podendo ser produzidos em larga escala e aplicados em infraestruturas marítimas (CHEN et al., 2014). Li e colaboradores obtiveram AC ultra altos, superiores a 170° , modificando superfícies de liga de alumínio com camadas de alumina rugosa, compostas de nano e microestruturas através de um tratamento de oxidação, aliadas ao polioctiltrióxido depositado quimicamente. A liga metálica revestida apresentou estabilidade química e de armazenamento, além de grande resistência à corrosão (LI et al., 2022).

Para esse trabalho de investigação o processo sol-gel foi escolhido para a produção da síntese de alumina, por ser acessível e amplamente difundido na literatura (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997; FENG et al., 2011; ELLINAS et al., 2021; TADANAGA; MORINAGA; MINAMI, 2000; NA et al., 2019; TADANAGA et al., 2003). A rota já estabelecida na literatura, possibilita a deposição utilizando recobrimento por imersão e fornece filmes finos transparentes, os quais possibilitam obter rugosidade graduada de ordem nanométrica, através de desbastamento com água fervente (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997).

4.2 Dynasylan F-8815

Dynasylan F-8815 é um produto comercial protegido por patente, pertence à empresa Evonik. Até então, sabe-se que é um fluoroalquil funcional à base de água que atua modificando superfícies em substratos óxidos, fornecendo propriedades hidro e oleofóbica. Estudos anteriores já mostraram que estas características são possíveis por conta da presença de grupos reativos silanol que podem se ligar quimicamente com um substrato inorgânico, os substituintes funcionais de aminoalquil permitem a solubilidade em água e os grupos funcionais fluoroalquil possibilitam a baixa energia de superfície

(BELLIDO-AGUILAR et al., 2019). Além disso, os filmes formados pelo Dynasytan-F8815 são mecanicamente, termicamente e quimicamente estáveis (BELLIDO-AGUILAR et al., 2019), já que tem a capacidade de criar uma ligação química com o substrato, através de redes bidimensionais e tridimensionais. Através de medidas de XPS (espalhamento de fotoelétrons excitados por raios X) realizadas em filmes de Dynasytan foi possível observar a presença de picos referentes ao flúor, sendo ele o elemento presente com maior intensidade na composição química do filme (SCHIAVON et al., 2022).

Esse produto tem sido utilizado na funcionalização de superfícies, com o objetivo de diminuir a energia superficial fornecendo a propriedade superhidrofóbica (ZHENG et al., 2019; WEST et al., 2016). Já foi relatado um aumento no AC de $158,6^\circ$ com a utilização de uma camada de Dynasytan F-8815 (SCHIAVON et al., 2022). Zheng e colaboradores obtiveram superfícies superhidrofóbicas com AC de $153,0^\circ$ e ângulo de deslizamento de $14,3^\circ$, utilizando esse material (ZHENG et al., 2019).

O Dynasytan F-8815 Pode ser aplicado na produção de tecidos com alta repelência à água (SIMPLE... , 2010), também pode ser usado como revestimento para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas de polímeros (BELLIDO-AGUILAR et al., 2019) e mostra-se pertinente como agente inibidor da corrosão e erosão de superfícies (ZHENG et al., 2019). Neste trabalho de pesquisa ele foi usado como agente funcionalizante das superfícies de alumina, uma vez que tem a capacidade de reduzir a energia superficial sem suavizar as estruturas de alumina formadas pelo desbastamento químico (SCHIAVON et al., 2022).

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo Geral

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo correlacionar molhabilidade heterogênea com a topografia de superfícies gaussianas isotrópicas, mais especificamente, com a declividade r.m.s., buscando um critério topográfico para a superhidrofobicidade, ou seja, para o alto AC e a baixa histerese.

5.2 Objetivos Específicos

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

- Óxido de alumínio via processo sol-gel;
- Filmes finos de alumina via deposição por imersão;
- Filmes de alumina texturizados com nano estruturas de rugosidade graduada;
- Filmes de alumina rugosos, com baixa energia de superfície, tornando os filmes hidrofóbicos, a partir da funcionalização com uma fina camada de Dynasylan F-8815, através da deposição por imersão ;
 - Informações sobre a composição química das superfícies através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
 - Informações sobre a topografia das superfícies através de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM);
 - Informações sobre molhabilidade estática e dinâmica das superfícies (medida de AC e HAC);
 - Correlação entre as medidas de ângulo de contato estático com a topografia e a histerese com a topografia, a fim de obter um critério topográfico para superhidrofobicidade.

6 METODOLOGIA

Neste capítulo apresentamos os detalhes metodológicos utilizados para a produção e análise das amostras estudadas e discutidas neste trabalho.

Todo processo de produção das amostras foi realizado nos laboratórios do grupo Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF), localizados nos Campus Anglo e Capão do Leão da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Para realização das caracterizações utilizamos equipamentos e instalações de parceiros como Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDC-Bio) da UFPel, Laboratório Coulomb de Eletrostática e Mecanoquímica (LCEM) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Centro de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Ideia) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) e *Fraunhofer Institute for Applied Optics and Precision Engineering* (Franhoufer IOF), situado na cidade de Jena na Alemanha.

A Figura 14 mostra um resumo esquemático de produção, caracterização e análise das amostras. A produção iniciou com a síntese do sol-gel de alumina, posteriormente foi realizada a deposição dos filmes finos, via recobrimento por imersão. Com os filmes já depositados, foram submetidos ao desbastamento químico, a fim de gerar uma texturização na superfície. Por fim, as superfícies foram funcionalizadas, para a obtenção do caráter hidrofóbico.

A caracterização das superfícies foi o último processo antes da análise dos resultados e correlação da topografia com a molhabilidade. Para esse estudo, foi necessária a preparação de três conjuntos de amostras iguais, que foram caracterizadas conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Informações sobre as caracterizações dos conjuntos de amostras analisadas.

	Caracterização da molhabilidade	Caracterização da topografia
Conjunto 1	LAMAS - UFRGS	Franhoufer IOF
Conjunto 2	CDC-Bio UFPel	LCEM - UFSM
Conjunto 3	CCAF - UFPEL	Ideia - PUCRS

6.1 Síntese do composto Alumina utilizando processo sol-gel

Para a síntese do material utilizado foi escolhido o processo sol-gel, por ser um método simples, que possibilita formar materiais em temperaturas baixas (LIVAGE, 1997),

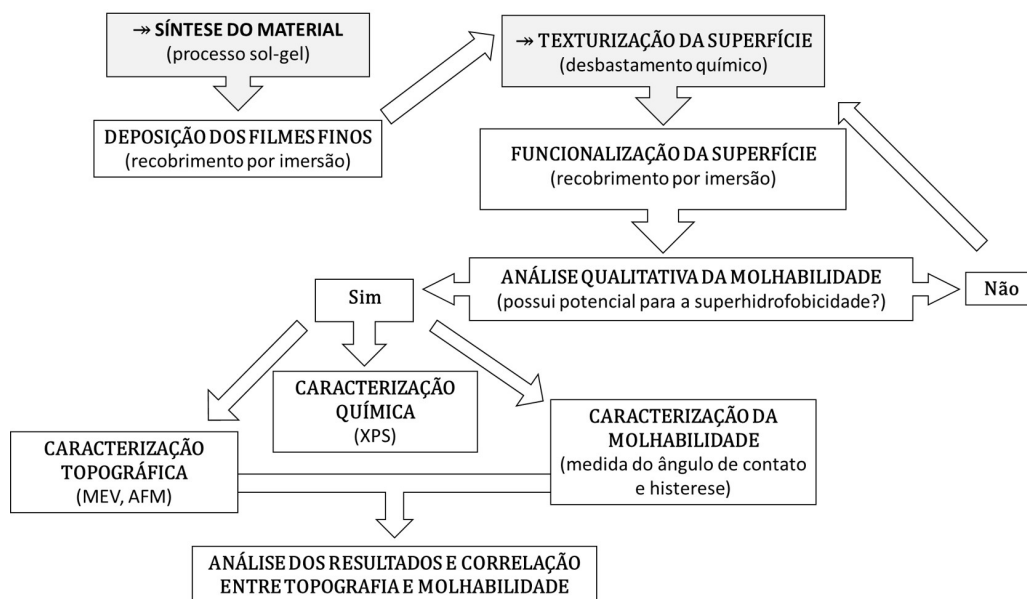


Figura 14 – Fluxograma que representa a ordem de cada etapa da metodologia do trabalho.

Fonte: Construída pelo autor

como por exemplo temperatura ambiente (entre 20° C e 25° C). A solução obtida, através desse processo, permite a deposição de filmes finos por imersão (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997; FENG et al., 2011; ELLINAS et al., 2021; TADANAGA; MORINAGA; MINAMI, 2000; NA et al., 2019; TADANAGA et al., 2003), além da obtenção de pós, fibras, entre outros. Esse método tem sido amplamente utilizado há décadas (LIVAGE, 1997) e foi descrito pela primeira vez por Ebelmen (EBELMEN, 1842).

O processo de síntese é constituído por três etapas. A primeira delas acontece com uma suspensão de partículas sólidas em um líquido, chamada de suspensão coloidal que origina o “sol”, em seguida ocorre a hidrólise do precursor, onde ocorre a formação de partículas coloidais e então a formação da rede tridimensional, “gel”. Essa evolução é demonstrada na Figura 15. Os coloides são partículas sólidas com diâmetros de 1-100 nm, o gel é formado por poros interconectados, formando uma rede rígida, que pode ser composta por redes desordenadas de polímeros formadas por agregação física, redes de polímeros covalentes também desordenadas, entre outros (HENCH; WEST, 1990).

Os precursores costumam ser metais que passam pelas duas etapas, hidrólise e condensação, o catalisador costuma ser um ácido ou base, que formam partículas tão pequenas que não são influenciadas pela força gravitacional, as interações se dão por Forças de Van der Waals (PIERRE, 2020).

Para a síntese do composto alumina foram utilizados os reagentes que constam na Tabela 2, foi seguida rota estabelecida na literatura (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997), com a seguinte proporção molar: 20 : 1 : 4 : 1, $I\text{PrOH} : E\text{AcAc} : H_2O : Al(O - Al - sec - BU)_3$.

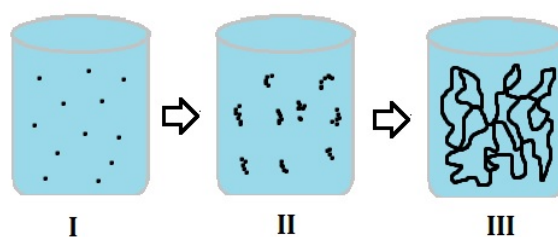


Figura 15 – Representação ilustrativa da formação do sol-gel. Em I as partículas estão suspensas, em II temos a representação de quando as partículas começam a se juntar para a formação da rede tridimensional, em III a rede já está formada.

Fonte: Construída pelo autor

Tabela 2 – Informações sobre os reagentes utilizados na síntese da alumina.

Reagente	Nomenclatura Química	Fornecedor	Pureza
Álcool isopropílico	<i>iPrOH</i>	Sigma Aldrich	99,5%
Tri-sec-butil-alumina	$Al(O - Al(O - Al - sec - Bu)_3$	Sigma Aldrich	99,99%
Etil-aceto-acetato	<i>EAcAc</i>	Sigma Aldrich	99%

Inicialmente, inserimos em um béquer o álcool isopropílico juntamente com o precursor tri-sec-butil-alumina. Essa mistura, foi submetida à agitação magnética por 1h, posteriormente foi adicionado o etil-aceto-acetato, então, submetemos novamente à agitação magnética por mais 3h. Chamaremos, aqui, essa mistura de solução I. Em outro béquer foram adicionados álcool isopropílico e água destilada, os quais foram rapidamente misturados dando origem à solução II. Finalmente, a solução II foi gotejada na solução I, com uma frequência de uma gota por segundo, enquanto a solução I estava sob agitação. Após o fim do gotejamento, a solução resultante da mistura ficou sob agitação magnética por 1h, dando origem ao sol-gel de alumina, mostrado na Figura 16. A Figura 17 ilustra esse procedimento. Durante a síntese a temperatura do laboratório foi mantida entre 20°C e 25°C e a umidade relativa do ar inferior à 40%.

6.2 Deposição dos filmes finos

Após a conclusão da síntese do composto, a próxima etapa foi a deposição do material em substratos de vidro para a formação dos filmes finos. Para a deposição ser bem sucedida os substratos precisam passar por um processo de limpeza, inicialmente as lâminas de vidro são submetidas ao banho de álcool isopropílico, processo no qual elas são submersas em álcool isopropílico e submetidas à vibração do ultrassom por cerca de 5 minutos, após esse tempo elas são retiradas e secas com papel microporoso. A solução do material foi submetida à agitação magnética por alguns minutos antes da deposição, a fim



Figura 16 – Foto do sol-gel de alumina preparado.

Fonte: Registrada pelo autor.

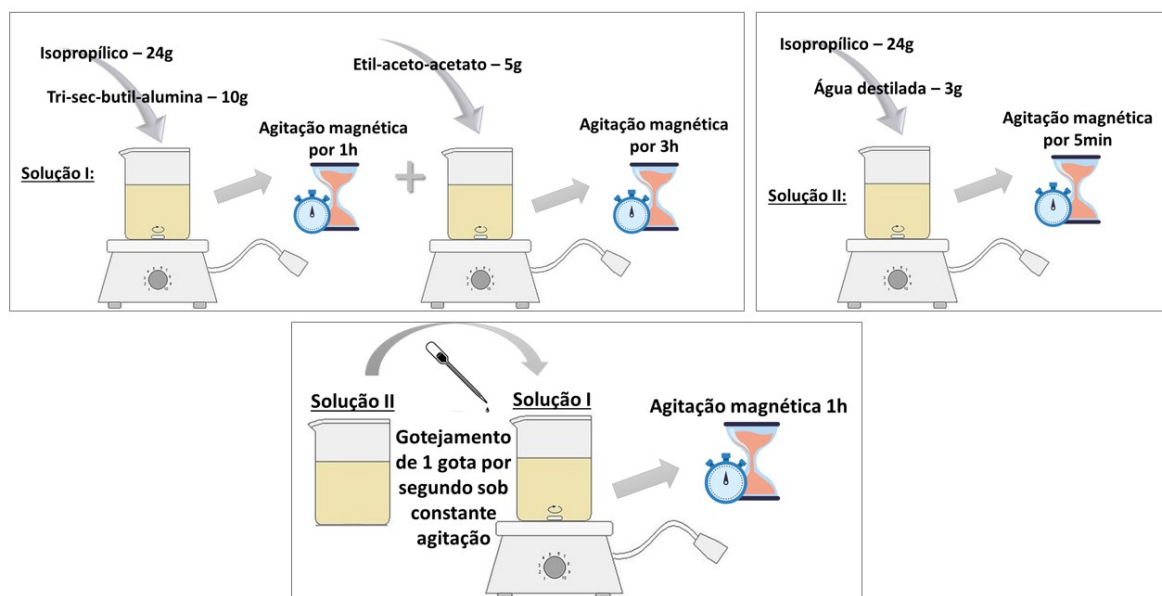


Figura 17 – Representação da metodologia usada na síntese do sol-gel de alumina.

Fonte: Construída pelo autor.

de garantir a uniformidade do filme.

A deposição foi realizada via recobrimento por imersão, técnica conhecida como *dip coating*, com equipamento “*handmade*”, fabricado por integrantes do grupo CCAF, representado na Figura 18. Esse é um método de recobrimento por imersão que permite o controle da espessura do filme a ser depositado, proporciona grande reprodutibilidade, além de ser muito simples quando comparado à outros métodos de deposição, como *spin coating* por exemplo.

O movimento do equipamento é realizado a partir de um motor de passo que, através de um sistema de polias desloca uma cremalheira, gera um movimento com velocidade

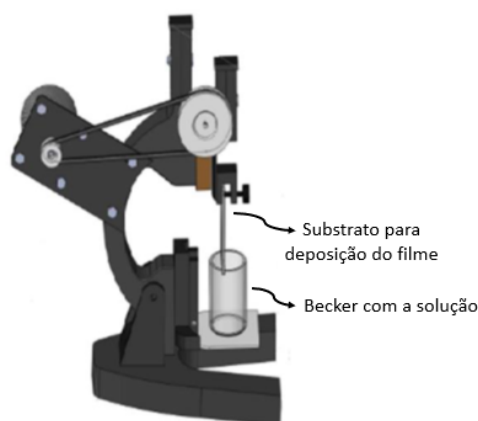


Figura 18 – Representação do equipamento *dipcoater* fabricado nos laboratórios do grupo CCAF.

Fonte: Construída pelo autor.

controlada. O substrato fica preso no equipamento, conforme representado na Figura 18 e acompanha o deslocamento, submergindo na solução posicionada logo abaixo.

Nesse processo, após o substrato ser fixado no equipamento e o béquer da solução posicionado, os parâmetros de deposição são definidos, a velocidade de imersão, que é a velocidade com que o substrato submerge na solução, o tempo que o substrato fica submergido e a velocidade de emersão, que define a espessura do filme. Essas etapas estão representadas na Figura 19.



Figura 19 – Foto à esquerda da deposição via *dipcoater* do sol-gel de alumina em substrato de vidro e à direita foto da interface de inserção dos parâmetros de deposição.

Fonte: Construída pelo autor

Para o caso do sol-gel e também outros polímeros a espessura (a) do filme depositado via recobrimento por imersão pode ser definida a partir da Equação 6.1, onde a principal

variável para definição da espessura é a velocidade de emersão (v). Na equação, a viscosidade do fluido é representada por ρ , g é a aceleração da gravidade, o grau de comportamento não-Newtoniano, que está entre 0 e 1, é representado por s , a consistência do fluido está relacionada com a constante reológica K , que aumenta com o crescimento da viscosidade e Q é a taxa de evaporação (TANNER, 2000). Quando controlamos as variáveis macroscópicas do meio externo em que o filme está sendo depositado como, por exemplo, temperatura e umidade, é possível manter constantes as grandezas citadas acima, assim podemos variar de forma controlada apenas a velocidade v para o controle da espessura do filme.

$$a = \left(\frac{K}{\rho g} \right)^{\frac{1}{s+1}} v^{\frac{s}{s+1}} + Q. \quad (6.1)$$

Os parâmetros de deposição para os filmes de alumina foram definidos a partir da otimização empírica, foi utilizado 1 mm/s para a velocidade de imersão, 10 s de imersão e 2 mm/s para a velocidade de emersão. Após a deposição de uma camada do sol-gel de alumina, a amostra foi submetida à secagem em forno mufla em uma temperatura de 400°C por 10 minutos buscando a aderência do filme no substrato de vidro. A Figura 20 representa o filme fino depositado sobre o substrato de vidro.



Figura 20 – Ilustração do filme depositado no substrato de vidro.

Fonte: Construída pelo autor.

6.3 Texturização - Formação de estruturas na superfície

Para os filmes de alumina, as estruturas foram formadas na superfície através da texturização utilizando o processo de desbastamento químico, o qual se baseia em remover parte do material do filme através de uma solução abrasiva, para esse caso foi utilizada água fervente (TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997). Em um béquer foi adicionada água em quantidade suficiente para cobrir todo filme de alumina que foi depositado na lâmina de vidro, esse béquer foi colocado sobre uma chapa aquecedora, quando a água estava em processo de ebulição o substrato com filme de alumina foi inserido. O tempo de exposição foi graduado a fim de obter diferentes rugosidades (0 s, 6 s, 10 s, 16 s, 32 s, 64 s, 128 s, 512 s). Em geral, quanto maior o tempo de desbaste, maior será a rugosidade da superfície, com isso obtivemos diferentes topografias e conseqüentemente diferentes molhabilidades de superfícies, uma vez que a molhabilidade está relacionada com a topografia (SCHIAVON et al., 2022). Após o desbastamento, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico

em forno mufla com temperatura de 400°C por 10 minutos. A tabela 3 relaciona o nome dado à cada amostra correspondente ao tempo de exposição ao desbastamento. A Figura 21 ilustra a topografia da superfície texturizada.

Tabela 3 – Nomes fornecidos às amostras relacionados aos tempo de desbastamento

Nome da amostra	Tempo de desbastamento químico
Amostra 0	Amostra lisa, não submetida ao desbaste
Amostra 6	6 s
Amostra 10	10 s
Amostra 16	16 s
Amostra 32	32 s
Amostra 64	64 s
Amostra 128	128 s
Amostra 512	512 s



Figura 21 – Ilustração da topografia formada na superfície após o desbastamento químico tirar pedaços do filme.

Fonte: Construída pelo autor.

6.4 Funcionalização da superfície

Funcionalizar uma superfície significa fornecer uma função à ela, no caso em questão, o objetivo é torná-las hidrofóbicas. Com o controle das propriedades físicas e químicas de determinada superfície é possível torná-la funcional (CHUNG, 2002). Essas propriedades são sensíveis à condições da atmosfera, como temperatura, umidade e pressão, além dos parâmetros de deposição. Nesse caso, como as amostras de alumina são hidrofílicas após o desbastamento químico, a intenção é diminuir a energia de superfície através do surfactante, ou seja, diminuir a adesão da gota e tornar a superfície hidrofóbica.

A palavra surfactante significa agente de atividade superficial. Moléculas surfactantes têm como característica principal o comportamento anfifílico, o que significa ter a capacidade de interagir tanto com substâncias polares como apolares. Esse fato ocorre porque são formadas por uma cabeça hidrofílica, que interage com substâncias polares, e uma cauda hidrofóbica que é uma cadeia carbônica e interage com substâncias apolares (MYERS, 2020). A Figura 22 mostra um esquema que representa a composição do surfactante.

As moléculas surfactantes podem se aglomerar e formar o que chamamos de micelas que alteram a topografia da superfície. A formação de micelas pode ser evitada através de cuidados com a concentração e os parâmetros de deposição, a fim de não mudar significativamente as estruturas formadas pelo desbastamento e promover um recobrimento uniforme e homogêneo (MYERS, 2020).

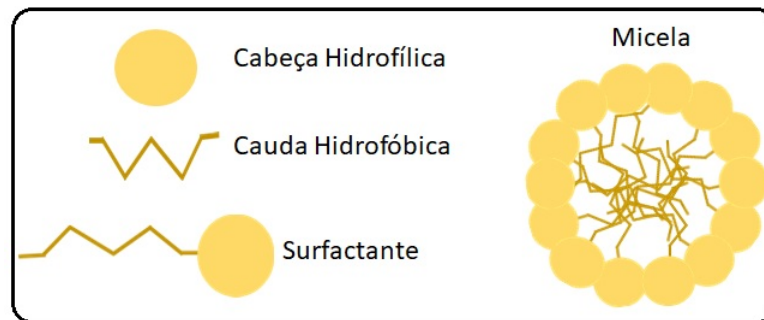


Figura 22 – Figura ilustrativa da composição de um surfactante. Cabeça hidrofílica, cauda hidrofóbica e aglomeração de moléculas surfactantes formando uma micela.

Fonte: Construída pelo autor

Para tornar as amostras texturizadas de alumina hidrofóbicas foi utilizado o agente surfactante Dynasylan-F8815, fornecido pela empresa Evonick. Foi preparada uma solução de 1% de Dynasylan-F8815 diluído em água destilada com o auxílio do agitador magnético por 30 minutos. A deposição sobre os filmes de alumina foi realizada usando o método de recobrimento por imersão, com velocidade de imersão do substrato na solução de 1 mm/s, tempo submerso de 10 s e velocidade de emersão de 2 mm/s. Após a deposição, as amostras receberam tratamento térmico na estufa por 15 minutos com temperatura de 120°C, para evaporação da água e adesão do filme. Vale ressaltar que o mesmo processo foi realizado para todas as amostras, uma vez que a intenção é manter a química da superfície semelhante em todos os casos, para então poder entender o real papel da topografia na molhabilidade das superfícies. A Figura 23 representa a superfície após o desbastamento e já funcionalizada, na qual o filme hidrofóbico não muda a topografia da superfície.

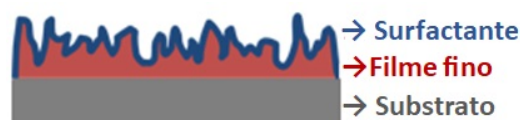


Figura 23 – Ilustração da topografia formada na superfície após o desbastamento químico e do surfactante já depositado.

Fonte: Construída pelo autor.

A Figura 24 mostra dois filmes de alumina rugosos, com tempo de desbaste de 512 s, a amostra posicionada à esquerda é apenas o filme de alumina rugoso, à direita temos

o filme funcionalizado com Dynasylan-F8815. Com essa imagem fica visível o papel do surfactante, diminuindo a energia de superfície e mudando sua molhabilidade.

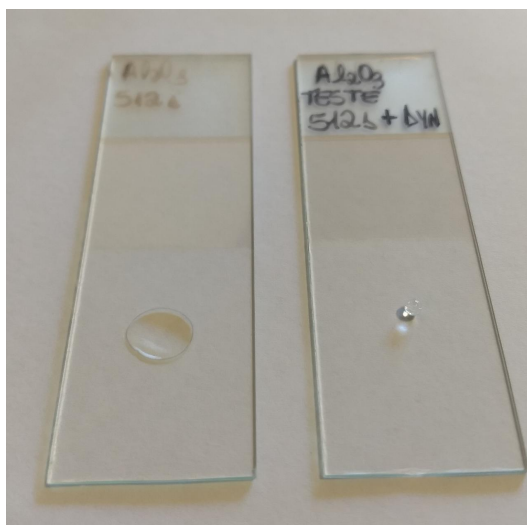


Figura 24 – Foto de uma gota de água depositada em dois filmes de alumina rugosos, com tempo de desbastamento de 512 s. A amostra posicionada à esquerda é apenas o filme de alumina rugoso, à direita o filme de alumina rugoso funcionalizado com Dynasylan-F8815.

Fonte: Registrada pelo autor.

6.5 Caracterização das amostras

Para caracterização da topografia das superfícies foram realizadas medidas através de MEV e de AFM. A caracterização química foi realizada através de XPS e para a caracterização da molhabilidade foi utilizada a medida do AC estático e dinâmico, com variação de volume. Nessa seção discutiremos cada uma dessas técnicas e os cuidados que foram tomados para as medidas em questão.

6.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica MEV é comumente utilizada na análise de sólidos micro/nanoestruturados. Neste trabalho a MEV foi utilizada como medida de controle da topografia das superfícies. Essa técnica se baseia no espalhamento de elétrons, os elétrons retroespalhados gerados pelo espalhamento, após o feixe atingir a superfície, fornecem informações sobre a composição do material, enquanto os elétrons secundários fornecem as informações sobre a topografia (FLEWITT; WILD, 2017; REIMER, 2000).

O princípio dessa técnica de medida é a interação do elétron com a matéria, o microscópio eletrônico de varredura, que está representado na Figura 25, é constituído por uma fonte de elétrons, responsável por emitir e acelerar os elétrons na direção da amostra

por diferença de potencial, através de um filamento de tungstênio. Esse feixe, antes de atingir a amostra passa por lentes condensadoras e uma objetiva que tem como função focar o feixe na amostra. A amostra fica posicionada na câmara, que assim como a coluna óptico-eletrônica deve estar em situação de vácuo, uma vez que o feixe de elétrons não pode ter interação com outras moléculas, a fim de não ocasionar danos na amostra e no próprio microscópio.

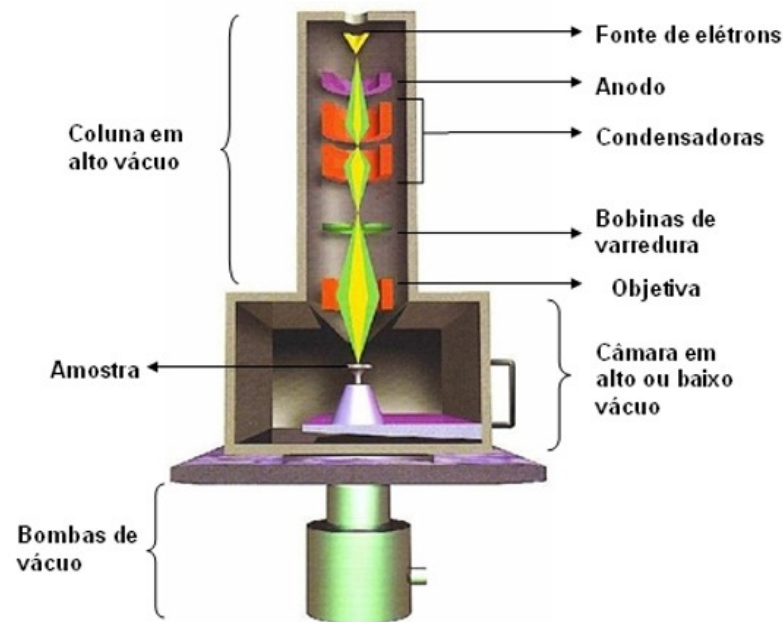


Figura 25 – Ilustração da composição do microscópio eletrônico de varredura.

Fonte: Adaptada de (TÉCNICAS... ,).

A amostra pode ser movimentada nas três dimensões dentro da câmara, o que possibilita definir a melhor posição para a medida. O feixe de elétrons realiza uma varredura na área da amostra que se deseja medir. Nesse processo surgem os elétrons secundários e os retroespalhados, que são detectados por cintilografia gerando um sinal analógico. A partir das energias dos elétrons secundários, após a interação com a superfície, são formadas imagens com alta definição que representam a topografia da superfície (GOLDSTEIN et al., 2017).

Esta medida requer a preparação da amostra. Como nossos filmes são depositados em lâminas comerciais de vidro, que não cabem na câmara de medida, inicialmente as amostras foram cortadas cuidadosamente para não danificar o filme, já que um simples toque nas superfícies rugosas pode destruir as estruturas de alumina formadas pelo desbastamento. A próxima etapa foi a metalização da superfície, realizada para que houvesse espalhamento de elétrons, como esperamos estruturas nanométricas, essa metalização foi feita com uma fina camada de condutor metálico, a fim de não suavizar as estruturas da superfície. A ampliação utilizada nas medidas foi de $\times 30.000$.

Essas medidas foram realizadas no Centro de Microscopia do Sul da Universidade Federal do Rio Grande (CEME-SUL-FURG), o equipamento utilizado está representado na Figura 26.

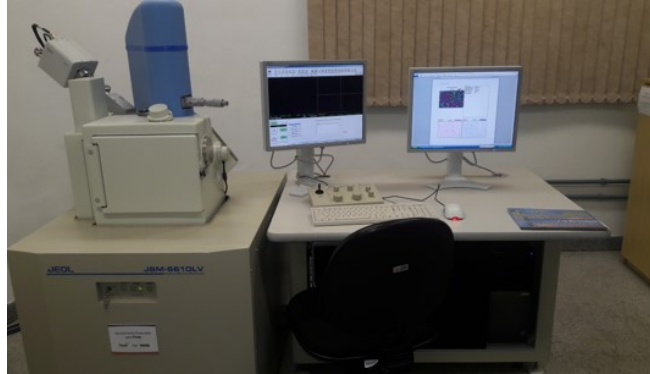


Figura 26 – Microscópio eletrônico de varredura do CEME-SUL-FURG.

Fonte: Adaptada de (CEME-SUL...).

6.5.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A AFM foi desenvolvida em 1980 com a intenção de medir forças menores de $1 \mu\text{N}$ entre a ponta do equipamento e a superfície da amostra (BHUSHAN, 2007). Essa técnica permite diferentes análises de amostras em escala nano e micrométrica. A principal aplicação é o estudo de topografia de superfície, diferente da MEV, a AFM não necessita da metalização de materiais não metálicos para realizar a medida, fornece imagens com maior resolução e, além disso, gera informações estatísticas quantitativas da superfície como, por exemplo, rugosidade r.m.s, declividade r.m.s, área de superfície, entre outras. Nesse trabalho utilizamos a AFM para obter informações da área superficial, rugosidade e declividade das estruturas que foram formadas pelo desbastamento da superfície.

A técnica AFM se baseia na interação entre uma ponta presente no equipamento e a superfície a ser analisada, através das interações de atração e repulsão interatômicas. O microscópio é composto de uma nano ponta que é fixada em uma ponteira flexível ligada a um cantilever. Interações atrativas ou repulsivas existem entre a ponta e a superfície, dependendo da distância. A força resultante dessas interações é responsável por fazer com que a ponta se aproxime e se afaste da superfície. O cantilever é preso em um *scanner* que tem um semi-condutor piezoelétrico que faz a varredura da altura h . Enquanto o *scanner* se desloca nas direções x, y a ponteira deflexiona o laser que reflete na parte contrária da ponta, como mostra a Figura 27. Esse feixe é direcionado para um fotodetector que mede as variações do feixe produzidas nas deflexões. O mapa tridimensional que representa a topografia da superfície é formado a partir do sinal analógico fornecido pelo semicondutor. O semicondutor piezoelétrico altera a altura do substrato de modo a deixar a posição do

laser constante. A leitura da voltagem do semiconductor representa a altura (HAUGSTAD, 2012).

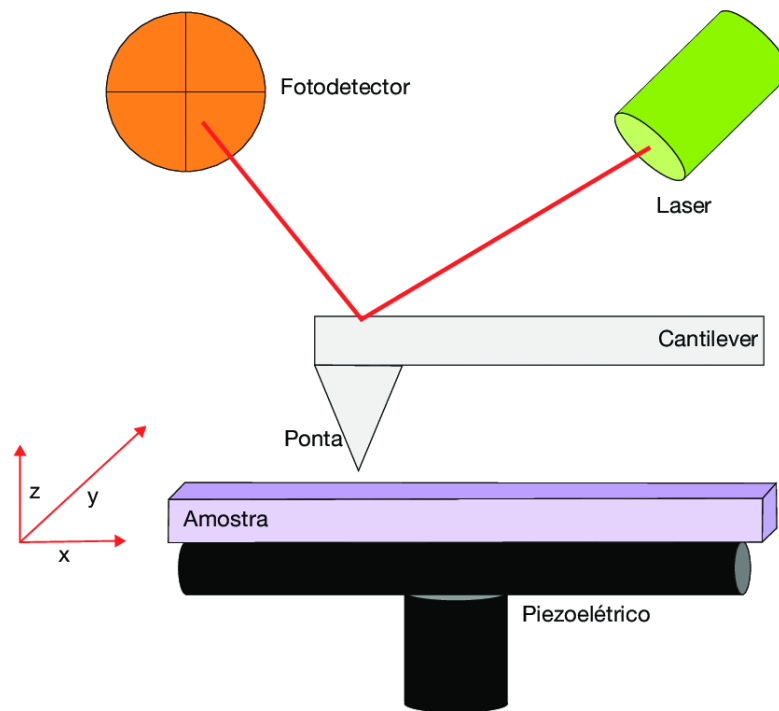


Figura 27 – Ilustração da composição do microscópio de força atômica.

Fonte: Adaptada de (FRANCA, 2018).

Existem alguns modos de operação possíveis, que devem ser escolhidos de acordo com cada amostra e o objetivo, são eles:

- **Modo contato:** É um modo indicado para medir amostras rígidas, uma vez que a ponta entra em contato com a superfície e pode causar dano à amostra, é comumente utilizado para a obtenção de imagens com alta resolução, atua na região de forças repulsivas.

- **Modo não contato:** Nesse caso a ponta fica distante da superfície dezenas de angstroms, logo, não existe contato, por isso é indicado para medidas de amostras muito moles. As imagens formadas não são tão ricas em detalhes por conta da ponta estar sempre afastada da amostra.

- **Modo de contato intermitente:** Nesse modo de medida a ponta oscila quase na sua frequência de ressonância. A amplitude da oscilação deve ser constante, ou seja, a ponta entra em contato com a superfície periodicamente. Essa técnica evita danos nas amostras e apresenta imagens de resolução maior que no modo não contato.

Para a análise das amostras estudadas nesse trabalho de pesquisa o modo escolhido foi o contato intermitente, pois a resolução das imagens fornecidas pelo modo não contato não seria suficiente e o modo contato poderia acabar danificando a topografia da superfície, uma vez que as estruturas de alumina não possuem grande resistência mecânica. Além

disso, a partir de testes, foi possível observar que o modo contato não consegue resolver a topografia dos filmes por apresentarem vales profundos, formando imagens com artefatos.

Essas medidas foram realizadas em três locais distintos. A ideia inicial deste trabalho era realizar todas as medidas de AFM no Fraunhofer IOF. Entretanto, por conta de problemas internos dos nossos colaboradores, as caracterizações dessas amostras levaram mais de um ano para acontecer. Neste tempo, procuramos outros colaboradores, do LCEM-UFSM para realização das medidas. Entretanto, essas análises não apresentaram resolução suficiente, por esse motivo optamos por realizar medidas no Ideia-PUCRS. Em janeiro de 2023 recebemos os resultados do Ideia-PUCRS e também do Fraunhofer IOF.

- **Caracterização por AFM - LCEM-UFSM:** As medidas foram realizadas em uma área de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ da superfície, buscando obter uma grande amostragem das estruturas superficiais. O equipamento utilizado foi um *Park NX10* (*Park Systems, Suwon - Coréia*), conforme mostrado na Figura 28, com sonda *TAP300G* de constante elástica de 40 N/m.



Figura 28 – Ilustração do microscópio de força atômica *Park NX10*.

Fonte: Adaptada de (PARK... ,)

- **Caracterização por AFM - Ideia-PUCRS:** As medidas foram realizadas em uma área de $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ e $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$ da superfície, buscando resolução que representasse a topografia real e amostragem suficiente para representar a superfície como um todo. O equipamento utilizado foi um *Dimension Icon* da Bruker, conforme mostra a Figura 29, com a sonda *TAP150A* de constante elástica de 5 N/m.

- **Caracterização por AFM - Franhoufer IOF:** Com a experiência das outras medidas, escolhemos a área de $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$ da superfície, que forneceu melhor custo benefício quando se busca resolução e amostragem. O equipamento utilizado foi um *Veeco*



Figura 29 – Ilustração do microscópio de força atômica *Dimension Icon* da Bruker.

Fonte: Adaptada de (BRUKER...,).

Dimension 3100 da *Veeco Digital Instruments Metrology Group*, mostrado na Figura 30, com sonda *scanasyst-air* de constante elástica de 0,4 N/m.

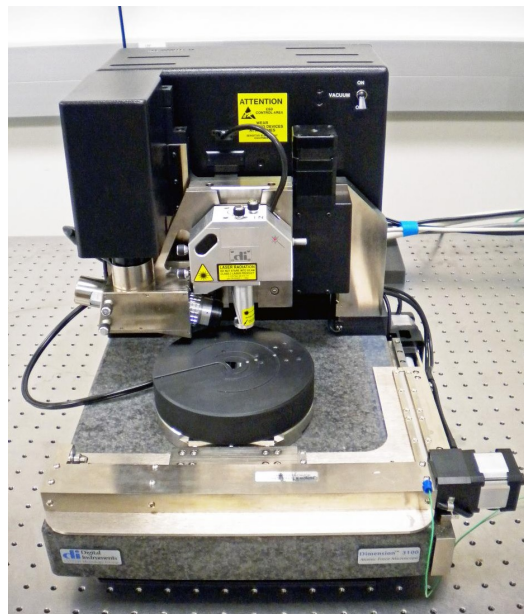


Figura 30 – Ilustração do microscópio de força atômica *Veeco Dimension 3100*.

Fonte: Adaptada de (VEECO...,)

Para a análise dos dados obtidos, foram utilizados os *softwares Gwyddion* e *NanoScope Analysis*. Todas as amostras foram “aplainadas”, que corresponde ao “*flateen*” no

NanoScope Analysis e “Alinhamento polinomial de grau 1” no *Gwyddion*. Posteriormente, foram extraídas as informações e imagens da topografia superficial.

6.5.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A técnica de medida XPS é amplamente utilizada para análise química de superfícies, pois permite o estudo de camadas superficiais muito finas (1-10 nm), sendo possível definir sua composição química, seus estados químicos e sua estrutura eletrônica. Pode ser utilizada em diversas amostras, como filmes finos, amostras biológicas, metais, polímeros, fibras, entre outros (HÜFNER, 2013).

O processo se baseia no efeito fotoelétrico, uma fonte de radiação eletromagnética irradia a amostra com um feixe de raios X. Os fotoelétrons que são emitidos pela amostra são coletados e a partir das energias cinéticas detectadas, que estão relacionadas com a energia de ligação, e do número de emissão (número de fotoelétrons detectados), é possível obter um espectro XPS que é representado por curvas de contagem de elétrons em função da energia. A ligação entre dois elementos químicos específicos está relacionada com um único espectro, a identificação é feita através da energia de ligação de cada fotoelétron, os picos nos fornecem as estruturas eletrônicas e os elementos de cada material (HÜFNER, 2013).

Entre os componentes principais do equipamento estão uma fonte de raios X, um contador de elétrons, uma câmara ultra-vácuo e uma câmara de transferência em vácuo, que permite a mudança de amostras sem que o sistema seja exposto à atmosfera, o que evita possíveis contaminações. O equipamento utilizado para realizar as medidas desse trabalho foi um espectrômetro de fotoelétrons de raios X Omicron EA 125, está representado na Figura 31 e pertence ao LAMAS-UFRGS (HÜFNER, 2013).



Figura 31 – Espectrômetro de raios X do LAMAS.

Fonte: Adaptada de (XPS-LAMAS...).

Para realização das medidas não foi necessária a preparação prévia das amostras, os parâmetros foram: pressão de base de 1×10^{-8} mbar, fonte de raios X AlK_{α} , energia do fóton de 1486,7 eV, voltagem do anodo de 15 kV, corrente de emissão 15 mA e potência da fonte de 225 W.

6.5.4 Método da gota séssil - Variação do volume

Para caracterização da molhabilidade foram realizadas medidas estáticas do AC e medidas dinâmicas dos AC de avanço e recuo para o cálculo da HAC. Para a obtenção dos valores de AC estáticos, uma gota de água foi depositada em três locais distintos da superfície, para cada gota de água uma foto foi registrada. Com os arquivos de imagem, os ângulos foram medidos utilizando-se o *software ImageJ*. A interface do *software ImageJ* está representada na Figura 32

Após abrir o arquivo, com a imagem da gota que se deseja medir o ângulo, o *ImageJ* possibilita traçar uma reta na interface líquido-sólido e outra na interface líquido-gás, assim, o *software* calcula o ângulo entre as duas retas como representado na Figura 32.

Como relatado no Capítulo 3, a medida de histerese, que é um parâmetro essencial para o estudo da molhabilidade da superfície, pode ser calculada a partir do método da gota séssil por variação do volume (ERAL; OH et al., 2013). Nessa técnica de medida, uma análise do aumento e da redução do volume da gota é realizada. Durante essa variação um vídeo é gravado e os ângulos de avanço e recuo são estudados a partir da gravação. Os ângulos de avanço foram definidos no processo de expansão da gota, nos momentos em

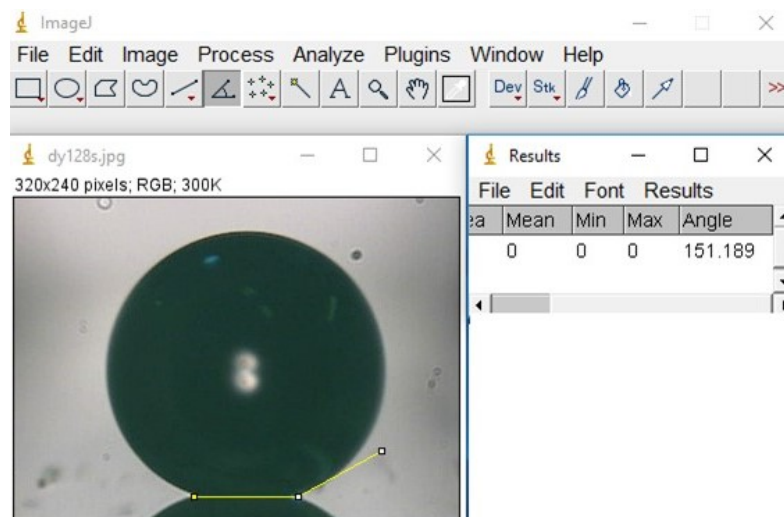


Figura 32 – Imagem registrada da tela do computador com a interface do *software ImageJ*, no momento de uma medida de AC.

Fonte: Construída pelo autor.

que a linha tripla se desloca. Da mesma forma, os ângulos de recuo foram definidos no processo de retração da gota, a partir do deslocamento da linha tripla. Então, imagens de cada instante de interesse do vídeo foram registradas, para possibilitar a medida dos ângulos através do *ImageJ*.

A ideia principal desse trabalho é correlacionar a topografia com a molhabilidade. Em razão disso, a análise da molhabilidades foi realizada nos três conjuntos de amostras caracterizadas por AFM. O primeiro conjunto de amostras analisado, foram caracterizadas molhabilidade estática e dinâmica no LAMAS-UFRGS. O segundo conjunto de amostras foi caracterizada apenas a molhabilidade estática no CDC-Bio-UFPEL, já que o equipamento do LAMAS-UFRGS estava em manutenção. Com a necessidade da análise dinâmica da molhabilidade, construímos um equipamento para medida do AC estático e dinâmico no CCAF-UFPEL, onde o último grupo de amostras foi caracterizado.

• **Caracterização dinâmica e estática da molhabilidade - LAMAS-UFRGS:** Para as análises em questão, o volume para o início da medida foi definido como $5 \mu\text{l}$, a gota atingiu $30 \mu\text{l}$ e então retornou para $5 \mu\text{l}$, com taxa de variação de $1 \mu\text{l/s}$. Além disso, foram registradas três imagens de uma gota com $5 \mu\text{l}$ em três posições distintas nas superfícies das amostras para medida do ângulo de contato estático, ou aparente (AC), sem variação de volume. O LAMAS-UFRGS conta com um equipamento goniômetro Kruss (DSA 100S/2014), representado na Figura 33.

Este equipamento é composto, principalmente, por uma seringa com agulha hidrofóbica, um suporte para a amostra que pode se movimentar nas três direções, um sistema de vídeo com câmera, um sistema óptico para ampliação da imagem, um prisma, uma fonte de luz e um *software* para o controle da medida. O esquema da Figura 33 mostra

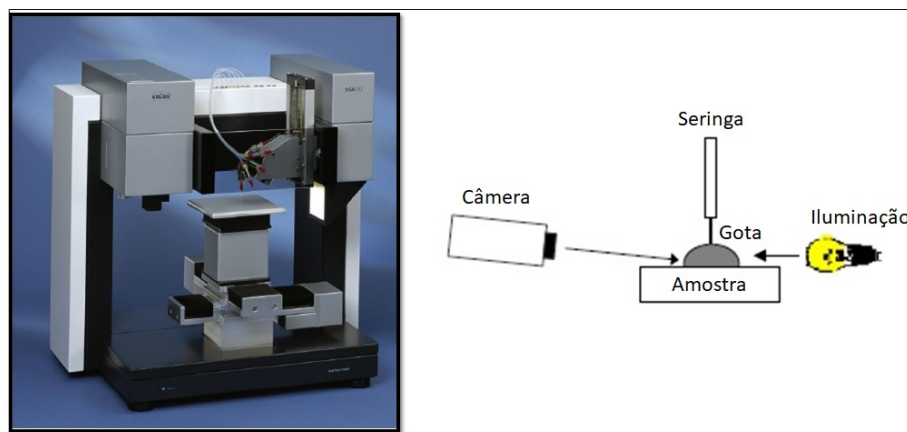


Figura 33 – Goniômetro Kruss (DSA 100S/2014) do LAMAS com representação do aparato de medida.

Fonte: Adaptada do manual do equipamento.

como ficam posicionadas a seringa, a câmera e a fonte de luz para realização da medida. Inicialmente, através do *software*, é possível definir os volumes inicial e final da gota e também a taxa de variação desse volume. Em seguida, a agulha é posicionada tão próxima da superfície quanto possível, e então a gota é formada com o volume inicialmente definido, o sistema para por um instante e então a gota é inflada até o volume máximo. Para completar o ciclo, desinfla automaticamente e retorna para o volume inicial, enquanto o vídeo é gravado e reproduzido na tela do computador.

- **Caracterização estática da molhabilidade - CDC-Bio-UFPel:** Nesse caso, a análise dos AC estáticos foi realizada para uma gota de $10 \mu\text{l}$, depositada com uma micropipeta em três regiões diferentes da superfície.

O equipamento disponível no CDC-Bio é um *Theta Lite Optical Tensiometer TL100* da *Biolinscientific*, representado na Figura 34. O tensiômetro composto, principalmente, por uma câmera que permite um aumento da gota a ser analisada, fonte de luz, suporte para amostra e um suporte para posicionar a micropipeta que deposita a gota na superfície. Nesse caso, o processo é realizado manualmente. Um *software*, capaz de medir os valores do AC automaticamente, a partir da definição da linha tripla, acompanha o equipamento.

- **Caracterização dinâmica e estática da molhabilidade - CCAF-UFPel**

O dispositivo de medida de ângulo de contato (DMAC) do grupo CCAF foi construído sobre uma estrutura de microscópio óptico. Ele é composto, principalmente, por uma seringa com agulha hidrofóbica, um suporte para a amostra, o qual é possível movimentar na direção vertical, e um microscópio digital de bancada do tipo *Rievcau*, com ampliação de 1600x, já com iluminação inclusa. O esquema da Figura 35 mostra uma foto do equipamento e a disposição dos seus componentes. O controle da medida é feito a partir de uma plataforma Arduíno, onde é possível escolher entre medida estática

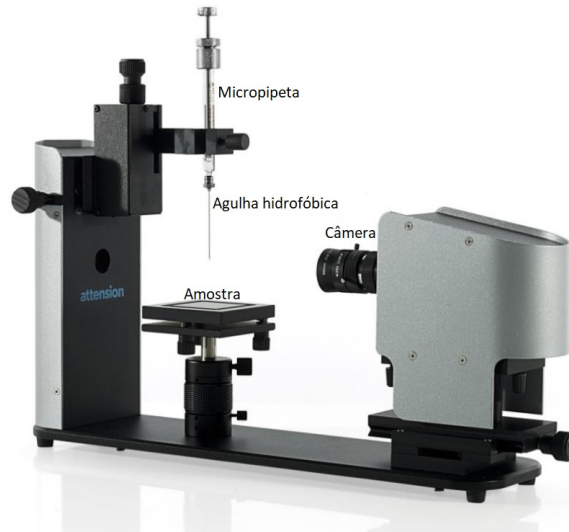


Figura 34 – *Theta Lite Optical Tensiometer TL100* do CDC-Bio.

Fonte: Adaptada do manual do equipamento.

(medida do AC), na qual basta definir o volume da gota que se deseja depositar sobre a superfície, ou então, medida dinâmica (para medida dos ângulos de avanço e recuo e cálculo da histerese). No último caso, é possível definir o volume inicial da gota, a taxa com a qual a gota é inflada e desinflada, e o volume máximo que a gota atinge. O processo é o mesmo do goniômetro Kruss, um vídeo é gravado enquanto a gota infla e desinfla para que depois os ângulos possam ser analisados.



Figura 35 – Dispositivo de medida de ângulo de contato (DMAC) do grupo CCAF.

Fonte: Construída pelo autor.

Para as análises com o DMAC, foram realizadas medidas estáticas de AC com

três volumes diferentes de gota de água destilada: 10 μl , 15 μl e 20 μl , em três posições distintas nas superfícies das amostras. Nas medidas dinâmicas, foi utilizado volume inicial da gota de 10 μl e volume máximo de 30 μl , com taxa de variação de 2 $\mu\text{l/s}$, um vídeo para cada amostra foi gravado.

7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através das técnicas de caracterização descritas no capítulo 6.

7.1 Resultados - XPS

O objetivo da medida por XPS foi analisar se existe diferença na composição química dos filmes com diferentes rugosidades, além de aferir a influência do surfactante na superfície. A Figura 36 mostra espectros XPS das amostras de alumina. Em 36a) o espectro se refere à amostra lisa, sem desbastamento (amostra hidrofílica), em 36b) o espectro se refere à amostra texturizada por 512 s (amostra hidrofílica), em 36c) o espectro se refere à amostra lisa, funcionalizada com Dynasytan (amostra hidrofóbica) e em 36d) o espectro se refere à amostra texturizada por 512 s, funcionalizada com Dynasytan (amostra hidrofóbica).

Como já relatado por Schiavon e colaboradores (SCHIAVON et al., 2022), é possível observar nas quatro amostras caracterizadas os picos referentes à alumina em 80 eV, 125 eV, 290 eV, 536 eV e 938 eV (KLEIN et al., 1999).

Em 80 eV e 125 eV é observado o orbital 2p Alumínio, em 536 eV e 938 eV os picos se referem ao orbital 1s do oxigênio, o que evidencia a formação do filme de óxido de Alumínio a partir do sol-gel sintetizado. Em 290 eV temos um pico referente ao orbital 1s do carbono (LEE et al., 2010), que provavelmente é remanescente da síntese.

Nas Figuras 36c) e 36d) são observados picos que não estão presentes nas Figuras 36a) e 36b), portanto, esses picos em 696 eV, 840 eV e 886eV se devem à presença do surfactante Dynasytan. Foi possível identificar que o maior desses picos (696 eV) se refere ao orbital 1s do flúor (SARKAR; FARZANEH; PAYNTER, 2010; TANG et al., 2015), sendo então o principal elemento presente no surfactante Dynasytan. Fato que era de se esperar, uma vez que o flúor é um dos elementos mais utilizados na promoção da hidrofobicidade (WOODWARD et al., 2003; MARTIN; BHUSHAN, 2017; KHANJANI et al., 2018), por conta de suas características atômicas, costuma promover baixa energia de superfície, é o elemento mais eletronegativo (3,98) o que o torna muito reativo. Uma vez ligado quimicamente, interage fracamente através de forças intermoleculares com a água, reduzindo a adesão da gota.

Comparando as amostras lisas e rugosas Figuras 36a) e 36b) e também 36c) e 36d), não existem diferenças entre as posições dos picos, assim como esperávamos. Com isso podemos afirmar que o desbastamento químico não promoveu mudanças significativas na

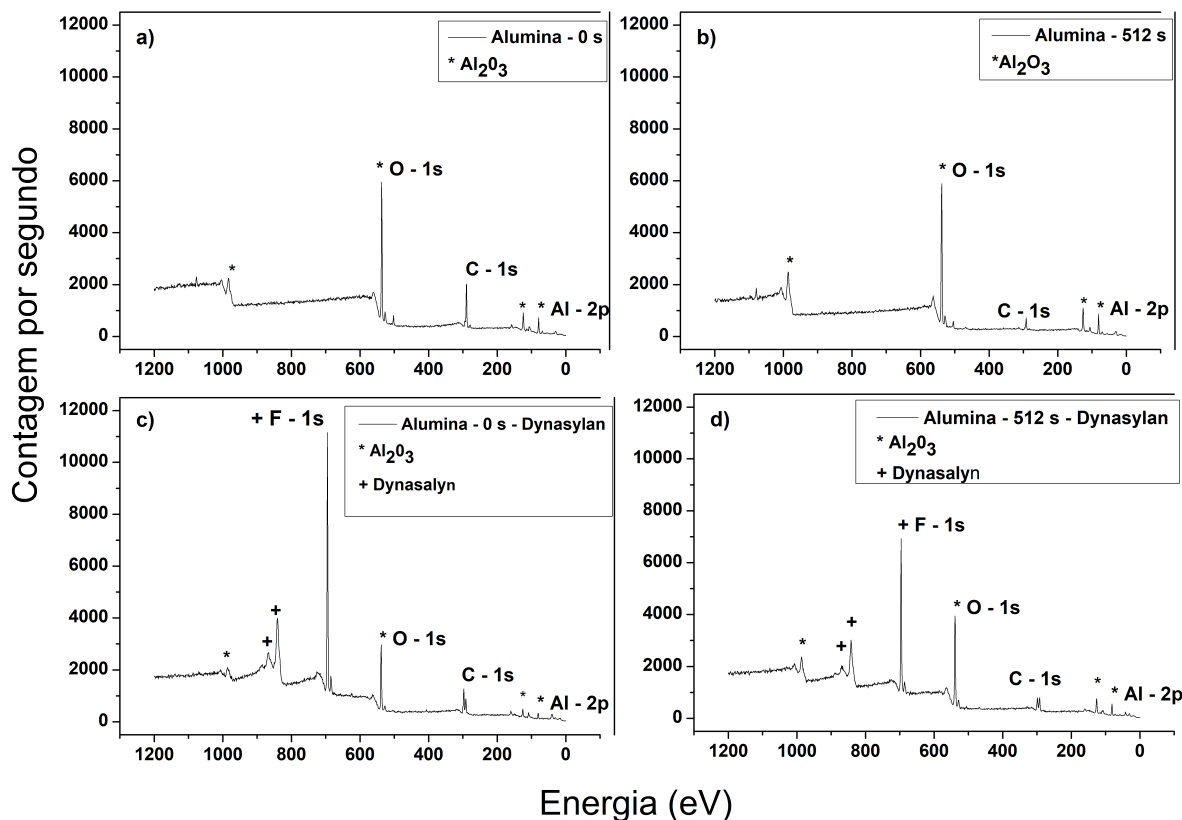


Figura 36 – Espectro XPS das amostras de alumina. Em a) o espectro se refere à amostra lisa, sem desbastamento, em b) o espectro se refere à amostra texturizada por 512 s, em c) o espectro se refere à amostra lisa, funcionalizada com Dynasylan e em d) o espectro se refere à amostra texturizada por 512 s, funcionalizada com Dynasylan.

composição química da superfície. A amplitude menor dos picos referentes ao Dynasylan na Amostra 512, se deve ao fato do filme ser nanométrico, sobre estruturas submicrométricas, espalhando os raios X. A partir das medidas de molhabilidade, que serão apresentadas a seguir, podemos afirmar que a amostra desbastada tem um potencial muito maior para superhidrofobicidade do que a amostra lisa, conforme já relatado na literatura (WANG et al., 2004). Com esses resultados temos a prova de que a topografia é o único fator que de fato influencia para obtenção da superhidrofobicidade. Por isso, consideramos a química da superfície equivalente para todas as amostras e nas próximas seções daremos maior atenção à topografia como único fator responsável pela obtenção da superhidrofobicidade.

7.2 Resultados - MEV

As medidas de MEV foram utilizadas como controle de qualidade das superfícies utilizadas no trabalho. Após a deposição do filme fino de alumina foi realizada medida de MEV para conhecer a topografia da superfície sem o desbastamento, ou seja, da amostra lisa. Após a realização do desbastamento químico foi realizada outra medida de MEV, para

comparar com a topografia anterior e, por fim, depois da deposição da camada surfactante foi realizada outra medida de MEV com a finalidade de observar se o Dynasylan mudou as estruturas formadas pelo desbaste, uma vez que, como relatado no Capítulo 6, buscamos evitar a formação de micelas na superfície.

A Figura 37 mostra a topografia das superfícies dos filmes de alumina. Em 37a) está a micrografia do filme liso, antes do desbastamento. É possível observar algumas ondulações, provenientes da deposição, mas em geral temos um filme liso, sem trincas ou estruturas na superfície, assim como esperávamos.

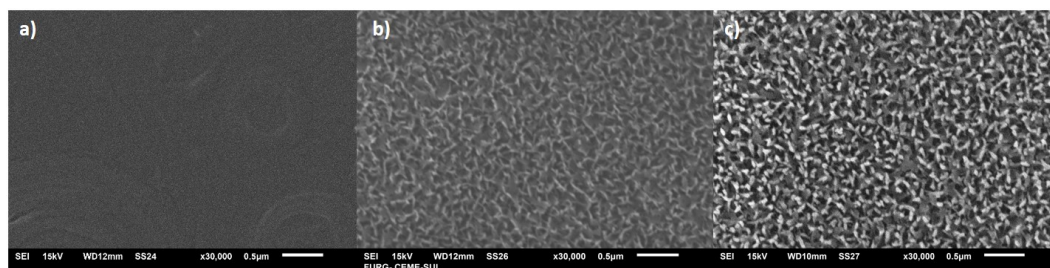


Figura 37 – Imagens produzidas por MEV das topografias das superfícies de alumina: a) lisa, sem exposição ao desbastamento; b) exposta ao desbastamento por 512 s; c) exposta ao desbastamento por 512 s, funcionalizada com surfactante Dynasylan F-8815.

Fonte: Construída pelo autor.

Em 37b) e 37c) estão as micrografias das superfícies rugosas de alumina, 37b) se refere ao filme texturizado por 512 s e 37c) se refere ao filme texturizado por 512 s com a camada de surfactante. É nítido que o desbastamento formou estruturas no filme, de forma uniforme e ordem de grandeza sub-micrométrica quando comparado à Figura 37a). Comparando as superfícies com e sem surfactante, observa-se que a topografia não foi significativamente influenciada pela camada de Dynasylan, o que significa que não houve formação de micelas. Podemos ter certeza de que o surfactante foi realmente depositado na superfície através de um teste feito no laboratório, uma pequena gota de água foi depositada na superfície após desbaste, nesse caso a gota espalhou na superfície, já na amostra que se diferencia apenas pela deposição do surfactante, a gota depositada apresentou um alto AC, como foi mostrado na Figura 24, o que significa que o surfactante foi capaz de diminuir a energia da superfície.

7.3 Resultados - AFM

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados de AFM obtidos na PUCRS - Laboratório Ideia, na UFSM e também no Fraunhofer IOF.

7.3.1 Medidas AFM - PUCRS

Como já mencionado, na PUCRS foram realizadas medidas com área de superfície de $(1 \times 1) \mu m^2$ e $(2 \times 2) \mu m^2$, os dados das superfícies foram extraídos utilizando o *software Gwyddion*. A Figura 38, mostra a topografia em 2D e 3D das amostras 0, 6, 10 e 16 com área de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$ e a Figura 39, mostra a topografia em 2D e 3D das amostras 32, 64, 128 e 512 com área de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$. Os valores de rugosidade r.m.s e declividades r.m.s. são apresentados nas respectivas superfícies.

Nas topografias apresentadas nas Figuras 38 e 39 fica nítido o aumento da rugosidade com o aumento do tempo de desbastamento. Analisando a Figura 38, a superfície da Amostra 0 mostra que o filme de alumina sem desbastamento é uniforme, com poucas estruturas, gerando uma rugosidade de apenas 2,203 nm. A rugosidade aumenta no caso da Amostra 6 (2,798 nm), entretanto, quando comparamos as amostras 6 e 10, notamos uma pequena redução na rugosidade, que pode ser uma pequena diferença referente a área escolhida para a medida, ou então, uma redução, por conta do tempo de desbastamento, da ondulação advinda da deposição do filme. Quando analisamos a Amostra 16, fica evidente a formação de estruturas distribuídas de forma uniforme na superfície, aumentando o valor da rugosidade para 11,76 nm.

Na Figura 39, que mostra as topografias das superfícies com tempos de desbastamento maiores, é evidente um aumento significativo no tamanho das estruturas na superfície, para a Amostra 32, a rugosidade atinge o valor de 26,54 nm, para a Amostra 64 o valor da rugosidade é 31,56 nm, a partir da imagem 2D da topografia é possível observar artefatos de medidas, o que se torna ainda mais acentuado na Amostra 128, que apresenta uma redução na rugosidade, atingindo 28,83 nm. No caso da Amostra 512 esse efeito é ainda maior, o valor da rugosidade medido foi 34,34 nm. A formação de artefatos é um efeito comum em AFM, principalmente quando o tamanho das estruturas é significativamente menor que a ponta usada e também, quando a parte superior da ponta não consegue adentrar nas estruturas superficiais, gerando um valor subestimado para o tamanho e a profundidade das estruturas (BRAGA; RICCI, 2004).

Acreditamos que, tanto para a Amostra 128 quanto para 512, os valores de rugosidade devem ser maiores, uma vez que, quanto mais rugosa é a superfície, maior é a distância pico-vale das estruturas, fato que acaba dificultando a entrada da ponta que varre a superfície entre as estruturas superficiais. Além disso, com o aumento do tempo de desbastamento, os topos das estruturas formadas acabam se tornando mais pontiagudos, o que acaba dificultando a medida de AFM e proporcionando a formação de artefatos.

A Figura 40 mostra as distribuições de alturas das superfícies com áreas de medida de $1 \times 1 \mu m^2$. Os gráficos na Figura 40a), 40b) e 40c) mostram curvas aparentemente gaussianas, o que indica uma distribuição aleatória de alturas.

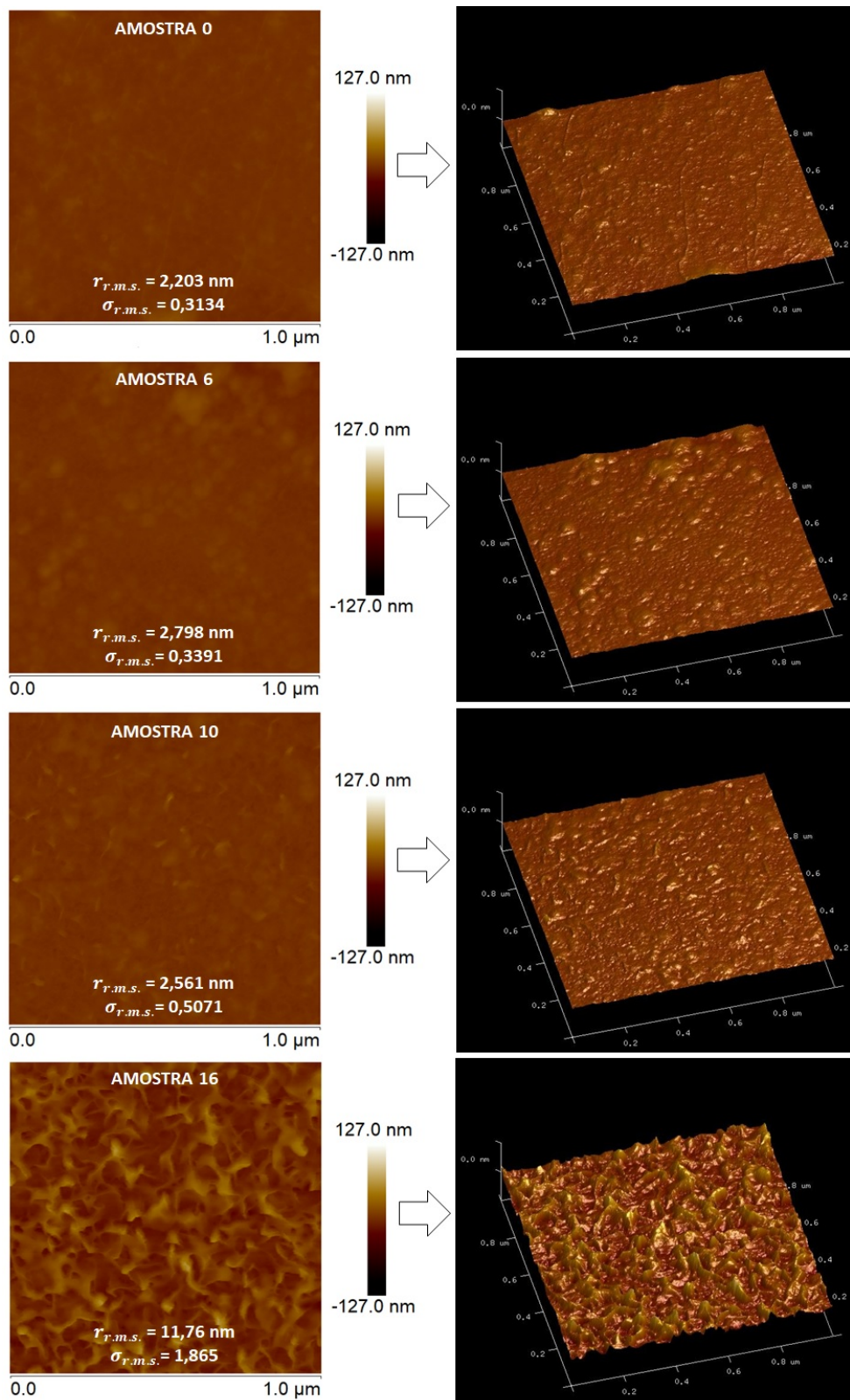


Figura 38 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D e 3D, texturizados por 0 s, 6 s, 10 s, e 16s, com área de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$.

Fonte: construída pelo autor.

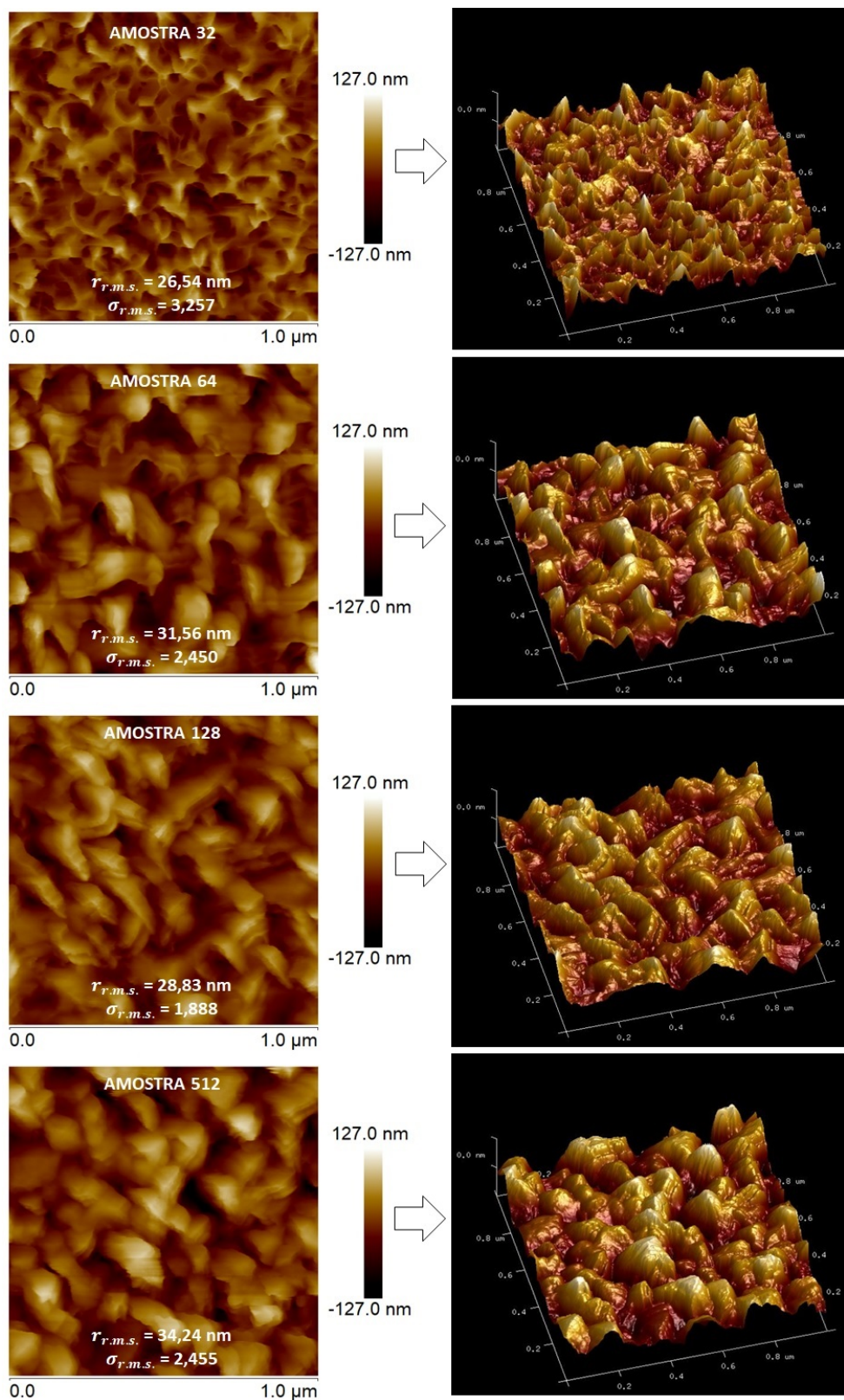


Figura 39 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D e 3D, texturizados por 32 s, 64 s, 128 s, e 512 s, com área de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$.

Fonte: construída pelo autor.

A partir da Figura 40d), pequenos picos representando a falta de amostragem nas

medidas, são evidentes, no entanto, o formato aparente da gaussiana permanece, indicando a distribuição aleatória de alturas. As Figuras 40f), 40g) e 40h) representam as amostras mais rugosas, onde houve perda da resolução na medida. Um aumento significativo das alturas (h) é indicado a partir da Figura 40e). A distância entre o vale mais profundo e o pico mais alto fica em torno de 200 nm para as Figuras 40f) e 40g), e supera 200 nm para o caso da Figura 40h).

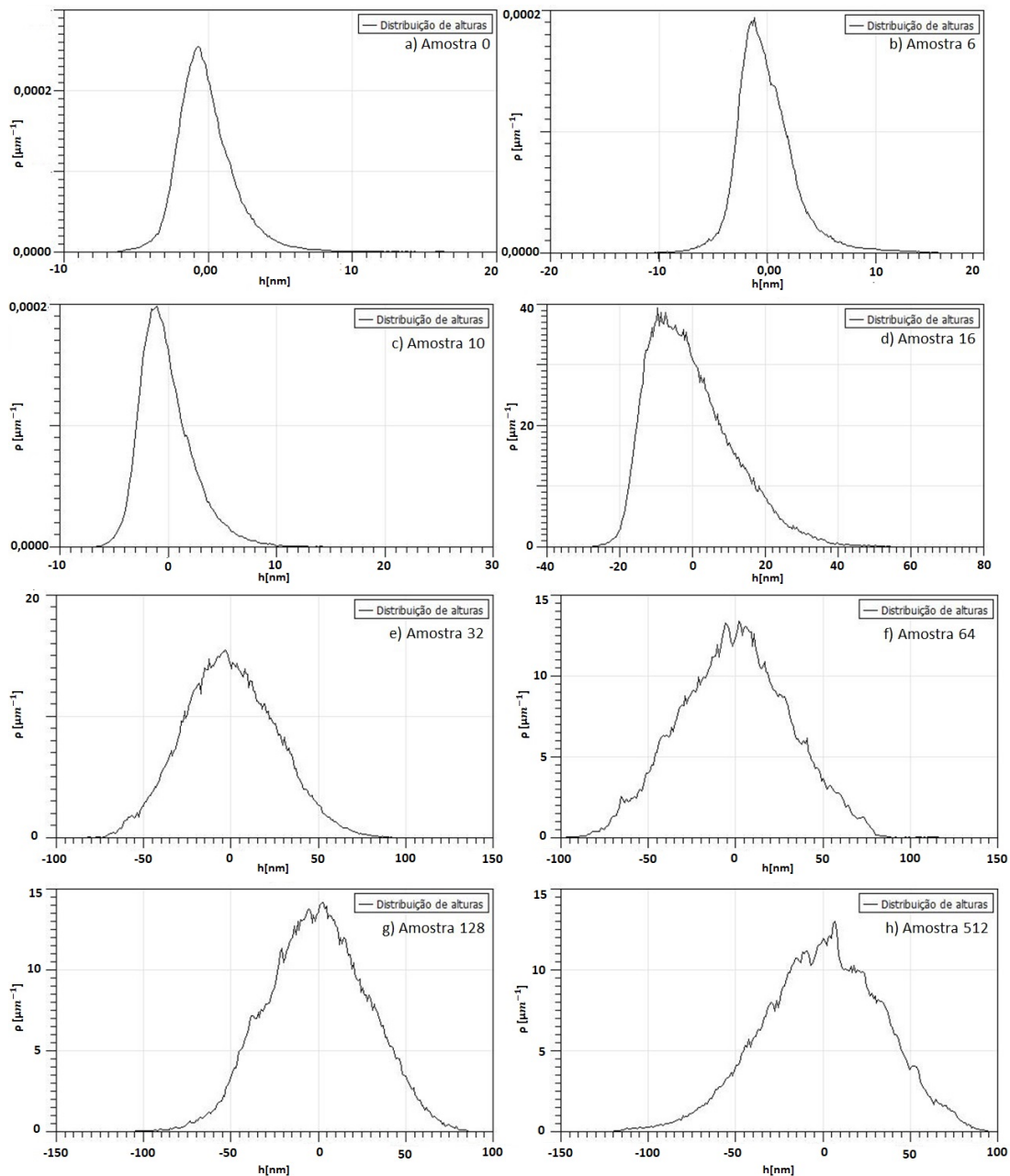


Figura 40 – Distribuições de Alturas no caso da área de medida de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ para: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 64; g) Amostra 128 e h) Amostra 512.

Fonte: Construída pelo autor.

A Figura 41, mostra a topografia em 2D e 3D das amostras 0, 6, 10 e 16 com área de medida de $(2 \times 2) \mu m^2$ e a Figura 42, mostra a topografia em 2D e 3D das amostras 32, 64, 128 e 512 com área de medida de $(2 \times 2) \mu m^2$. Os valores de rugosidade r.m.s e declividades r.m.s. são apresentados nas respectivas superfícies. Analisando as Figuras 41 e 42, a rugosidade das amostras aumenta com o aumento do tempo de desbastamento, assim como o esperado. O aumento mais significativo ocorre entre os tempos 16s e 32s. A resolução das topografias mais rugosas (Amostras 64, 128 e 512) parece melhor na Figura 42, quando comparadas à Figura 39. Mesmo assim, na Figura 42 a Amostra 128 apresenta pequenos defeitos de medidas, onde os topos das estruturas não estão bem resolvidos. Na mesma figura, a Amostra 512 parece bem resolvida na parte superior da imagem, analisando cuidadosamente, é possível notar uma perda de resolução na parte inferior. Para comprovar essa suspeita, selecionamos a área bem resolvida e calculamos a rugosidade r.m.s, o valor obtido foi 40,49 nm que é superior ao obtido para toda a área medida (37,62 nm), afirmando nossa teoria. Isso mostra que pequenos defeitos na medida podem influenciar significativamente os valores mensuráveis da topografia.

A Figura 43 mostra a distribuição de alturas das superfícies com áreas de medida de $2 \times 2 \mu m^2$. Os gráficos na Figura 43a), 43b) e 43c) também apresentam curvas aparentemente gaussianas, indicando distribuições aleatórias de alturas. Os picos referentes à amostragem baixa aparecem a partir da Figura 43d), entretanto o formato aparente da gaussiana se mantém. É interessante notar que as curvas para as Amostras 128 e 512 na Figura 43 parecem gaussianas mais bem comportadas, quando comparadas com as curvas para as Amostras 128 e 512 da Figura 40, indicando uma melhora na amostragem das estruturas, já que que a área de medida $2 \times 2 \mu m^2$ contém amostragem maior da superfície, representando melhor a topografia superficial como um todo. Além disso, é possível notar que a distância entre o vale mais profundo e o pico mais alto fica em acima de 200 nm no caso da Figura 43h). O perfil, supostamente gaussiano, das amostras viabiliza a aplicação do modelo proposto na Seção 3.3. As distribuições de alturas parecem favorecer a isotropia da superfície, conforme discutido no Apêndice B.

A Tabela 4 reúne as informações estatísticas de superfície, como PRW, rugosidade r.m.s e declividade r.m.s., obtidas para as áreas de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$ e $(2 \times 2) \mu m^2$ através do *software Gwyddion*. Analisando a tabela é possível notar que para a área de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$ a amostra que apresenta maior PRW é a Amostra 32, enfatizando a perda da resolução nas medidas das Amostras 64, 128 e 512, uma vez que o esperado seria o aumento da área rugosa com o aumento do tempo de desbastamento. O mesmo é observado para declividade r.m.s, que aumenta com o tempo de desbastamento até a Amostra 32. Quando comparamos com os valores para a área de medida de $(2 \times 2) \mu m^2$, o valor do PRW e da declividade aumenta até a Amostra 64 e então reduz nas de maiores tempos de desbastamento, indicando a perda de resolução nas Amostras 128 e 512.

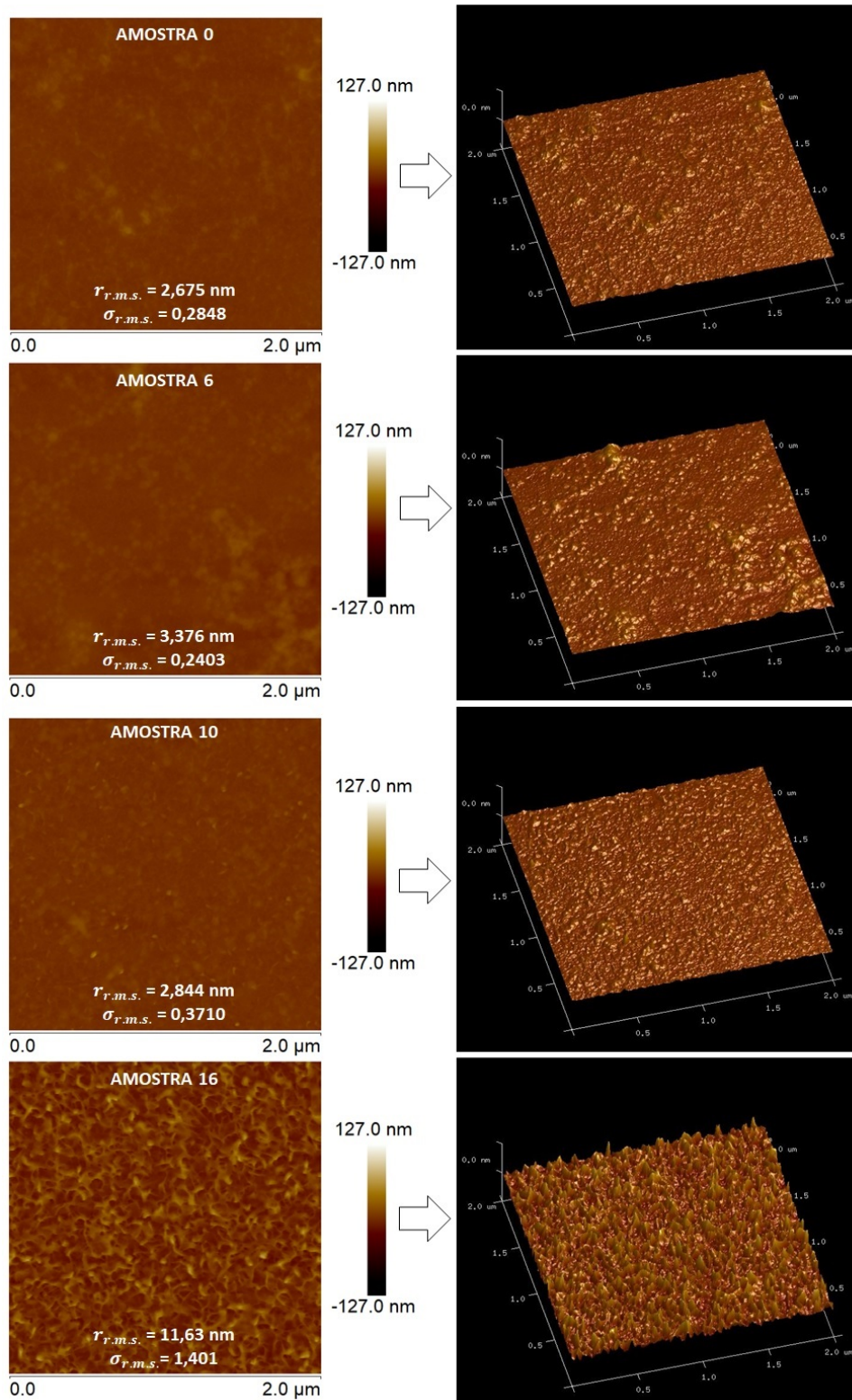


Figura 41 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D e 3D, texturizados por 0 s, 6 s, 10 s e 16 s, com área de medida de $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$.

Fonte: construída pelo autor.

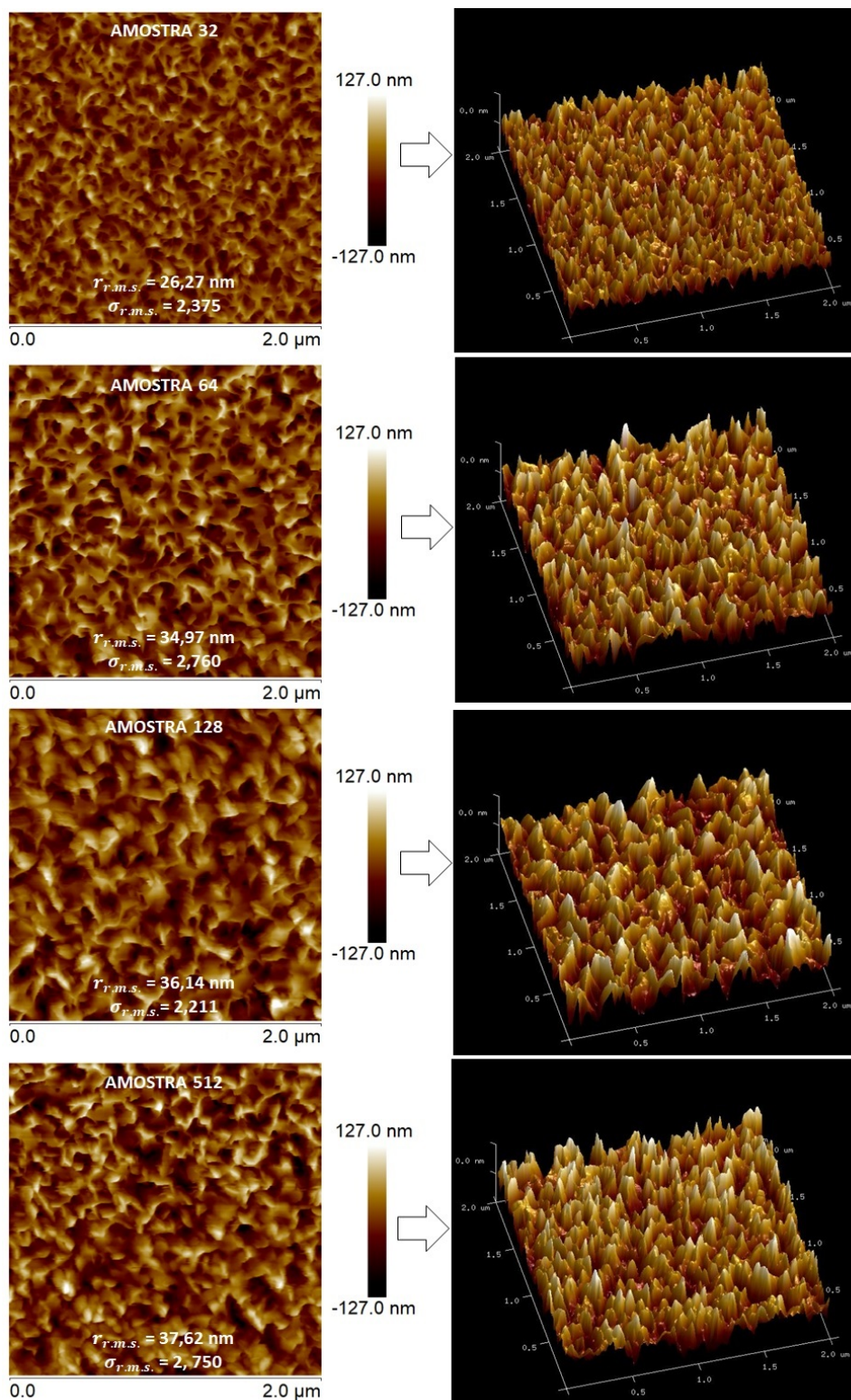


Figura 42 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D e 3D, texturizados por 32 s, 64 s, 128 s, e 512 s, com área de medida de $(2 \times 2) \mu m^2$.

Fonte: construída pelo autor.

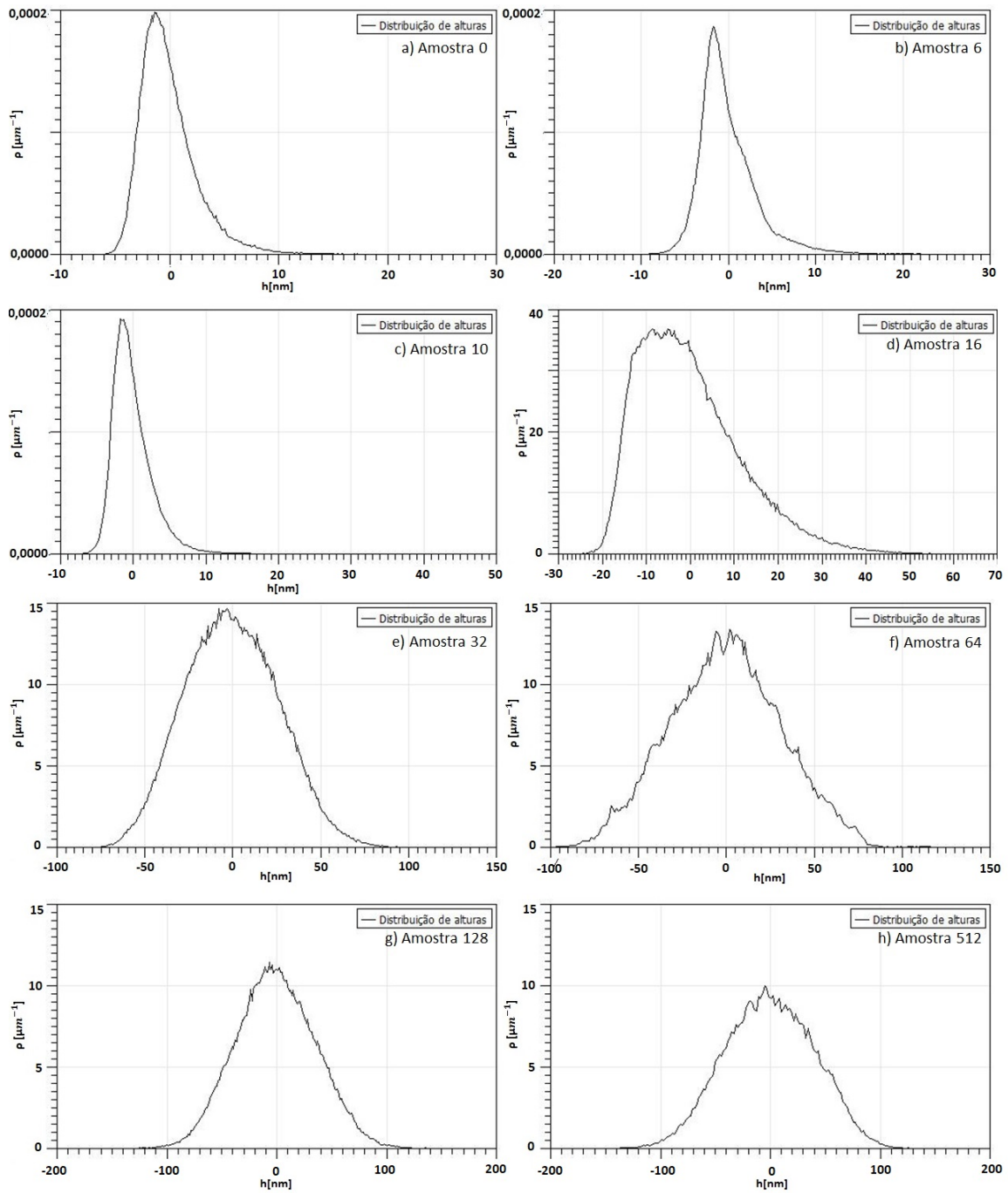


Figura 43 – Distribuições de Alturas no caso da área de medida de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ para: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 64; g) Amostra 128 e h) Amostra 512.

Fonte: Construída pelo autor.

Tabela 4 – Valores de PRW, rugosidade r.m.s e declividade r.m.s., obtidos para as áreas de medida de $1 \times 1 \mu m^2$ e $2 \times 2 \mu m^2$.

	$r_{r.m.s}$ (nm)	r_w (1×1) μm^2	$\sigma_{r.m.s}$	$r_{r.m.s}$ (nm)	r_w (2×2) μm^2	$\sigma_{r.m.s}$
Amostra 0	2,203	1,056	0,3134	2,675	1,036	0,2848
Amostra 6	2,798	1,049	0,3391	3,376	1,026	0,2403
Amostra 10	2,561	1,092	0,5071	2,844	1,054	0,3710
Amostra 16	11,76	1,706	1,865	11,63	1,519	1,401
Amostra 32	26,54	2,426	3,257	26,27	2,101	2,375
Amostra 64	31,56	1,935	2,450	34,97	2,207	2,760
Amostra 128	28,83	1,769	1,888	36,14	1,965	2,211
Amostra 512	34,24	1,936	2,455	37,62	2,232	2,750

A mesma análise realizada para a rugosidade na parte bem resolvida da Amostra 512 foi feita para o PRW e para a declividade r.m.s, os valores obtidos foram 2,536 e 3,349, respectivamente, que são consideravelmente maiores quando comparados aos valores medidos em toda a área (2×2) μm^2 . Esses resultados indicam que, provavelmente, os valores de PRW, rugosidade r.m.s. e declividade r.m.s. para a Amostra 128 também são maiores dos que obtidos pela técnica AFM.

7.3.2 Medidas AFM - UFSM

Como já relatado, na UFSM foram realizadas medidas de AFM com uma área de (10×10) μm^2 . Apresentamos na Figura 44 as topografias em 2D das amostras, em uma área de (10×10) μm^2 . No caso das Amostras 0 e 6 é possível observar algumas ondulações na superfície, devido à deposição dos filmes. Essas ondulações, não foram observados nas áreas de medida de (1×1) μm^2 e (2×2) μm^2 , fato explicável, já que representam áreas menores.

As rugosidades das Amostras 0 e 6 são maiores quando comparadas às áreas de medida de (1×1) μm^2 e (2×2) μm^2 , por conta das ondulações na medida da área (10×10) μm^2 , além disso a rugosidade reduz entre as Amostras 0 (6,598 nm) e 6 (5,699 nm), o que está relacionado com a suavização das ondulações submetidos ao pequeno tempo de desbastamento (6 s). No caso da Amostra 10, já é possível observar as estruturas formadas pelo desbastamento e a diminuição gradativa dos aglomerados, quando analisamos a Amostra 16, isso se torna ainda mais evidente. A rugosidade aumenta gradativamente com o tempo de desbastamento de 6 s até 512 s. No entanto parece que atinge um platô, e a partir da Amostra 16 apresenta uma diferença significativa das áreas de medidas de (1×1) μm^2 e (2×2) μm^2 . Essa diferença é ainda maior para as amostras mais rugosas, com tempos de desbastamento de 32 s, 64 s, 128 s e 512 s, em que as medidas apresentam redução de mais da metade do valor obtido nas áreas de (1×1) μm^2 e (2×2) μm^2 . Há, claramente, perda da resolução na medida de área (10×10) μm^2 .

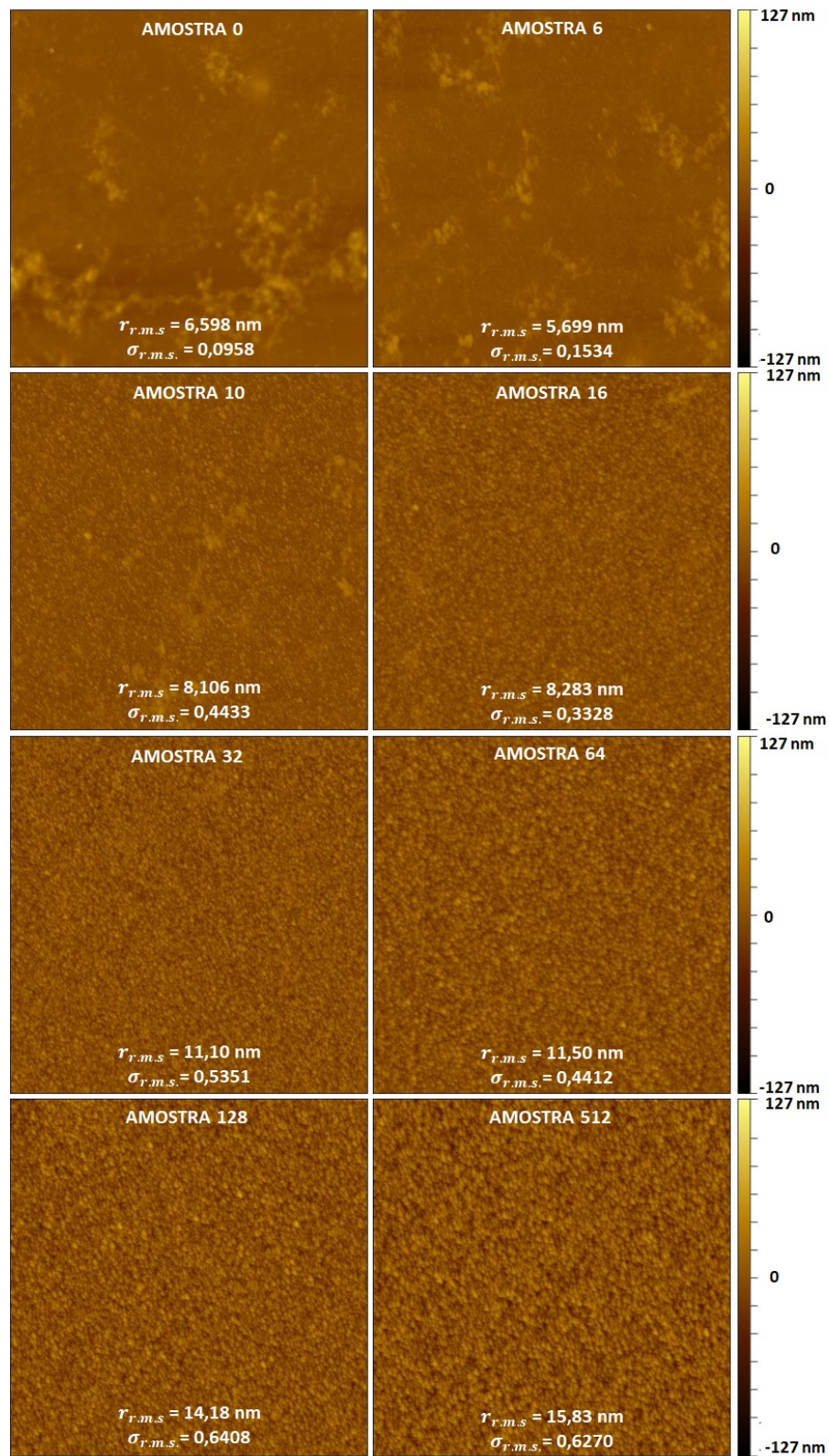


Figura 44 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D, texturizados por 0 s, 6 s, 10 s, 16s, 32 s, 64 s, 128 s, e 512 s, com área de medida de $(10 \times 10) \mu m^2$.

Fonte: construída pelo autor.

As distribuições de alturas para essas superfícies são mostradas na Figura 45. As Figuras 45a) e 45b) apresentam curvas gaussianas, que representam distribuições de alturas aleatórias, levemente deslocadas. É provável que esse deslocamento se deva às estruturas de ordem maior observados nas topografias. Ainda é possível observar o deslocamento, porém de forma mais suave, na Figura 45c) referente à Amostra 10, e então vai reduzindo com o aumento do tempo de desbastamento, assim como observado com as ondulações na Figura 44. Os picos nas curvas aparecem, de forma mais significativa a partir da Figura 45c) referente à Amostra 10, assim como as estruturas formadas pelo desbastamento. É interessante comparar que, para o acaso das amostras mais rugosas (Figuras 45 e), f), g) e h)), a intensidade dos picos que compõe a curva gaussiana, é notavelmente menor quando comparamos com as áreas de medidas de $(1 \times 1) \mu m^2$ e $(2 \times 2) \mu m^2$, representadas nas Figuras 40 e 43, fato compatível com o aumento da área de medida e aumento da amostragem. Além disso, aqui as alturas são consideravelmente menores, quando comparadas com as áreas de medidas menores, decorrente da falta de resolução da medida. A amostra mais rugosa, Figura 45h), apresenta distância entre o vale mais profundo e o pico mais alto de aproximadamente 100 nm apenas.

A Tabela 5 reúne as informações estatísticas de superfície, como PRW, rugosidade r.m.s e declividade r.m.s., obtidas para a áreas de medida de $(10 \times 10) \mu m^2$ através do *software Gwyddion*.

Tabela 5 – Valores de PRW, rugosidade r.m.s e declividade r.m.s., obtidos para a área de medida de $10 \times 10 \mu m^2$.

	$r_{r.m.s}$ (nm)	r_w (10×10) μm^2	$d_{r.m.s}$
Amostra 0	6,598	1,004	0,0958
Amostra 6	5,699	1,010	0,1534
Amostra 10	8,106	1,080	0,4433
Amostra 16	8,283	1,049	0,3328
Amostra 32	11,10	1,119	0,5351
Amostra 64	11,50	1,085	0,4412
Amostra 128	14,18	1,164	0,6408
Amostra 512	15,83	1,159	0,6270

Os valores do PRW e da declividade r.m.s. na Tabela 5 também são reduzidos, quando comparados aos da Tabela 4. Essa redução está relacionada com o aumento da área de medida e perda da resolução da superfície. Esse fenômeno já foi observado por Kamusewitz e colaboradores, que analisaram valores do PRW para diferentes áreas de medida de superfícies poliméricas rugosas através da técnica AFM, foi observado que um aumento significativo da área acarreta a redução do PRW (KAMUSEWITZ; POSSART, 2003). O PRW representa a área rugosa superficial, que está diretamente relacionada com os valores de declividade r.m.s.. Portanto, atribuímos essa redução nos valores estatísticos

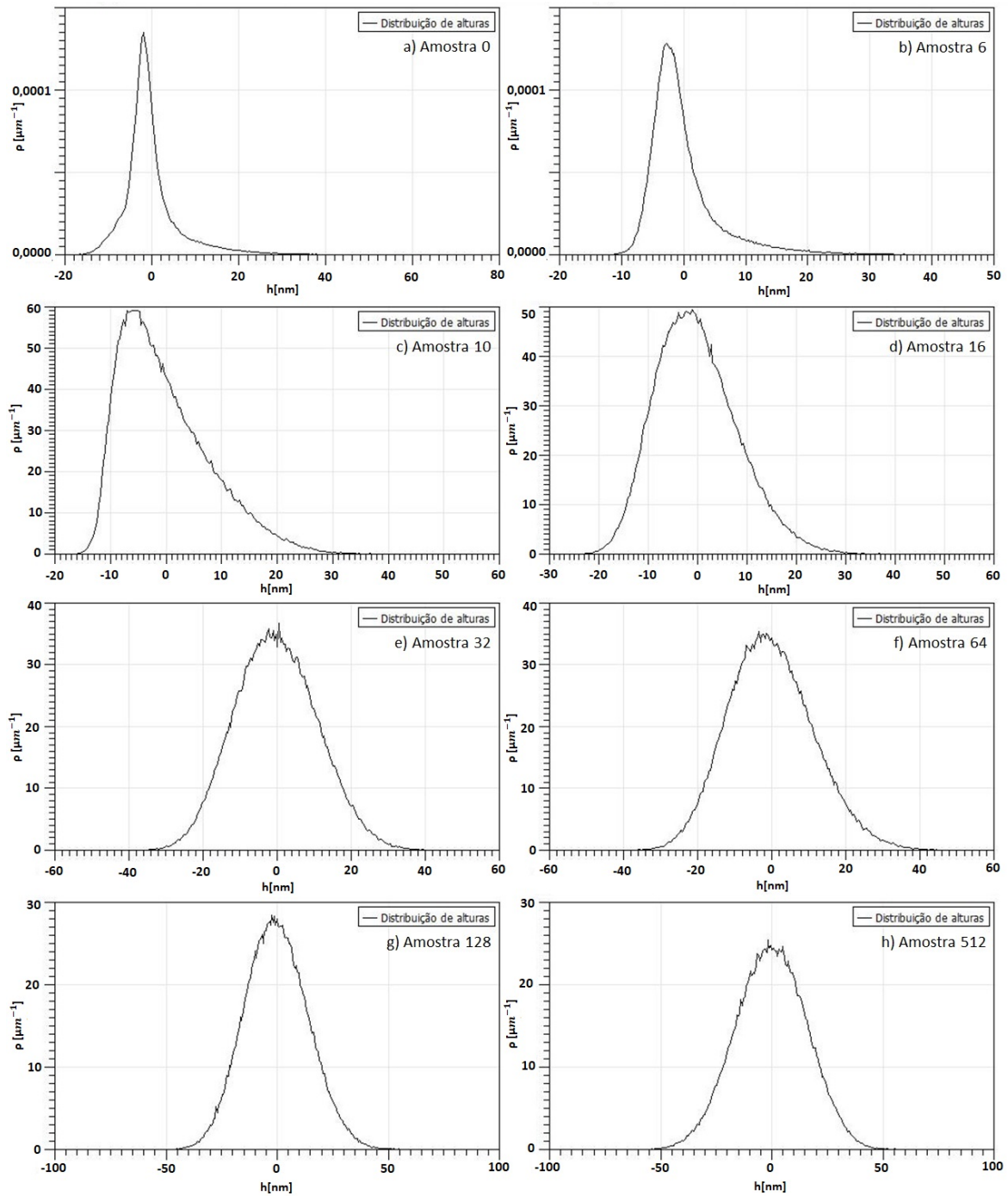


Figura 45 – Distribuições de Alturas no caso da área de medida de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ para: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 64; g) Amostra 128 e h) Amostra 512.

Fonte: Construída pelo autor.

das topografias das amostras com maiores tempos de desbastamento à limitação da técnica de AFM em medir grandezas de ordens significativamente menores que a área de medida.

7.3.3 Medidas AFM - Fraunhofer IOF

Com a experiência das medidas realizadas com área de $(10 \times 10) \mu m^2$ na UFSM, optamos por medir apenas a área de $(2 \times 2) \mu m^2$ no Fraunhofer IOF, buscando aliar amostragem e resolução suficientes. Nesse caso foram medidas apenas amostras desbastadas por 0 s, 6 s, 10 s, 16 s, 32 s, 128 s e 512 s. As imagens das topografias dessas superfícies vieram prontas, por esse motivo não estão apresentadas de forma padronizada, na mesma escala das anteriores, na Figura 46. Junto com as imagens, recebemos os dados de altura das superfícies. Então, foi necessária a elaboração de um programa, que está apresentado no Apêndice E, para o cálculo do PRW, declividade r.m.s e rugosidade r.m.s.. Esses valores estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de PRW, rugosidade r.m.s e declividade r.m.s., obtidos para a área de medida de $2 \times 2 \mu m^2$, realizadas no Fraunhofer IOF.

	$r_{r.m.s}$ (nm)	r_w (2×2) μm^2	$d_{r.m.s}$
Amostra 0	3,949	1,018	0,2152
Amostra 6	4,490	1,043	0,3206
Amostra 10	11,30	1,283	0,8695
Amostra 16	17,76	1,449	1,144
Amostra 32	29,52	2,262	2,480
Amostra 128	34,93	2,090	2,265
Amostra 512	36,58	2,250	2,472

Na tabela 6 fica claro o aumento da rugosidade com o tempo de desbastamento. Os valores do PRW e da declividade r.m.s. se comportam da mesma forma, exceto a partir da Amostra 32 que apresenta valores altos (2,262 e 2,480, respectivamente), quando comparados aos valores das Amostras 128 e 512. Analisando a topografia da Amostra 32 na Figura 46, notamos um artefato de medida, comum em AFM. Em amostras bastante rugosas, algumas vezes a ponta que varre a superfície acaba “arrastando” as estruturas e formando uma topografia que não é fiel à superfície analisada. Acreditamos que essa inclinação visível das estruturas na Amostra 32 da Figura 46, acabou elevando o valor da declividade r.m.s. para essa amostra. Entretanto, os valores obtidos para as Amostras 128 e 512, são relativamente próximos dos apresentados na Tabela 4, evidenciando a reprodutibilidade e repetitividade na produção das amostras.

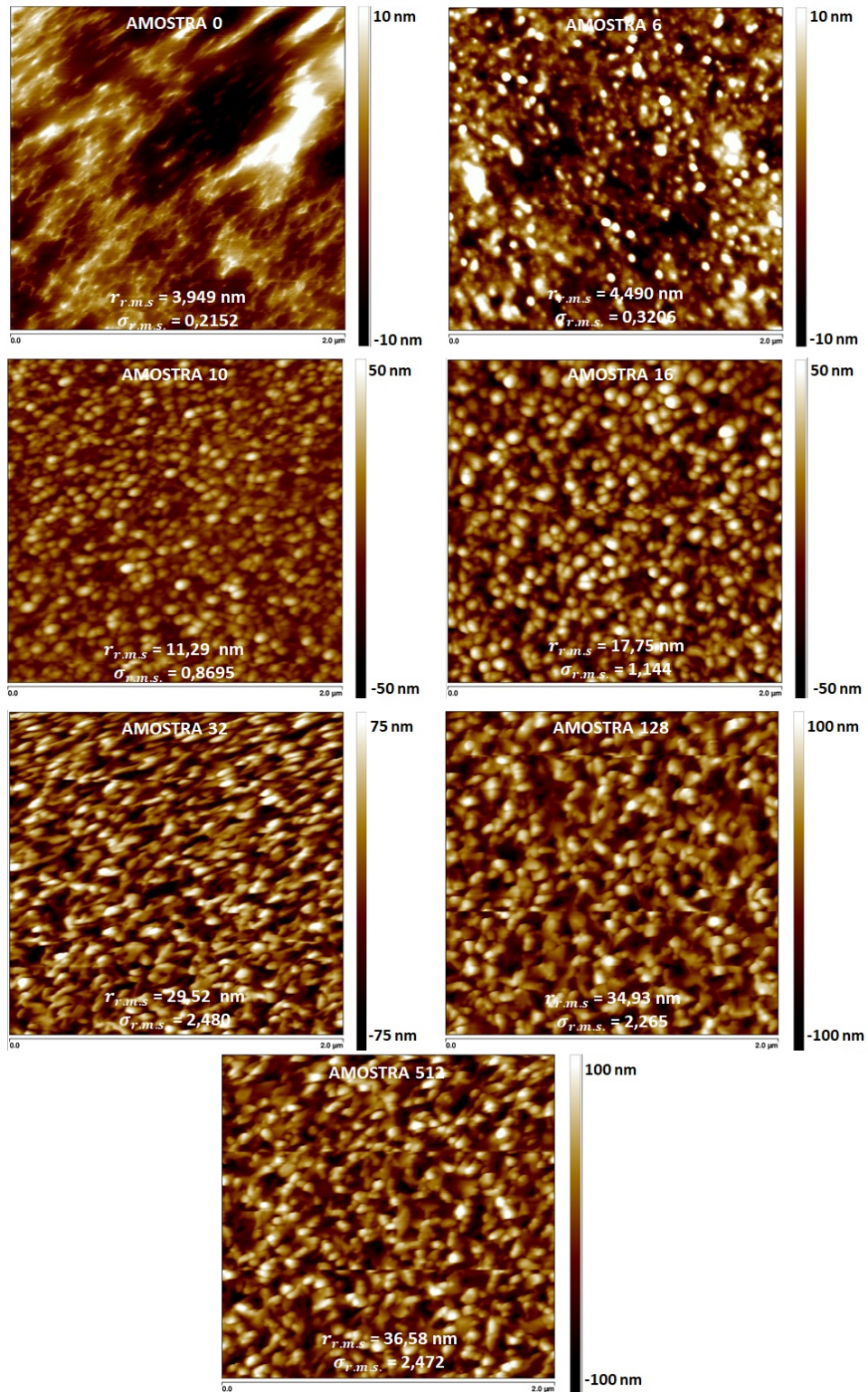


Figura 46 – Representação da topografia dos filmes de alumina em 2D, texturizados por 0 s, 6 s, 10 s, 16s, 32 s, 128 s, e 512 s, com área de medida de $(2 \times 2) \mu m^2$, realizadas no Fraunhofer IOF.

Fonte: construída pelo autor.

7.4 Resultados - Molhabilidade

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através das medidas de AC estático e dinâmico. Assim como as medidas de AFM, as medidas de molhabilidade também foram realizadas em três lugares distintos. Em dois dos conjuntos de amostras foi medido AC estático e dinâmico, no LAMAS-UFRGS e CCAF-UFPeL. No outro conjunto foi medido apenas AC estático, no CDC-Bio - UFPeL. Os resultados serão apresentados a seguir.

7.4.1 Medidas realizadas no CDC-Bio - UFPeL

Como descrito na seção 6.5.4, as medidas de AC estático foram realizadas utilizando o *software ImageJ*. Na superfície de cada amostra foram registradas as imagens de três gotas com volume de $10 \mu\text{l}$ em regiões distintas, a fim de obter uma média e aferir o AC estático entre a água e a superfície. A Figura 47 mostra o registro de uma gota depositada sobre cada amostra funcionalizada, com a respectiva média do AC estático.

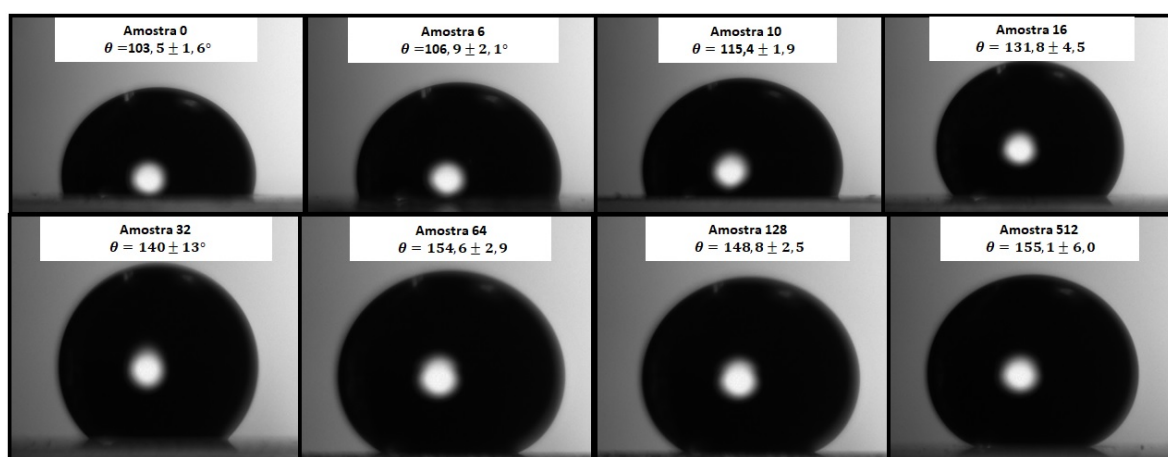


Figura 47 – Imagens de uma gota de água com volume de $10 \mu\text{l}$ depositadas sobre cada amostra funcionalizada, as médias para os AC são apresentadas com seus respectivos desvios do valor médio.

É possível observar na Figura 47 que o AC estático aumenta com o tempo de desbastamento. As estruturas superficiais começam a influenciar na molhabilidade da superfície a partir da Amostra 16, que atinge o AC de $131,83^\circ$, uma vez que já foi relatado que o limite do AC para superfícies lisas é 130° (NAKAJIMA; HASHIMOTO; WATANABE, 2001). A Partir da Amostra 32, o critério estático para a superhidrofobicidade foi atingido, dentro do intervalo de erro $\theta \geq 150^\circ$, atingindo uma ângulo de $155,10^\circ$ para a amostra com maior tempo de desbastamento (Amostra 512).

Essas amostras se referem às medidas de AFM realizadas na UFSM. Então, comparando os valores de AC com os valores da Tabela 5, não é possível obter grandes conclusões, uma vez que a área de medida de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ subestimou os valores de PRW, rugosidade

r.m.s. e declividade r.m.s., mas de modo geral, podemos dizer que houve o aumento do AC com o aumento dessas grandezas, indicando a suspensão da gota de água no topo das estruturas das superfícies mais rugosas (Amostras 32, 64, 128 e 512), diminuindo gradativamente as áreas molhadas entre as estruturas e aumentando, conseqüentemente, as frações de ar, com o aumento da declividade e força de capilaridade.

7.4.2 Medidas realizadas no CCAF-UFPeI

As medidas aqui discutidas, foram realizadas usando o DMAC do grupo CCAF. O AC estático foi medido colocando a gota de água em três posições distintas dos filmes de alumina funcionalizados, a fim de obter a média. Além disso, foram medidos para três volumes distintos da gota de água ($V = 10 \mu l$, $15 \mu l$ e $20 \mu l$). A Figura 48 mostra imagens da gota de $10 \mu l$ com suas respectivas médias do AC estático e seus respectivos desvios da média. Para os demais volumes, os valores estão apresentados apenas na Tabela 7, A Tabela 7 nos mostra que não existe grande variação do AC estático para diferentes volumes das gotas, de acordo com a literatura (MARMUR, 1994). As diferenças entre as médias do AC estático para os volumes de $10 \mu l$, $15 \mu l$ e $20 \mu l$, acabam ficando dentro da margem de erro na maioria dos casos.

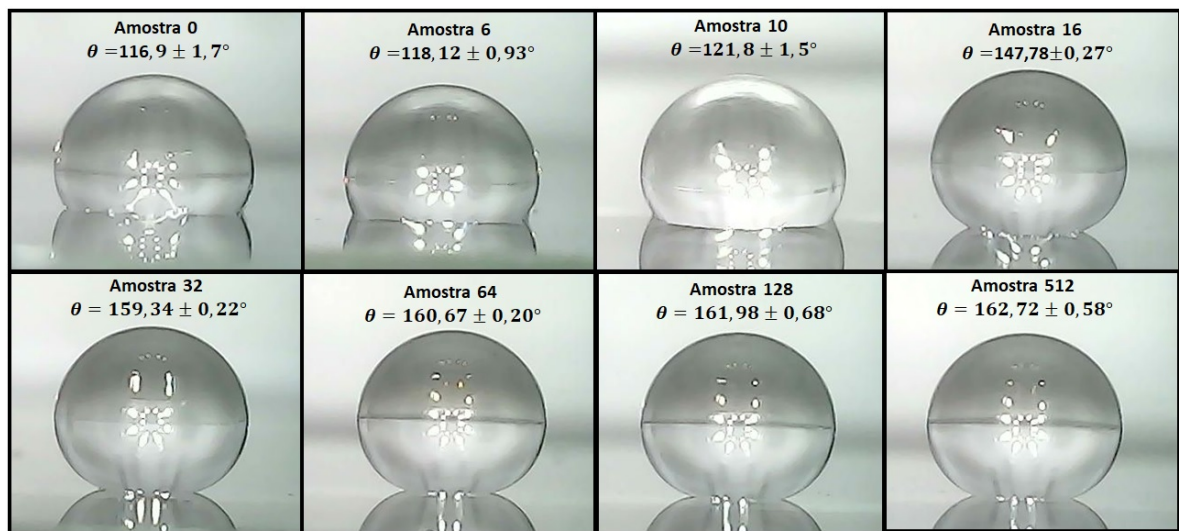


Figura 48 – Imagens de uma gota de água com volume de $10 \mu l$ depositadas sobre cada amostra funcionalizada, e as médias para os AC são apresentadas com seus respectivos desvios do valor médio.

Medidas de histerese também foram realizadas, usando a técnica de variação do volume. No entanto, os resultados evidenciaram alguns problemas na medida. A variação do volume foi realizada de $10 \mu l$ até $40 \mu l$ e de $40 \mu l$ até $10 \mu l$, com uma taxa de variação de $2 \mu l/s$. Para o caso dos ângulos de avanço, as medidas parecem coerentes, no entanto, a taxa de variação do volume pode ter variado durante o processo de desinflar a gota

para a medida dos ângulos de recuo. Outra possibilidade é a ocorrência do efeito *pinning*, que ocorre quando a gota gruda na superfície e então solta, abruptamente, gerando maior variação no ângulo (CHATAIN; JONGHE, 1996). Por isso, esses resultados estão apresentados no Apêndice C e serão utilizados apenas os valores dos AC estáticos para a correlação com a topografia.

Tabela 7 – Valores das médias obtidas a partir dos AC estáticos, com seus desvios do valor médio para gotas de 10 μl , 15 μl e 20 μl .

	AC estático - 10 μl	AC estático - 15 μl	AC estático - 20 μl
Amostra 0	116,90 \pm 1,73°	117,38 \pm 1,01°	116,96 \pm 1,16°
Amostra 6	118,12 \pm 0,93°	120,10 \pm 2,19°	120,00 \pm 2,29°
Amostra 10	121,80 \pm 1,47°	124,51 \pm 4,15°	124,34 \pm 3,06°
Amostra 16	147,78 \pm 0,27°	146,89 \pm 1,43°	141,41 \pm 1,83°
Amostra 32	159,34 \pm 0,22°	159,14 \pm 2,00°	156,72 \pm 1,59°
Amostra 64	160,67 \pm 0,20°	159,71 \pm 2,39°	157,76 \pm 2,44°
Amostra 128	161,98 \pm 0,68°	163,48 \pm 0,88°	162,14 \pm 0,45°
Amostra 512	162,72 \pm 0,58°	164,53 \pm 0,97°	163,85 \pm 0,56°

Na Figura 48, fica evidente o aumento do AC estático com o tempo de de desbastamento. É possível notar, na Tabela 7, que os ângulos aumentam com o tempo de desbastamento para todas as amostras, nos três volumes analisados. Essas medidas de molhabilidade são referentes às mesmas amostras em que a topografia foi medida na PUC-RS, então, comparando os valores de AC estático para a gota de 10 μl na Figura 48 com os valores da Tabela 4 é perceptível a relação entre a declividade r.m.s e o AC estático. Para as Amostras 0 e 6, que apresentam AC com valores parecidos (116,9° e 118,12°), apresentam também declividades muito próximas (0,3134 e 0,3391), esses valores aumentam para a Amostra 10 e apresentam valores ainda maior para a Amostra 16, quando as estruturas superficiais começam influenciar significativamente para redução da molhabilidade da superfície, alcançando uma declividade 1,865 e AC de 147,78°, que é consideravelmente maior que o limite de AC para superfícies lisas (130°), gerado pela composição química superficial (NAKAJIMA; HASHIMOTO; WATANABE, 2001). O critério estático para a superhidrofobicidade é alcançado a partir da Amostra 32 ($\theta \geq 150^\circ$), onde é observado um pico na declividade na área de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$, com valor de 3,257. Como já discutido na seção 7.3.1, esse valor de declividade r.m.s. deveria aumentar para as Amostras 64, 128 e 512, se não houvesse a perda de resolução na medida, afirmação que é corroborada pelo aumento do AC dessas amostras. Além disso, é notável que a partir da Amostra 32 o AC estático não sofre grandes alterações com o aumento do tempo de desbastamento, lembrando que na Seção 7.3.1 selecionamos uma área bem resolvida da Amostra 512, que apresentou um valor de declividade de 3,35, variando pouco do valor obtido para a Amostra 32 (3,257), esse fato reafirma nossa teoria de que é a declividade r.m.s a responsável por fazer a gota de água elevar-se até os cumes das estruturas superficiais.

7.4.3 Medidas realizadas no LAMAS - UFRGS

Como descrito na seção 6.5.4, as medidas de AC estático foram realizadas utilizando o *software ImageJ*. Na superfície de cada amostra foram registradas as imagens de três gotas com volume de $5 \mu\text{l}$ em regiões distintas, a fim de obter uma média e aferir o AC estático entre a água e a superfície. A Figura 49 mostra o registro de uma gota depositada sobre cada amostra funcionalizada, com a respectiva média do AC estático.

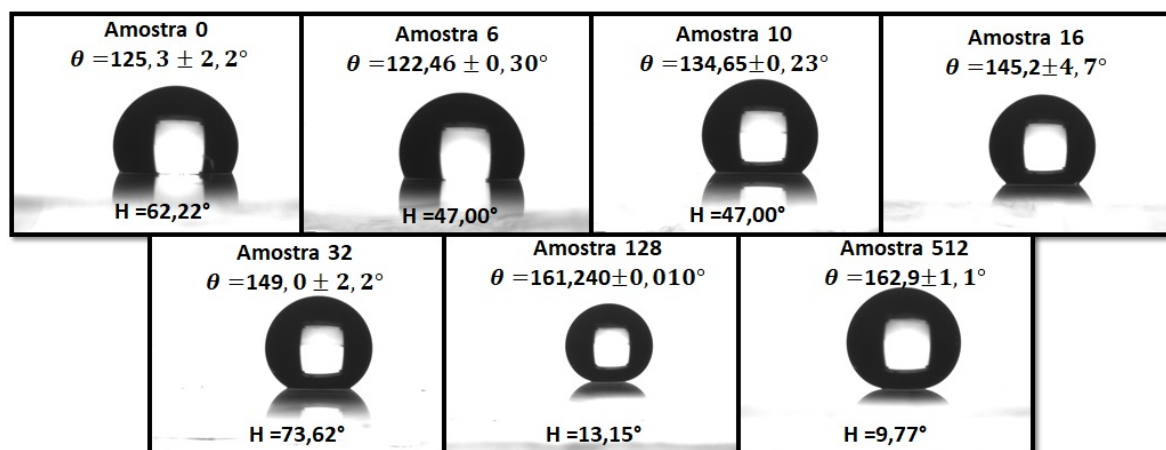


Figura 49 – Imagens de uma gota de água com volume de $5 \mu\text{l}$ depositadas sobre cada amostra funcionalizada, as médias para os AC são apresentadas com seus respectivos desvios do valor médio.

Fonte: construída pelo autor.

Analisando a Figura 49 é possível observar uma pequena redução do AC entre a evolução da amostra lisa (Amostra 0) para a amostra exposta ao desbastamento por 6 s (Amostra 6). Esse fato já foi observado anteriormente e se deve à presença de ondulações próprias da deposição do sol-gel (SCHIAVON et al., 2022). Quando essa amostra, inicialmente lisa, é submetida ao desbastamento químico essas ondulações são suavizadas e como já relatado, a rugosidade deve diminuir, reduzindo então o AC (SCHIAVON et al., 2022). A partir da Amostra 10, o valor do AC é elevado com o aumento do tempo de desbastamento. A Amostra 32, dentro do intervalo de erro, já alcança o critério estático para a superhidrofobicidade ($\theta \geq 150^\circ$). Esse valor é ainda maior para Amostra 128. Um pequeno aumento ainda é observado no AC da Amostra 512 tornado-a ainda mais superhidrofóbica. A partir da Amostra 10, a topografia influencia na molhabilidade, já que o limite experimental para o ângulo de contato em superfícies lisas é de 130° (NAKAJIMA; HASHIMOTO; WATANABE, 2001). Possivelmente, para os tempos de desbastamento, a partir de 128 s, a gota já se encontra elevada sobre as estruturas, o que será corroborado pelas medidas de histerese.

A Figura 50 apresenta os gráficos com as curvas de evolução dos ângulos de avanço, que são medidos no momento em que a gota está sendo inflada, variando $1 \mu\text{l/s}$, de 5

μl até $30 \mu l$ e também dos ângulos de recuo, que são medidos quando a gota está sendo desinflada, de $30 \mu l$ até $5 \mu l$, com uma taxa de $1 \mu l/s$.

De maneira geral, os pontos se distribuíram de forma que o melhor ajuste possível, para a variação do AC em função do volume, é linear. A tabela 8 mostra os valores de coeficiente linear (valor do ângulo para volume 0) e coeficiente angular (inclinação das retas dos AC de avanço e recuo). É possível observar um alto valor de $\chi^2_{reduzido}$ na Figura 50, valor que representa o desvio dos dados experimentais do ajuste realizado. Esse desvio é justificável pelo número de pontos utilizados, cada um desses ângulos foi calculado manualmente, a fim de obter maior exatidão na medida, por isso não é apresentado um grande número de pontos experimentais. Um ajuste para um grande número de ângulos, calculados automaticamente, é apresentado no Apêndice D, com a intenção de mostrar que, nesse caso, o desvio dos pontos experimentais da reta tende a ser muito pequeno, com exceção dos pontos referentes aos ângulos de recuo mostrados na Figura 56a), onde houve efeito *pinnning* (CHATAIN; JONGHE, 1996).

Tabela 8 – Valores dos ajustes lineares, realizados utilizando $\theta = (Coef.Ang.)V + (Coef.Lin.)$, referente aos gráficos da Figura 50. Onde o coeficiente linear representa o valor do ângulo para volume zero ($\theta(V = 0)$) e o coeficiente angular representa a inclinação da reta.

Nome da amostra	$\theta(V = 0)$ Avanço	Inclinação Avanço	$\theta(V = 0)$ Recuo	Inclinação Recuo
Amostra 0	$139,25 \pm 2,82^\circ$	$-0,07 \pm 0,14$	$71,76 \pm 4,25^\circ$	$0,96 \pm 0,33$
Amostra 6	$130,44 \pm 3,31^\circ$	$0,19 \pm 0,16$	$80,91 \pm 2,47^\circ$	$0,68 \pm 0,20$
Amostra 10	$155,38 \pm 1,82^\circ$	$0,03 \pm 0,10$	$83,83 \pm 19,62^\circ$	$-1,01 \pm 2,53$
Amostra 16	$154,75 \pm 2,07^\circ$	$0,27 \pm 0,11$	-	-
Amostra 32	$163,56 \pm 2,04^\circ$	$0,17 \pm 0,11$	$84,61 \pm 5,18^\circ$	$1,22 \pm 0,73$
Amostra 128	$162,18 \pm 0,96^\circ$	$0,30 \pm 0,05$	$147,59 \pm 2,42^\circ$	$0,58 \pm 0,14$
Amostra 512	$162,44 \pm 1,32^\circ$	$0,34 \pm 0,07$	$152,49 \pm 1,26^\circ$	$0,38 \pm 0,07$

Lembrando que a histerese é a diferença entre os ângulos de avanço e recuo, podemos observar que o espaço entre as retas de avanço e recuo para as amostras com maior tempo de desbastamento (128 s e 512 s) nas Figuras 50f) e 50g), é muito menor que para as amostras com menores tempos de desbastamento (0 s, 6 s e 10 s) nas Figuras 50a), 50b) e 50c), fato que possibilita a superhidrofobicidade.

No caso da Amostra 10, Figura 50c), a curva que representa o recuo é composta de poucos pontos, isso ocorre por conta do grande valor de histerese, que pode ser notado através do grande espaço entre as curvas de avanço e recuo. Esse fato foi observado já na realização do teste de deposição da gota na superfície. No momento em que a superfície foi inclinada a gota ficou grudada, levando alguns instantes para se desgrudar e conseguir rolar para fora. Esse efeito foi ainda mais latente na Amostra 16, por isso, acreditamos que a histerese para essa superfície seja ainda maior. Para o tempo de desbastamento de

32 s, Figura 50e), ainda observa-se poucos pontos na curva referente ao processo de recuo e, conseqüentemente, alta histerese.

A curva que representa o recuo para a Amostra 16 não é apresentada na Figura 50d), dado que o movimento de recuo não ocorreu nesta medida. Esse fato é comumente observado em amostras que apresentam alta histerese, já que nesse caso a gota de água parece “grudar” na superfície, não apresentando uma diminuição do comprimento da linha tripla. A medida em que a rugosidade r.m.s. aumenta com o tempo de desbastamento, também a declividade r.m.s. deve aumentar, assim como a distância pico-vale.

Para as superfícies mais lisas, esperadas para os menores tempos de desbastamento (SCHIAVON et al., 2022), a distância pico-vale é pequena, assim como as declividades. Portanto, não deve haver grande influência de forças de capilaridade agindo localmente. O AC entre a gota e a superfície depende da força de adesão na interface LS e da força de coesão na interface LG. A medida que a rugosidade, a distância pico-vale e as declividades aumentam, as forças de capilaridade na superfície se tornam mais atuantes, tanto elevando a água em direção aos cumes, quanto puxando a água para os vales. Nos cumes e nos vales, devido à baixa declividade e a atuação das forças de capilaridade devem existir pontos de alta adesão, (GIACOMELLO; SCHIMMELE; DIETRICH, 2016). No entanto, a água ainda ocupa boa parte dos espaços das estruturas da superfície. Nesse intervalo de rugosidade, a histerese tende a ser bastante alta, pois a linha tripla tende a permanecer estática tanto no avanço, quanto no recuo, devido ao efeito *pinning* (CHATAIN; JONGHE, 1996). No recuo, como o líquido teve mais tempo para encontrar caminhos dos picos até os vales, existem mais pontos com a força de capilaridade apontando para baixo, nos vales, dificultando ainda mais a movimentação da linha tripla. Por essa razão, os intervalos de volume em que a linha tripla se movimenta são menores no recuo.

Para rugosidades maiores, há menos presença de líquido retido entre as estruturas da superfície, as forças de capilaridade que apontam para cima vencem as forças de coesão e adesão da água, elevando-a para os cumes. Assim, grande parte do fluido se encontra elevado nos cumes e uma pequena parte fica alojada nos vales, esta última sem influência no AC e histerese (KAUFMAN et al., 2017). Nesta configuração, existem poucos pontos de aderência situados nos cumes, logo a linha tripla pode se deslocar mais facilmente, tanto no avanço, quanto no recuo. Por esse motivo temos um maior número de pontos, principalmente na curva referente ao recuo, para o caso das amostras com maior tempo de desbastamento (Amostra 128 e Amostra 512) representadas nas Figuras 50f) e 50g). Além disso, para essas amostras, a distância entre as curvas de avanço e recuo é muito pequena, quando comparadas ao caso de tempos de desbastamento menores de 128 s, indicando que a histerese é pequena, fato que permite a gota escorregar para fora da superfície, ocorre para os tempos de desbastamento de 128 s e 512 s.

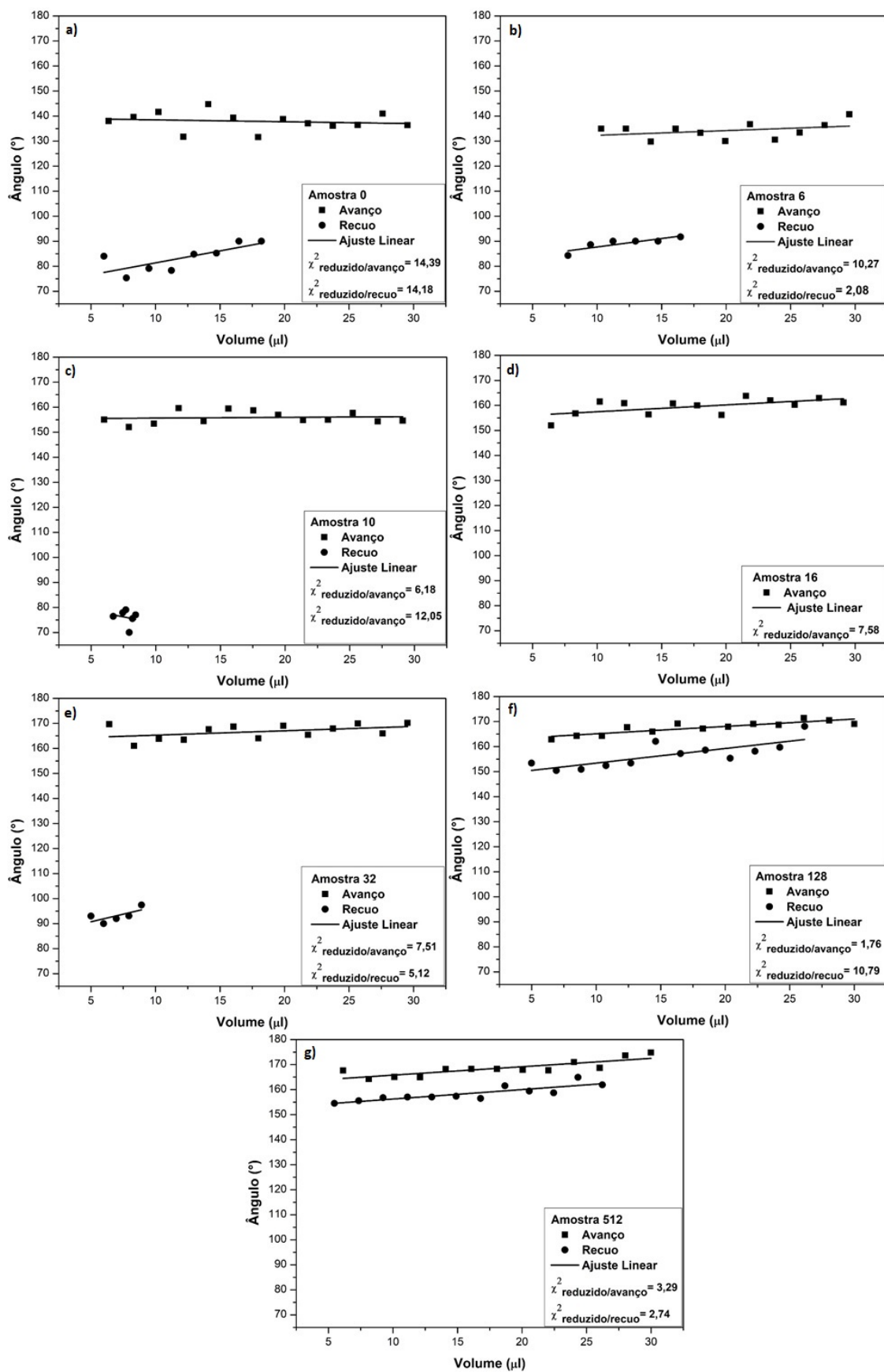


Figura 50 – Curvas dos ângulos de avanço e recuo variando com o volume, em: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 128; g) Amostra 512.

Fonte: construída pelo autor.

A Tabela 9 mostra os valores dos ângulos de avanço e recuo de cada amostra quando a gota depositada possui um volume de $5 \mu l$ e suas respectivas histereses. Também são apresentados os AC estáticos, medidos para o caso de uma gota de água com $5 \mu l$. É interessante observar que para todas as amostras (exceto Amostra 16, onde não temos como afirmar) o AC estático tem um valor entre o ângulo de avanço e recuo, como já era de se esperar, uma vez que o AC estático é medido quando a gota se encontra em um estado de equilíbrio situado entre os extremos θ_A e θ_R (SHUTTLEWORTH; BAILEY, 1948; LI; AMIRFAZLI, 2005; MARMUR, 1994; YANG, 1995).

Em relação à histerese, a Amostra 0, apresenta um valor mais alto do que a amostra 6, o mesmo ocorre com o AC. Esse fato ocorre por conta da suavização das ondulações presentes no filme nos primeiros segundos de desbastamento. Com o aumento do tempo de desbastamento o valor da histerese volta a aumentar (Amostras 10 e 32), momento quando as forças de adsorção e capilaridade seguram a gota sobre a superfície. Quando o tempo de desbastamento aumenta significativamente, onde existe um aumento da declividade r.m.s., a histerese diminui bruscamente (Amostra 128 e 512), alcançando o critério dinâmico para a superhidrofobicidade ($HAC \leq 10^\circ$) para um determinado intervalo de volume da Amostra 128 e na totalidade do intervalo de volume testado para o tempo de desbastamento de 512 s.

Tabela 9 – Valores das médias obtidas a partir de uma gota de $5 \mu l$ para os AC estáticos, valores dos ângulos de avanço e recuo para gota de $5 \mu l$ e suas respectivas histereses.

Nome da amostra	Ângulo de avanço	AC estático	Ângulo de recuo	Histerese
Amostra 0	$138,74^\circ$	$125,34 \pm 2,21^\circ$	$76,52^\circ$	$62,22^\circ$
Amostra 6	$131,34^\circ$	$122,46 \pm 0,30^\circ$	$84,34^\circ$	47°
Amostra 10	$155,38^\circ$	$134,65 \pm 0,23^\circ$	$78,66^\circ$	$76,72^\circ$
Amostra 16	$156,12^\circ$	$145,18 \pm 4,67^\circ$	-	-
Amostra 32	$164,41^\circ$	$149,02 \pm 2,20^\circ$	$90,79^\circ$	$73,62^\circ$
Amostra 128	$163,71^\circ$	$161,24 \pm 0,01^\circ$	$150,56^\circ$	$13,15^\circ$
Amostra 512	$164,12^\circ$	$162,94 \pm 1,12^\circ$	$154,35^\circ$	$9,77^\circ$

A Figura 51 apresenta a curva de histerese em função do volume da gota para todas as amostras, exceto Amostra 16. A primeira conclusão é que existe sim uma dependência da HAC com o volume da gota, conforme já mencionado na literatura (WHYMAN; BORMASHENKO; STEIN, 2008). A segunda conclusão possível é de que a histerese varia linearmente com o volume. A dependência dos ângulos de avanço e recuo já foram analisados anteriormente. He e colaboradores indicam uma dependência quadrática (HE; LEE; PATANKAR, 2004), enquanto Eral e colaboradores indicam uma dependência do tipo $H(V^{1/6})$ (ERAL; OH et al., 2013). No entanto, se algum desses modelos é válido, a faixa de volume aqui analisada, deve corresponder à uma faixa aproximadamente linear de $H(V^{1/6})$, já que fica evidente que os dados experimentais não se ajustam em um

comportamento quadrático.

Ademais, a única curva que apresenta comportamento inverso, quando comparada às outras, é da Amostra 10. Acreditamos que esse fato é decorrente dos poucos pontos observados durante o recuo. Para tempos menores de desbastamento (0 s, 6 s e 32 s) a histerese diminui com o aumento do volume da gota, assim como já relatado na literatura (WHYMAN; BORMASHENKO; STEIN, 2008; YANG, 1995; CHOI et al., 2009). Porém, observando os tempos maiores de desbastamento (128 s e 512 s), a histerese tende a variar menos com o volume. A variação da histerese com a mudança da velocidade da linha tripla também já foi indicada (JR; DETTRE; BRANDRETH, 1977; VOINOV, 1976; COX, 1986; PADDAY, 1969), nesse caso, a medida que o volume aumenta, a velocidade da linha tripla deve diminuir. Então, essa redução linear da HAC com o volume pode decorrer da redução da velocidade da linha tripla, que diminui com o aumento do volume. Nesse sentido, taxas de variação do volume distintas, podem gerar inclinações distintas nas curvas de histerese em função do volume.

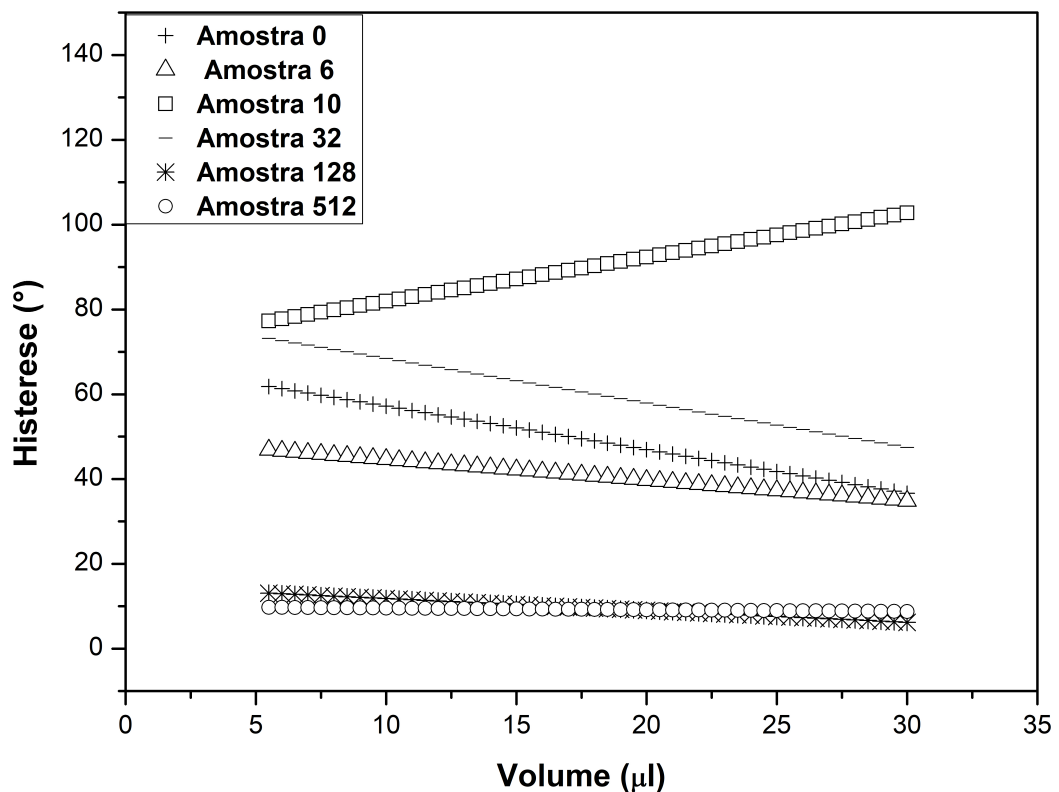


Figura 51 – Curvas da histerese em função do volume.

Para a histerese, observamos que a inclinação da reta aumenta com o tempo de desbastamento, onde ocorre um incremento da rugosidade e declividade r.m.s., o que pode ser observado para as amostras desbastadas por 0 s, 6 s e 32 s. A variação da histerese com o volume é maior quando as forças contrárias ao movimento são mais intensas. No caso superhidrofóbico, a histerese deve tender a zero. As retas do ângulo de avanço e

recuo devem se sobrepôr e a reta da histerese deve ser horizontal, tendência observada nos gráficos da Amostra 128 e da Amostra 512. A área molhada reduz significativamente quando a água se eleva até os cumes das estruturas, reduzindo as forças contrárias ao movimento da água, concordando com o resultado observado.

7.5 Correlação entre molhabilidade e topografia

Esta seção está destinada para a correlação entre a molhabilidade e a topografia das superfícies. Essa correlação será realizada através da declividade r.m.s das estruturas, AC e HAC, uma vez que o objetivo desse estudo é correlacionar a topografia com a molhabilidade e definir um critério topográfico para superhidrofobicidade, ou seja, definir um valor de declividade r.m.s para o qual seja possível produzir superfícies de perfis isotrópicos, com $\theta \geq 150^\circ$ e $H \leq 10^\circ$. Para o caso do critério estático ($\theta \geq 150^\circ$), usamos o modelo para superfícies superhidrofóbicas, proposto nesse estudo, Equação 3.46, que leva em consideração os bolsões de ar entre a gota e a superfície quando ela está suspensa nos topos das estruturas superficiais. Além disso, será realizada a análise da transição dos estados de molhabilidade, de Wenzel para Cassie. A partir das Equações 3.31 e 3.46, será possível verificar o valor de declividade responsável pela transição e corroborar o resultado da literatura (SCHIAVON et al., 2022).

7.5.1 Critério topográfico para a obtenção da superhidrofobicidade

A Figura 52 representa o ajuste do modelo aqui proposto, na Seção 3.3, para o ângulo de contato em função da declividade. A curva pontilhada representa o modelo com o fator de molhamento, conforme a Equação 3.46. A Figura 52a) mostra os pontos experimentais dos AC estáticos para uma gota de $5 \mu l$ e as declividades r.m.s medidas em uma área de $(2 \times 2) \mu m^2$. É possível notar que os valores experimentais apresentam o comportamento similar ao das curvas teóricas. O ponto que ficou fora da curva se refere à Amostra 32 que apresentou um AC de $149,09^\circ$, gerando uma redução de quase 10° quando comparado com a medida da gota de $10 \mu l$ apresentada na Figura 48.

A Figura 52b) mostra os pontos experimentais dos AC estáticos para uma gota de $10 \mu l$ e as declividades r.m.s medidas em uma área de $(1 \times 1) \mu m^2$. Nota-se que os pontos experimentais se ajustaram na curva com o fator de molhamento perfeitamente até a Amostra 16. O ponto referente à Amostra 32 diverge, levemente da curva, entretanto, acompanha seu comportamento. Os pontos referentes aos tempos de desbastamento de 64 s, 128 s, e 512 s, divergem das curvas teóricas, muito provavelmente, por conta da perda de resolução da medida de AFM e consequente subestimação do valor da declividade r.m.s..

Entretanto, o fato mais significativo para essa divergência está relacionado com o fato de que todas as distribuições de alturas para as amostras em questão, apresentadas

na Figuras 40 e 43, apresentam determinada divergência do comportamento gaussiano, principalmente, para as amostras de maiores tempos de desbastamento e para o caso da área de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$, onde existe uma redução na amostragem das estruturas superficiais. Portanto, já era de se esperar que os pontos experimentais referentes à essas amostras apresentariam uma divergência do modelo teórico, uma vez que este último foi construído considerando superfícies perfeitamente gaussianas e isotrópicas.

A Figura 52c) mostra os pontos experimentais dos AC estáticos para uma gota de $10 \mu l$ e as declividades r.m.s medidas em uma área de $(2 \times 2) \mu m^2$. O comportamento dos pontos experimentais se aproxima de forma satisfatória do modelo, o ponto que representa a Amostra 16 fica acima da curva teórica, analisando o valor da declividade na Tabela 4, houve uma redução quando comparado ao valor da declividade para a área de medida de $(1 \times 1) \mu m^2$. Os outros dois pontos que divergem do modelo, se referem às Amostras 128 e 512, que tiveram suas declividades reduzidas, muito provavelmente pela perda de resolução da medida e por conta da distribuição de alturas divergir do comportamento gaussiano. Para corroborar a afirmação de que os pontos divergem das curvas por conta da perda de resolução, voltando à discussão da área bem resolvida da Amostra 512, que nos fornece um valor de declividade de 3,35, o ponto se ajustaria de melhor forma na curva. A Figura 52d) mostra os pontos experimentais dos AC estáticos para uma gota de $10 \mu l$ e as declividades r.m.s medidas em uma área de $(10 \times 10) \mu m^2$. A divergência dos pontos experimentais do modelo já era esperada. Esses dados foram aqui apresentados para enfatizar o cuidado que deve ser tomado na escolha da área de medida através do AFM, apesar da boa amostragem da área de $(10 \times 10) \mu m^2$, temos uma subestimação das quantidades estatísticas topográficas, devido à baixa resolução (KAMUSEWITZ; POSSART, 2003).

As Figuras 52e), 52f), 52g) e 52h) mostram os pontos experimentais dos AC estáticos para uma gota de volumes e declividades com valores de: e) $15 \mu l$, $(1 \times 1) \mu m^2$; f) $15 \mu l$, $(2 \times 2) \mu m^2$; g) $20 \mu l$, $(1 \times 1) \mu m^2$ e h) $20 \mu l$ e $(2 \times 2) \mu m^2$. Para esses quatro casos, os pontos experimentais apresentam comportamentos similares, que acompanham a curva do modelo, exceto pelos pontos das Amostras 128 e 512, onde tivemos maior desvio do comportamento gaussiano e provavelmente, maior subestimação dos valores da declividade. No caso gota de $20 \mu l$ (Figuras 52g) e 52h)) temos maior aproximação da curva, por conta da redução do ângulo intermediário, referente à Amostra 16. De modo geral, podemos dizer que os pontos referentes às áreas de medidas de $(2 \times 2) \mu m^2$ ajustaram melhor no modelo que os pontos referentes às áreas de $(1 \times 1) \mu m^2$, por conta da grande perda de resolução das medidas de área $(1 \times 1) \mu m^2$ nas Amostras 64, 128 e 512 e também pelo fato da área de $(2 \times 2) \mu m^2$ apresentar maior amostragem da superfície, com distribuições de alturas com comportamento mais próximo do gaussiano.

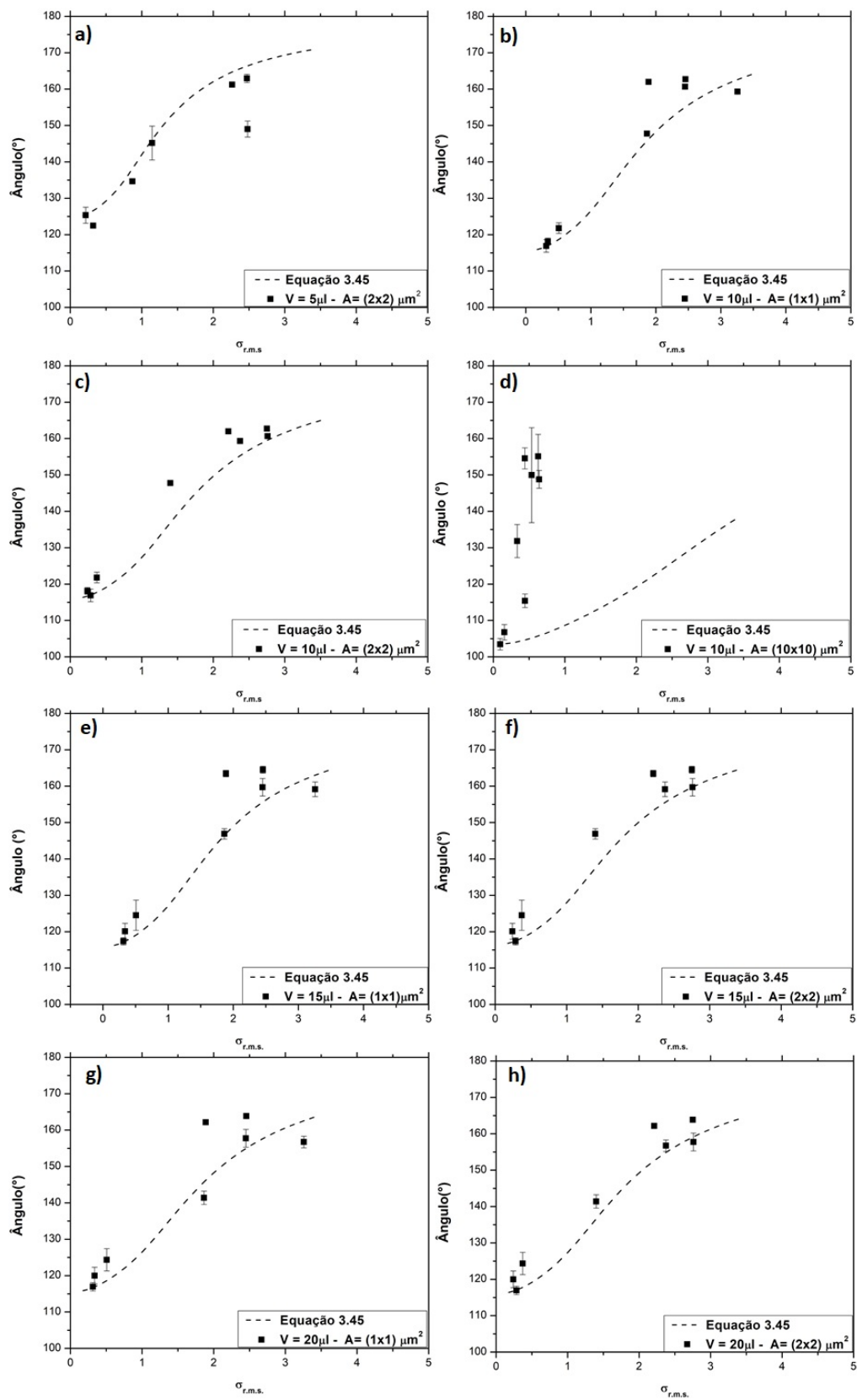


Figura 52 – Gráficos representando o ajuste do modelo teórico proposto nesse trabalho (Equação 3.46), com os dados obtidos experimentalmente para diferentes volumes de gotas e áreas de medida de topografia.

Considerando que os pontos experimentais das Figuras 52a), 52b), 52e), 52g) e 52h), se ajustaram de forma plausível na curva teórica, até próximo de 150° e nos demais gráficos o modelo subestimou o ângulo nas proximidades de 150° , considerando também que a maior parte das discrepâncias se devem aos artefatos de medidas de AFM, podemos definir um critério estático para a superhidrofobicidade através do modelo teórico proposto. Para as superfícies em questão e desconsiderando o gráfico para a área de medida de $(10 \times 10) \mu m^2$, o valor da declividade necessária para alcançar $\theta \geq 150^\circ$ é aproximadamente 2. Acreditamos que o modelo abrange todas superfícies de distribuição de alturas gaussianas.

Por conseguinte, esse modelo representa a contribuição topográfica para a molhabilidade, e permite calcular ou estimar a molhabilidade através da declividade r.m.s.. A composição química da superfície está incorporada no modelo através do valor de θ_y . Quanto mais hidrofóbica a superfície é, mais deslocada para cima estará a curva teórica, quanto mais hidrofílica, mais para baixo estará a curva. Isso, evidentemente, influencia diretamente o critério para superhidrofobicidade. Sendo assim, é possível, a partir do valor do θ_y definir a declividade necessária para gerar a força de capilaridade capaz de suspender a gota de água no topo das estruturas da superfície e atingir o critério estático da superhidrofobicidade ($\theta \geq 150^\circ$), para o caso superfícies gaussianas isotrópicas.

Para o caso da HAC, já foi mostrado anteriormente, que a Equação 3.22, de Cassie modificada, também pode ser descrita em termos dos ângulos de avanço e recuo (WHYMAN; BORMASHENKO; STEIN, 2008; WANG et al., 2004). Entretanto, não sabemos o valor da fração de área que está molhada entre as estruturas da superfície durante o movimento da gota, já que esse valor pode depender de vários fatores, dentre eles, da velocidade do movimento da linha tripla (JR; DETTRE; BRANDRETH, 1977; VOINOV, 1976). Por isso, com a motivação de obter o valor de declividade r.m.s. para $H \leq 10^\circ$, valor que define a superhidrofobicidade, plotamos, na Figura 53, a Equação 3.46, com um fator de molhamento com o valor da fração de área molhada livre (a), $f = 1 - ae^{-\frac{\tan \theta_y^2}{\sigma_{r.m.s.}^2}}$, onde a é um parâmetro de ajuste, que vai definir o valor da fração de área molhada, tanto para o ângulo de avanço quanto para o ângulo de recuo. O fator de molhamento continua associado com a função cumulativa da distribuição de Rayleigh. Logo, a fração reduz com a declividade.

A Figura 53, mostra os valores dos ângulos de avanço e recuo para uma gota de volume hipotético $0 \mu l$. Esse volume foi escolhido pelo fato da histerese diminuir com o aumento do volume. Então, teoricamente, para uma gota com volume próximo de $0 \mu l$ a histerese da superfície apresentaria o maior valor possível. Definindo a declividade necessária para obtenção da histerese menor que 10° para esse volume, definimos uma declividade crítica para obtenção do critério dinâmico para superhidrofobicidade ($H \leq 10^\circ$). Já que para todos os outros volumes essa condição será satisfeita. Os valores para os ângulos de avanço e recuo, para cada amostra, foram obtidos extrapolando as curvas da

Figura 50 até o volume $0 \mu l$. Analisando o ajuste dos pontos experimentais na Figura 53, notamos que, no avanço, o modelo proposto se ajustou de forma razoável nos pontos experimentais. Enquanto que, para os ângulos de recuo, o ajuste não foi como esperado. De toda a forma, ambos os ajustes representam o comportamento geral da evolução desses ângulos com a declividade r.m.s.. O comportamento do modelo teórico para avanço e recuo também representa o que é esperado empiricamente, primeiramente há um aumento da histerese com a declividade para então ocorrer uma redução abrupta da histerese, a medida que a declividade cresce.

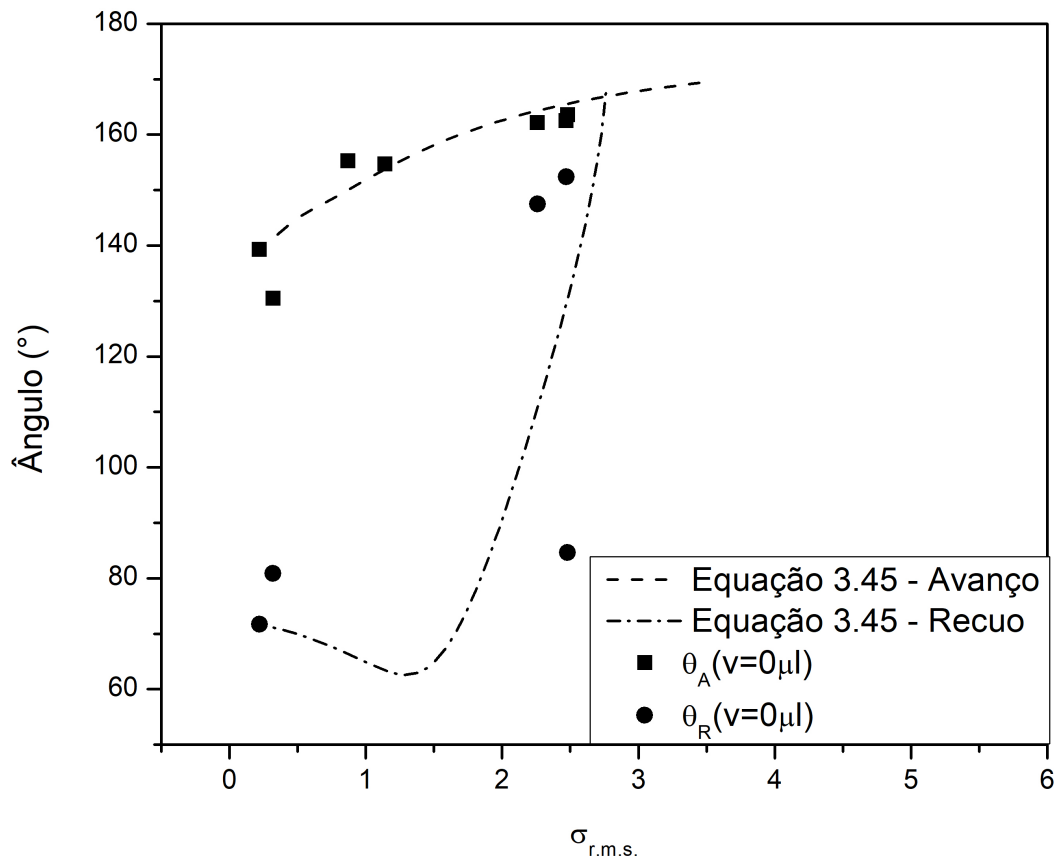


Figura 53 – Gráfico representando o ajuste do modelo teórico proposto nesse trabalho (Equação 3.46) para os ângulos de avanço e recuo, com os dados obtidos através da extrapolação das retas da Figura 50 para volume de $0 \mu l$. O parâmetro de ajuste para o avanço usado foi $a_A = -1,21$ e para o recuo $a_R = 3,43$.

Vários fatores podem influenciar na discrepância entre os pontos experimentais e o modelo proposto. Primeiro, a divergência do comportamento gaussiano das distribuições de alturas, principalmente para as amostras mais rugosas. O segundo fator está relacionado com a grande dependência da declividade r.m.s. com a resolução das medidas de AFM, além disso, também precisamos considerar a precisão na determinação da reta no gráfico 50. De todo modo, como os modelos teóricos representam de modo adequado, o comportamento geral dos ângulos de avanço e recuo, podemos definir, para volume $0 \mu l$, o valor crítico

da declividade r.m.s. para obtenção da superhidrofobicidade, $H \leq 10^\circ$. Usando os ajustes teóricos, calculamos esse valor como sendo 2,71. Como o valor crítico da declividade r.m.s. para o caso estático foi próximo de 2, o valor obtido para o critério dinâmico (2,71) se torna o critério topográfico geral para obtenção da superhidrofobicidade ($\sigma_{SH} = 2,71$). Portanto, para qualquer volume de gota aferido, uma superfície com declividade de $\sigma_{SH} = 2,71$ será superhidrofóbica. Esse resultado está de acordo com os dados experimentais, uma vez que, a Amostra 512 que apresentou $\theta = 162,94^\circ$ e $H \leq 10^\circ$ em todo volume aferido, com um valor de declividade de 3,35 para a área bem resolvida através da técnica de AFM.

É interessante salientar que a taxa de variação de volume foi a mesma para todas as análises de correlação entre topografia e molhabilidade dinâmica. A existência de influência da taxa de variação do volume na determinação de σ_{SH} precisa ser investigada.

7.5.2 Critério topográfico para a transição dos estados de molhabilidade de Wenzel para Cassie

A Figura 54 mostra as retas referentes às Equações 3.31 e 3.46, junto com os pontos obtidos experimentalmente nesse trabalho. A Equação 3.31 representa o estado de molhabilidade de Wenzel, aquele em que não existem bolsões de ar entre a gota e o sólido. Nesse estado, podem existir duas regiões, considerando que haja pressão capilar. Uma região é formada pela interface LS e outra formada por uma camada de ar que separa as interfaces LG e SG (podemos chamar de interface LS não aderente, representada na Figura 13a)). Essas interfaces são quase sobrepostas e a interface LG tem o mesmo perfil das estruturas da superfície isotrópica gaussiana. A sobreposição dessas interfaces representa a área máxima que a interface LG pode alcançar, que vai fornecer o valor correto do AC para baixas declividades r.m.s.. Por isso, ele é válido apenas para baixas declividades, já que com o aumento da declividade surgem os bolsões de ar e o modelo superestima o valor do AC, já que considera toda a área molhada. O modelo que propomos para a equação de Cassie-Baxter, com fator de molhamento (Equação 3.46) resolve esse problema, já que ele é válido tanto para baixas declividades, uma vez que a Equação 3.45 tende a 1 quando a declividade tende a 0, quanto para altas declividades, uma vez que a Equação 3.45 tende a 1/4 quando a declividade tende a infinito. Com isso, analisando as duas equações em um só gráfico (Figura 54), é possível notar que as curvas para os dois modelos começam sobrepostas, para baixos valores de declividade, e depois divergem. Essa divergência ocorre quando os bolsões de ar surgem entre as estruturas, e assim acontece a transição do estado de molhabilidade de Wenzel para Cassie.

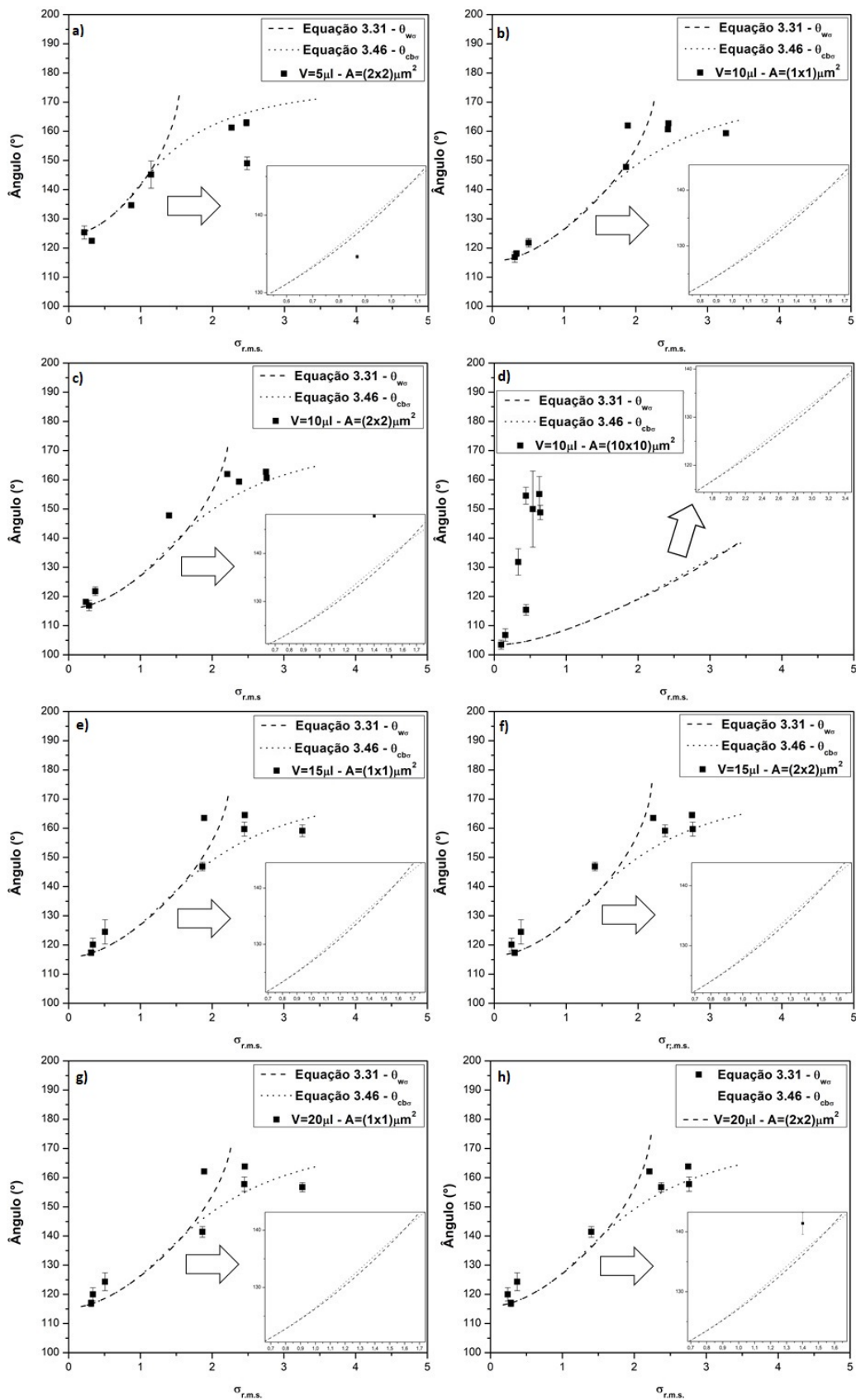


Figura 54 – Gráficos representando o ajuste dos modelos teóricos propostos nesse trabalho (Equação 3.31 e 3.46), com os dados obtidos experimentalmente para diferentes volumes de gotas e áreas de medida de topografia.

Tabela 10 – Valores das declividades para as quais ocorre a transição dos estados de molhabilidade, de Wenzel para Cassie, para cada medida realizada.

Medida	Declividade
V=5 μl , A= (2 \times 2) μm^2	0,52
V= 10 μl , A= (1 \times 1) μm^2	0,77
V= 10 μl , A= (2 \times 2) μm^2	0,74
V= 10 μl , A= (10 \times 10) μm^2	1,4
V= 15 μl , A= (1 \times 1) μm^2	0,74
V= 15 μl , A= (2 \times 2) μm^2	0,74
V= 20 μl , A= (1 \times 1) μm^2	0,74
V= 20 μl , A= (2 \times 2) μm^2	0,74

A transição é mostrada na Figura 54, para todos volumes e áreas de medida que foram aferidos, a partir da ampliação das curvas teóricas. A Tabela 10 reúne os valores da transição entre os estados de molhabilidade de Wenzel para Cassie para cada medida, onde podemos notar que os valores de declividade ficam entre 0,52 e 0,77, exceto para o caso da medida de área (10 \times 10) μm^2 , que, como já mencionado, tivemos perda de resolução e conseqüente subestimação dos valores de declividade, gerando um grande desvio dos modelos propostos. Considerando as demais medidas, notamos que o valor para a transição fica de acordo com o intervalo de declividades proposto por Schiavon e colaboradores (0,49-1,04) (SCHIAVON et al., 2022), corroborando assim o trabalho já publicado e, novamente, validando o modelo inédito aqui proposto representado pela equação 3.46.

8 CONCLUSÕES

Podemos concluir que foi possível sintetizar a alumina através do método sol-gel e formar filmes finos sobre o substrato de vidro, via deposição por imersão. Através do processo de desbastamento químico, foi possível gerar rugosidades e declividades graduadas nas superfícies, o que é corroborado pelos diferentes ângulos de contato obtidos e pela análise da topografia através da AFM. A funcionalização foi realizada com sucesso, o surfactante foi depositado sem a formação de micelas e possibilitou a redução da energia superficial. Este fato foi comprovado pelas imagens de MEV, AFM e pela avaliação dos ângulos de contato, que mostram-se hidrofóbicos com valores distintos para cada amostra. Portanto, foi possível construir conjuntos completos de amostras, para correlacionar a topografia com a molhabilidade. Um modelo teórico que descreve os ângulos de contato em termos da declividade foi proposto e testado experimentalmente.

A caracterização química, utilizando XPS, mostrou que o desbaste não muda a composição química da superfície. Esse fato possibilita a investigação exclusiva da influência da topografia na molhabilidade superficial. Além disso, foi possível notar que a principal diferença na composição química entre as superfícies com e sem surfactante é a presença do Flúor, elemento que compõe o Dynasylan F-8815.

Com as medidas de AC estático, concluímos que foi possível alcançar o critério estático para superhidrofobicidade ($\theta \geq 150^\circ$) para amostras com tempos de desbaste a partir de 16 s (dentro da margem de erro). Com o aumento do tempo de desbastamento, a partir do tempo 10 s, ocorre o aumento do AC, que alcança até $162,94^\circ$ para 512 s. As medidas de molhabilidade dinâmica nos levaram a concluir que o critério dinâmico para a superhidrofobicidade foi alcançado para um determinado intervalo de volume da gota depositada na superfície para o tempo de desbaste de 128 s e na totalidade do intervalo de volume testado para a Amostra 512. Além disso, a histerese do AC parece variar de forma linear em relação ao volume da gota, apresentando pouca variação para tempos de desbaste mais altos ($t=128$ s e $t=512$ s), o que indica a elevação da água entre as estruturas dentro do regime de Cassie.

As análises de topografia via AFM foram realizadas e estão em conformidade com as medidas de MEV, já que os perfis das superfícies são iguais. Os parâmetros topográficos foram calculados através dos dados de AFM e existe perda de resolução devido à artefatos de medidas. Há, claramente uma relação inversa entre a amostragem estatística e a resolução das estruturas superficiais. Outras técnicas experimentais para caracterização topográfica podem se mostrar mais eficientes do que a AFM, como por exemplo, o espalhamento angular resolvido.

O modelo teórico proposto possibilitou a correlação entre os ângulos de contato e a declividade r.m.s.. O modelo teórico se ajustou nos dados experimentais para ângulos de contato estático até 150° , onde não houve perda na resolução das medidas de AFM, e ficou próximo dos ângulos de contato maiores, representando o comportamento da molhabilidade para o caso estático. No caso dinâmico, o modelo teórico representou o comportamento dos ângulos de avanço e recuo, entretanto se ajustou melhor para o caso dos ângulos de avanço. Uma aferição para topografias distintas, pode corroborar a validade do modelo.

A partir dos resultados, foi possível definir um critério topográfico para a obtenção da superhidrofobicidade, mais especificamente um valor de declividade ($\sigma_{SH} = 2,71$), a partir do qual a superfície é superhidrofóbica, independentemente do volume da gota, nas condições experimentais testadas. Como perspectivas futuras, a dependência dos valores de molhabilidade dinâmica, como por exemplo, a taxa de variação do volume ainda precisa ser aferida e modelada. O modelo teórico precisa ser testado para o caso de outros materiais e estruturas de ordem de grandeza micrométricas. Além disso, para o caso de estruturas hierárquicas, o fator de molhamento deve ser ajustado e o modelo testado. De qualquer forma, o procedimento para a obtenção do valor de σ_{SH} está proposto.

REFERÊNCIAS

- CASSIE, A.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 40, p. 546–551, 1944.
- CASSIE, A. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 11–16, 1948.
- GENNES, P.-G. D.; BROCHARD-WYART, F.; QUÉRÉ, D. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. et al. *Physical chemistry of surfaces*. [S.l.]: Interscience publishers New York, 1967.
- WENZEL, R. N. Surface roughness and contact angle. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 53, n. 9, p. 1466–1467, 1949.
- WATSON, G. S. et al. A gecko skin micro/nano structure—A low adhesion, superhydrophobic, anti-wetting, self-cleaning, biocompatible, antibacterial surface. *Acta Biomaterialia*, Elsevier, v. 21, p. 109–122, 2015.
- LU, Z.; WANG, P.; ZHANG, D. Super-hydrophobic film fabricated on aluminium surface as a barrier to atmospheric corrosion in a marine environment. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 91, p. 287–296, 2015.
- 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.
- SHIRTCLIFFE, N. J. et al. An introduction to superhydrophobicity. *Advances in colloid and interface science*, Elsevier, v. 161, n. 1-2, p. 124–138, 2010.
- ADAM, N. t. *‘The Physics and Chemistry of Surfaces’* The Clarendon Press. [S.l.]: Oxford, England, 1930.
- 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.
- YETISEN, A. K. et al. Nanotechnology in textiles. *ACS Nano*, ACS Publications, v. 10, n. 3, p. 3042–3068, 2016.
- WEI, D. W. et al. Superhydrophobic modification of cellulose and cotton textiles: Methodologies and applications. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, Elsevier, v. 5, n. 1, p. 1–15, 2020.
- PAN, N.; SUN, G. *Functional textiles for improved performance, protection and health*. [S.l.]: Elsevier, 2011.
- LATTHE, S. S. et al. Self-cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications. *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, v. 128, p. 52–58, 2019.

ZHANG, D. et al. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions. *Journal of Coatings Technology and Research*, Springer, v. 13, n. 1, p. 11–29, 2016.

MOHAMED, A. M.; ABDULLAH, A. M.; YOUNAN, N. A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, Elsevier, v. 8, n. 6, p. 749–765, 2015.

BIXLER, G. D.; BHUSHAN, B. Rice-and butterfly-wing effect inspired self-cleaning and low drag micro/nanopatterned surfaces in water, oil, and air flow. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 1, p. 76–96, 2014.

SHIRTLIFF, M.; LEID, J. G.; SHIRTLIFF, M. *The role of biofilms in device-related infections*. [S.l.]: Springer, 2009.

SWARTJES, J. J. et al. Current developments in antimicrobial surface coatings for biomedical applications. *Current Medicinal Chemistry*, Bentham Science Publishers, v. 22, n. 18, p. 2116–2129, 2015.

CHERUPURAKAL, N. et al. Recent advances in superhydrophobic polymers for antireflective self-cleaning solar panels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 151, p. 111538, 2021.

MEHMOOD, U. et al. Superhydrophobic surfaces with antireflection properties for solar applications: A critical review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 157, p. 604–623, 2016.

LIU, S. et al. Environment friendly superhydrophobic and transparent surface coating via layer-by-layer self-assembly for antifogging of optical lenses. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, Taylor & Francis, v. 33, n. 7, p. 847–857, 2022.

LI, Z.; XING, Y.; DAI, J. Superhydrophobic surfaces prepared from water glass and non-fluorinated alkylsilane on cotton substrates. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 254, n. 7, p. 2131–2135, 2008.

FEI, L. et al. A mini review on superhydrophobic and transparent surfaces. *The Chemical Record*, Wiley Online Library, v. 20, n. 11, p. 1257–1268, 2020.

WANG, J.-N. et al. Recent developments in superhydrophobic graphene and graphene-related materials: from preparation to potential applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 16, p. 7101–7114, 2015.

KAUFMAN, Y. et al. Simple-to-apply wetting model to predict thermodynamically stable and metastable contact angles on textured/rough/patterned surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 10, p. 5642–5656, 2017.

MCHALE, G.; SHIRTCLIFFE, N.; NEWTON, M. Contact-angle hysteresis on super-hydrophobic surfaces. *Langmuir*, ACS Publications, v. 20, n. 23, p. 10146–10149, 2004.

WOODWARD, I. et al. Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films. *Langmuir*, ACS Publications, v. 19, n. 8, p. 3432–3438, 2003.

- KHANJANI, P. et al. Superhydrophobic paper from nanostructured fluorinated cellulose esters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 10, n. 13, p. 11280–11288, 2018.
- 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.
- ZHANG, L. et al. Recent advances in the mechanical and tribological properties of fluorine-containing dlc films. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 13, p. 9635–9649, 2015.
- TADANAGA, K.; KATATA, N.; MINAMI, T. Formation process of super-water-repellent Al_2O_3 coating films with high transparency by the sol-gel method. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 80, n. 12, p. 3213–3216, 1997.
- QUÉRÉ, D. Wetting and roughness. *Annual review of materials research*, v. 38, n. 1, p. 71–99, 2008.
- BICO, J.; TORDEUX, C.; QUÉRÉ, D. Rough wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 55, n. 2, p. 214, 2001.
- BICO, J.; THIELE, U.; QUÉRÉ, D. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 206, n. 1-3, p. 41–46, 2002.
- LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D. Superhydrophobic states. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 7, p. 457–460, 2003.
- WANG, F. et al. Superhydrophobic surfaces with excellent mechanical durability and easy repairability. *Applied surface science*, Elsevier, v. 276, p. 397–400, 2013.
- CHEN, W. et al. Robust superhydrophobic surfaces via the sand-in method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 14, n. 30, p. 35053–35063, 2022.
- XUE, C.-H.; MA, J.-Z. Long-lived superhydrophobic surfaces. *Journal of materials chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 13, p. 4146–4161, 2013.
- DETTRE, R. H.; JR, R. E. J. Contact angle hysteresis. iv. contact angle measurements on heterogeneous surfaces1. *The journal of physical chemistry*, ACS Publications, v. 69, n. 5, p. 1507–1515, 1965.
- LI, W.; AMIRFAZLI, A. A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 292, n. 1, p. 195–201, 2005.
- WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.
- PATANKAR, N. A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, ACS Publications, v. 19, n. 4, p. 1249–1253, 2003.
- WHYMAN, G.; BORMASHENKO, E.; STEIN, T. The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 450, n. 4-6, p. 355–359, 2008.

- YOUNG, B. E.; BORUVKA-NEUMANN, W. Cassie-Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 345, n. 1-3, p. 163–165, 2009.
- GAO, L.; MCCARTHY, T. J. How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir*, ACS Publications, v. 23, n. 7, p. 3762–3765, 2007.
- MCHALE, G. Cassie and Wenzel: were they really so wrong? *Langmuir*, ACS Publications, v. 23, n. 15, p. 8200–8205, 2007.
- BORMASHENKO, E. Why does the Cassie–Baxter equation apply? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 324, n. 1-3, p. 47–50, 2008.
- CHOI, W. et al. A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 339, n. 1, p. 208–216, 2009.
- XU, X. Modified Wenzel and Cassie equations for wetting on rough surfaces. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, SIAM, v. 76, n. 6, p. 2353–2374, 2016.
- NOSONOVSKY, M. On the range of applicability of the Wenzel and Cassie equations. *Langmuir*, ACS Publications, v. 23, n. 19, p. 9919–9920, 2007.
- LONGUET-HIGGINS, M. S. Statistical properties of an isotropic random surface. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 250, n. 975, p. 157–174, 1957.
- DMITRUK, N.; BARLAS, T.; BASIUK, E. Preparation, morphology and physical properties of microrelief in p surfaces. *Solar energy materials and solar cells*, Elsevier, v. 31, n. 3, p. 371–382, 1993.
- KERN, W.; DECKERT, C. A. Chemical etching. *Thin film processes*, Academic New York, v. 1, 1978.
- BRICMONT, J.; MELLOUKI, A. E.; FRÖHLICH, J. Random surfaces in statistical mechanics: Roughening, rounding, wetting,... *Journal of Statistical Physics*, Springer, v. 42, n. 5-6, p. 743–798, 1986.
- PALASANTZAS, G. Wetting on rough self-affine surfaces. *Physical Review B*, APS, v. 51, n. 20, p. 14612, 1995.
- JARDIM, P. et al. 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.
- SCHIAVON, C. S. et al. Wetting-state transition of random surfaces. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 745, p. 139102, 2022.
- DUFOUR, R.; SEMPREBON, C.; HERMINGHAUS, S. Filling transitions on rough surfaces: Inadequacy of gaussian surface models. *Physical Review E*, APS, v. 93, n. 3, p. 032802, 2016.
- KOTHARY, P. et al. Superhydrophobic hierarchical arrays fabricated by a scalable colloidal lithography approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 487, p. 484–492, 2017.

- MICHELS, A. et al. Adjustable, (super)hydrophobicity by e-beam deposition of nanostructured PTFE on textured silicon surfaces. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 51, n. 3, p. 1316–1323, 2016.
- MATTOX, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. [S.l.]: William Andrew, 2010.
- ÇAKIR, O. Chemical etching of aluminium. *Journal of materials processing technology*, Elsevier, v. 199, n. 1-3, p. 337–340, 2008.
- HUANG, Y.; SARKAR, D. K.; CHEN, X. G. Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 356, p. 1012–1024, 2015.
- CHATTERJEE, S.; SINGH, K. P.; BHATTACHARJEE, S. Wetting hysteresis of atomically heterogeneous systems created by low energy inert gas ion irradiation on metal surfaces: Liquid thin film coverage in the receding mode and surface interaction energies. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 470, p. 773–782, 2019.
- GIACOMELLO, A.; SCHIMMELE, L.; DIETRICH, S. Wetting hysteresis induced by nanodeflects. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 113, n. 3, p. E262–E271, 2016.
- ERAL, H.; OH, J. et al. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid and Polymer Science*, Springer, v. 291, n. 2, p. 247–260, 2013.
- HE, B.; LEE, J.; PATANKAR, N. A. Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 248, n. 1-3, p. 101–104, 2004.
- GAO, L.; MCCARTHY, T. J. Contact angle hysteresis explained. *Langmuir*, ACS Publications, v. 22, n. 14, p. 6234–6237, 2006.
- KRASOVITSKI, B.; MARMUR, A. Drops down the hill: theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate. *Langmuir*, ACS Publications, v. 21, n. 9, p. 3881–3885, 2005.
- PIERCE, E.; CARMONA, F.; AMIRFAZLI, A. Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 323, n. 1-3, p. 73–82, 2008.
- MAKKONEN, L. A thermodynamic model of contact angle hysteresis. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 147, n. 6, p. 064703, 2017.
- SHUTTLEWORTH, R.; BAILEY, G. The spreading of a liquid over a rough solid. *Discussions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 16–22, 1948.
- BIKERMAN, J. Sliding of drops from surfaces of different roughnesses. *Journal of Colloid Science*, Elsevier, v. 5, n. 4, p. 349–359, 1950.
- GOOD, R. J. A thermodynamic derivation of wenzel's modification of young's equation for contact angles; together with a theory of hysteresis1. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 74, n. 20, p. 5041–5042, 1952.

- FURMIDGE, C. Studies at phase interfaces. i. the sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *Journal of colloid science*, Elsevier, v. 17, n. 4, p. 309–324, 1962.
- DUSSAN, E. et al. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. part 2. small drops or bubbles having contact angles of arbitrary size. *J. Fluid Mech*, v. 151, n. 1, p. 20, 1985.
- DUSSAN, E. On the ability of drops to stick to surfaces of solids. 3. the influences of the motion of the surrounding fluid on dislodging drops. *J. Fluid Mech.*, v. 174, p. 381–397, 1987.
- BORNEMISZA, E. *Wettability of soils in relation to their physico-chemical properties*. [S.l.]: University of Florida, 1964.
- JR, R. E. J.; DETTRE, R. H. Contact angle hysteresis: I. Study of an idealized rough surface. In: . [S.l.]: ACS Publications, 1964.
- BLAKE, T.; HAYNES, J. Kinetics of liquidliquid displacement. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 30, n. 3, p. 421–423, 1969.
- VOINOV, O. Hydrodynamics of wetting. *Fluid dynamics*, Springer, v. 11, n. 5, p. 714–721, 1976.
- COX, R. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. part 1. viscous flow. *Journal of fluid mechanics*, Cambridge University Press, v. 168, p. 169–194, 1986.
- ÖNER, D.; MCCARTHY, T. J. Ultrahydrophobic surfaces. effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, ACS Publications, v. 16, n. 20, p. 7777–7782, 2000.
- MCHALE, G.; SHIRTCLIFFE, N.; NEWTON, M. Super-hydrophobic and super-wetting surfaces: analytical potential? *Analyst*, Royal Society of Chemistry, v. 129, n. 4, p. 284–287, 2004.
- PADDAY, J. Surface and colloid science. *Vol. I, edited by Egon Matkijevic, Pub: Wiley-Interscience*, 1969.
- ELLIOTT, G.; RIDDIFORD, A. Dynamic contact angles and rates of adsorption. *Nature*, Springer, v. 195, p. 795–796, 1962.
- HANSEN, R. S.; MIOTTO, M. Relaxation phenomena and contact angle hysteresis. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 79, n. 7, p. 1765–1765, 1957.
- PHILLIPS, M.; RIDDIFORD, A. Dynamic contact angles. ii. velocity and relaxation effects for various liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 41, n. 1, p. 77–85, 1972.
- JR, R. E. J.; DETTRE, R. H.; BRANDRETH, D. A. Dynamic contact angles and contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface science*, Elsevier, v. 62, n. 2, p. 205–212, 1977.
- MARMUR, A. Thermodynamic aspects of contact angle hysteresis. *Advances in colloid and interface science*, Elsevier, v. 50, p. 121–141, 1994.

- JOANNY, J.; GENNES, P.-G. D. A model for contact angle hysteresis. *The journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 1, p. 552–562, 1984.
- YANG, X. Equilibrium contact angle and intrinsic wetting hysteresis. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 67, n. 15, p. 2249–2251, 1995.
- WANG, X. et al. Contact angle hysteresis on rough solid surfaces. *Heat Transfer—Asian Research: Co-sponsored by the Society of Chemical Engineers of Japan and the Heat Transfer Division of ASME*, Wiley Online Library, v. 33, n. 4, p. 201–210, 2004.
- LONG, J. et al. Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces. *Advances in colloid and interface science*, Elsevier, v. 118, n. 1-3, p. 173–190, 2005.
- SHANAHAN, M. E. Simple theory of “stick-slip” wetting hysteresis. *Langmuir*, ACS Publications, v. 11, n. 3, p. 1041–1043, 1995.
- CHATAIN, D.; JONGHE, V. D. Chemical wetting hysteresis. *The Journal of Adhesion*, Taylor & Francis, v. 58, n. 3-4, p. 163–171, 1996.
- EXTRAND, C. W.; KUMAGAI, Y. An experimental study of contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and interface Science*, Elsevier, v. 191, n. 2, p. 378–383, 1997.
- NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Recent studies on super-hydrophobic films. *Molecular Materials and Functional Polymers*, Springer, p. 31–41, 2001.
- CHANG, C.-C.; SHENG, Y.-J.; TSAO, H.-K. Wetting hysteresis of nanodrops on nanorough surfaces. *Physical Review E*, APS, v. 94, n. 4, p. 042807, 2016.
- WANG, J. et al. Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work. *Colloid and Polymer Science*, Springer, v. 298, p. 1107–1112, 2020.
- HUANG, F. et al. Dynamic contact angles and morphology of PP fibres treated with plasma. *Polymer Testing*, Elsevier, v. 25, n. 1, p. 22–27, 2006.
- WEI, Q. et al. Dynamic wetting behavior of plasma treated pet fibers. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier, v. 194, n. 1-3, p. 89–92, 2007.
- ESCOBAR, J. V. et al. Super-mercuryphobic and hydrophobic diamond surfaces with hierarchical structures: Vanishment of the contact angle hysteresis with mercury. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 273, p. 692–701, 2013.
- GOMES, P. A. Estudo comparativo dos tratamentos de superfície em politetraflúoretileno (PTFE) para aplicação em regeneração óssea guiada. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, v. 36, n. 3, 2019.
- 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.
- PALASANTZAS, G.; BACKX, G. Wetting of van der waals solid films on self-affine rough surfaces. *Physical Review B*, APS, v. 68, n. 3, p. 035412, 2003.
- HERMINGHAUS, S. Wetting on random roughness: the ubiquity of wenzel prewetting. *arXiv preprint arXiv:1203.5215*, 2012.

- STOVER, J. C. Roughness characterization of smooth machined surfaces by light scattering. *Applied Optics*, Optica Publishing Group, v. 14, n. 8, p. 1796–1802, 1975.
- STOVER, J. C.; SERATI, S. A.; GILLESPIE, C. H. Calculation of surface statistics from light scatter. *Optical Engineering*, SPIE, v. 23, n. 4, p. 406–412, 1984.
- FORSBERG, P.; NIKOLAJEFF, F.; KARLSSON, M. Cassie–Wenzel and Wenzel–Cassie transitions on immersed superhydrophobic surfaces under hydrostatic pressure. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 1, p. 104–109, 2011.
- BORMASHENKO, E. et al. Cassie–Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: Is the dynamic Cassie–Wenzel wetting transition a 2D or 1D affair? *Langmuir*, ACS Publications, v. 23, n. 12, p. 6501–6503, 2007.
- BORMASHENKO, E. Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 222, p. 92–103, 2015.
- LONGUET-HIGGINS, M. S. The statistical analysis of a random, moving surface. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 249, n. 966, p. 321–387, 1957.
- HUH, C.; MASON, S. Effects of surface roughness on wetting (theoretical). *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 60, n. 1, p. 11–38, 1977.
- QUÉRÉ, D.; AZZOPARDI, M.-J.; DELATTRE, L. Drops at rest on a tilted plane. *Langmuir*, ACS Publications, v. 14, n. 8, p. 2213–2216, 1998.
- GERT, H. et al. Roughness controlled superhydrophobicity on single nanometer length scale with metal nanoparticles. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 36, p. 28696–28702, 2015.
- RUIZ-CABELLO, F. M.; CABRERIZO-VÍLCHEZ, M.; RODRÍGUEZ-VALVERDE, M. Evaluation of the solid-liquid contact area fraction of drops deposited on rough surfaces beyond the Wenzel regime. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 568, p. 455–460, 2019.
- DUPARRÉ, A. et al. Optical coatings with enhanced roughness for ultrahydrophobic, low-scatter applications. *Applied Optics*, Optical Society of America, v. 41, n. 16, p. 3294–3298, 2002.
- YOUNG, T. Iii. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, The Royal Society London, n. 95, p. 65–87, 1805.
- PALLAS, N.; HARRISON, Y. An automated drop shape apparatus and the surface tension of pure water. *Colloids and Surfaces*, Elsevier, v. 43, n. 2, p. 169–194, 1990.
- SIDDIQUI, M. Statistical inference for rayleigh distributions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Sec. D*, v. 68, n. 9, p. 1005–1010, 1964.
- THORNTON, E. B.; GUZA, R. Transformation of wave height distribution. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, Wiley Online Library, v. 88, n. C10, p. 5925–5938, 1983.
- SCHNEIDER, S. J. Engineered materials handbook. *Ceramics and Glasses*, v. 4, 1991.

- NGUYEN, T.; FOLEY, R. The chemical nature of aluminum corrosion: Iii. the dissolution mechanism of aluminum oxide and aluminum powder in various electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 127, n. 12, p. 2563, 1980.
- SAINIEMI, L.; GRIGORAS, K.; FRANSSILA, S. Suspended nanostructured alumina membranes. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 20, n. 7, p. 075306, 2009.
- JEONG, C. et al. Air-impregnated nanoporous anodic aluminum oxide layers for enhancing the corrosion resistance of aluminum. *Langmuir*, ACS Publications, v. 31, n. 40, p. 11040–11050, 2015.
- TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P. γ -alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *European journal of inorganic chemistry*, Wiley Online Library, v. 2005, n. 17, p. 3393–3403, 2005.
- HU, B. et al. Optical properties of amorphous Al_2O_3 thin films prepared by a sol-gel process. *Ceramics International*, Elsevier, v. 40, n. 9, p. 14133–14139, 2014.
- COBLE, R.; KINGERY, W. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 39, n. 11, p. 377–385, 1956.
- KOBAYASHI, Y.; ISHIZAKA, T.; KUROKAWA, Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method. *Journal of materials science*, Springer, v. 40, n. 2, p. 263–283, 2005.
- CHU, S. Z. et al. Formation and microstructures of anodic alumina films from aluminum sputtered on glass substrate. *Journal of the electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 149, n. 7, p. B321, 2002.
- FENG, L. et al. Superhydrophobic alumina surface based on stearic acid modification. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 257, n. 9, p. 3959–3963, 2011.
- KIM, I.-S. et al. Aerosol-deposited $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PTFE}$ hydrophobic coatings with adjustable transparency. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 104, n. 4, p. 1716–1725, 2021.
- CHEN, X. et al. Large-scale fabrication of superhydrophobic polyurethane/nano- Al_2O_3 coatings by suspension flame spraying for anti-corrosion applications. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 311, p. 864–869, 2014.
- LI, F. et al. Facile fabrication of novel superhydrophobic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{polysiloxane}$ hybrids coatings for aluminum alloy corrosion protection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 640, p. 128444, 2022.
- ELLINAS, K. et al. A review of fabrication methods, properties and applications of superhydrophobic metals. *Processes*, MDPI, v. 9, n. 4, p. 666, 2021.
- TADANAGA, K.; MORINAGA, J.; MINAMI, T. Formation of superhydrophobic-superhydrophilic pattern on flowerlike alumina thin film by the sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Springer, v. 19, n. 1, p. 211–214, 2000.
- NA, M.-J. et al. Robust hydrophobic surface driven by $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{glass}$ composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 372, p. 134–139, 2019.

TADANAGA, K. et al. Formation of superhydrophobic alumina coating films with high transparency on polymer substrates by the sol-gel method. *Journal of sol-gel science and technology*, Springer, v. 26, n. 1, p. 705–708, 2003.

BELLIDO-AGUILAR, D. A. et al. Effect of a fluoroalkyl-functional curing agent on the wettability, thermal and mechanical properties of hydrophobic biobased epoxy coatings. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 362, p. 274–281, 2019.

ZHENG, S. et al. Waterborne bio-based epoxy coatings for the corrosion protection of metallic substrates. *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, v. 136, p. 105265, 2019.

WEST, J. O. et al. Development of a superhydrophobic polyurethane-based coating from a two-step plasma-fluoroalkyl silane treatment. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Elsevier, v. 68, p. 195–204, 2016.

SIMPLE treatment of cotton textile to impart high water repellent properties. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 257, n. 5, p. 1800–1803, 2010.

ZHENG, S. et al. Mechanically robust hydrophobic bio-based epoxy coatings for anti-corrosion application. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 363, p. 43–50, 2019.

LIVAGE, J. Sol-gel processes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Elsevier, v. 2, n. 2, p. 132–138, 1997.

EBELMEN, J. Research on several compounds of uranium. *Ann Chem Phys*, v. 5, p. 189–198, 1842.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

PIERRE, A. C. *Introduction to sol-gel processing*. [S.l.]: Springer Nature, 2020.

TANNER, R. I. *Engineering Rheology*. [S.l.]: OUP Oxford, 2000.

CHUNG, T. Functionalization by post-polymerization process. *Functionalization of Polyolefins*, Academic Press London, p. 63–68, 2002.

MYERS, D. *Surfactant science and technology*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2020.

FLEWITT, P. E.; WILD, R. K. *Physical methods for materials characterisation*. [S.l.]: CRC Press, 2017.

REIMER, L. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. [S.l.]: IOP Publishing, 2000.

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS. Acessado: 09 jan. 2023. Disponível em: <<<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap5.pdf>>>. Acesso em: 09 jan. 2023.

GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. [S.l.]: Springer, 2017.

CEME-SUL. Acessado: 8 jul. 2018. Disponível em: <<<http://cemesul.furg.br/index.php/o-ceme-sul/infraestrutura.html>>>. Acesso em: 8 jul. 2018.

- BHUSHAN, B. *Springer handbook of nanotechnology*. [S.l.]: Springer, 2007.
- HAUGSTAD, G. *Atomic force microscopy: understanding basic modes and advanced applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- FRANCA, E. D. F. Desenvolvimento de nanodispositivos baseados em biomoléculas. *APLICAÇÕES DE QUÍMICA TEÓRICA NO ESTUDO DE MATERIAIS*, p. 118, 2018.
- PARK Systems. Acessado: 23 jan. 2023. Disponível em: <<<https://www.parksystems.com/products/small-sample-afm/park-nx10/overview>>>. Acesso em: 23 jan. 2023.
- BRUKER. Acessado: 8 jan. 2023. Disponível em: <<<https://npc.cnsi.ucla.edu/project/bruker-dimension-icon/>>>. Acesso em: 9 jan. 2023.
- VEECO. Acessado: 23 jan. 2023. Disponível em: <<<https://ncmn.unl.edu/smcf/equipment>>>. Acesso em: 23 jan. 2023.
- HÜFNER, S. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- XPS-LAMAS. Acessado: 13 jan. 2022. Disponível em: <<<https://lamasufrgs.wixsite.com/lamas/estrutura>>>. Acesso em: 13 jan. 2022.
- KLEIN, T. et al. 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.
- LEE, J.-T. et al. 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.
- 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.
- TANG, Y. et al. Superhydrophobic and anti-icing properties at overcooled 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.
- BRAGA, P. C.; RICCI, D. *Atomic force microscopy: biomedical methods and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2004.
- KAMUSEWITZ, H.; POSSART, W. Wetting and scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel’s roughness factor and the thermodynamic contact angle. *Applied Physics A*, Springer, v. 76, n. 6, p. 899–902, 2003.

Apêndices

APÊNDICE A – ARTIGO -
WETTING-STATE TRANSITION OF
RANDOM SURFACES



Wetting-state transition of random surfaces

Caroline S. Schiavon^{a,b,*}, Mario L. Moreira^a, Sergio S. Cava^c, Cristiane W. Raubach^c, Pedro L. G. Jardim^a

^a Physics Department, Federal University of Pelotas, Pelotas 96001-970, RS, Brazil

^b Campus Bagé, Federal University of Pampa, Bagé 96460-000, RS, Brazil

^c Materials Engineering Department, Federal University of Pelotas, Pelotas 96001-970, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Superhydrophobicity
Surface structures slope
Wettability

ABSTRACT

Understanding the influence of topography on the wettability is essential to improve the modeling of superhydrophobic surfaces. Topography plays an integral role in the transition from a heterogeneous wetting state to a superhydrophobic wetting state. Herein, we report a significant experimental result, which is consistent with the theoretical formula that establishes the correlation between the surface and root mean square slope of surface structures. Moreover, this result allows one to study the influence of topography on the wetting-state transition, from the Wenzel to Cassie regimes. With this aim, hydrophobic and hydrophilic samples with graduated roughness were prepared. The topography and wettability were characterized by atomic force microscopy and the sessile drop technique, respectively. The experimental data fit the theoretical curve of the Wenzel roughness parameter as a function of the root mean square slope of the surface structures. Based on the contact angle, the slope range of the surface structure (0,49–1,04) was defined for the wetting-state transition. In addition, for the hydrophilic case, a divergence of the measured contact angle was noted in the Wenzel model, indicating a theoretical inconsistency.

1. Introduction

The surface wettability refers to the phenomenon by which a water droplet adheres to a surface. This concept has attracted significant attention owing to its industrial applications and has led to studies on lotus flowers [1]. The phenomenon observed in lotus flowers is known as the lotus effect or superhydrophobicity, and is typically seen on low hydrodynamic resistance surfaces [2], which makes the water drop roll easily over the surface, providing desired properties such as self-cleaning, anti-corrosion [3], and anti-contamination [4].

Wettability characterization can be performed through the measurement of the contact angle (CA) θ , which is the angle formed between the solid–liquid and liquid–gas interfaces. When the CA is below 90° , the surface is considered hydrophilic, and if it lies between 90° and 150° , the surface is considered hydrophobic. For surfaces to be considered superhydrophobic, the CA should lie between 150° and 180° , and the hysteresis (H), which is the difference between the angle produced as the volume of the drop is increased (the advancing angle) and that when it is decreased (the receding angle), must be lower than or equal to 10° [5].

Two aspects that can promote the superhydrophobic character of a

surface include a low surface energy, which leads to hydrophobicity and is associated with surface chemical formation, and a particular topography, which accounts for the capillary force that suspends water droplets on top of the surface structures. This increases the CA and decreases the hydrodynamic resistance, enabling the water drop to roll off the surface. At the atomic level, rare earth oxides can be intrinsically hydrophobic owing to their unique electronic structures. In the lanthanide oxide series, the empty inner 4f orbitals are completely shielded by the outer shell; therefore, the electronic structure prevents hydrogen bonding with interfacial water molecules. However, metals tend to be hydrophilic, similar to alumina. The empty 3p orbitals are exposed and enable hydrogen bonding with interfacial water molecules [6,7].

Nature is full of superhydrophobic surfaces. The surface wettability is directly related to the surface topography, and the superhydrophobicity is associated with micro and/or nanometric surface structures. Studies show that owing to the capillary effect, when a water droplet is on the surface, the space between the nanometric structures is empty in hydrophobic surfaces and fully occupied in hydrophilic surfaces, while micrometric structures are usually partially empty or partially filled [8]. Lotus flower leaves have micro and nanometric

* Corresponding author.

E-mail addresses: carol_schmechel@hotmail.com, carolsschiavon@gmail.com (C.S. Schiavon).

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139102>

Received 4 August 2020; Received in revised form 8 January 2022; Accepted 17 January 2022

Available online 20 January 2022

0040-6090/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

structures randomly distributed on their surfaces [9]; the Aega Morpho butterfly has wings with micro and nanostructures [10]. Inspired by these examples from nature, an increasing amount of research effort has been devoted to reproducing and understanding surfaces with nano- and micro-topographies. A combination of nano and microstructures may be advantageous for achieving superhydrophobicity [11]. Furthermore, a nano-topography reduces the contact area between the water droplet and surface, while a micro-topography increases the pressure necessary to perform the wetting-state transition to a hydrophilic state. In addition, reducing the microstructure distance can increase the required pressure for the wetting-state transition [12]. Therefore, the combination of these structures can stabilize the hydrophobic state by increasing the energy difference between the wettability states [13].

The production of these surfaces often involves a complex structuring process [9], such as by physical vapor deposition [14,15]. This process requires the use of a vacuum chamber; the material deposited inside this chamber is vaporized and accelerated toward the substrate, leading to material condensation and the formation of the desired topography. Another commonly used technique is physical etching or dry etching, in which a part of the surface material is removed by bombardment with ions. Photolithography is a technique whereby a particular pattern is engraved on the surface [16]. It employs a standard mask with regions where light can pass through; other regions are protected to prevent light from passing through. After radiation hits the surface, the desired pattern is engraved on the surface. This process enables the generation of circular and square pillars with controlled heights and spacings. However, wet etching is a more accessible technique. In this technique, the sample is dipped in a chemical solution to remove material parts, forming structures that are usually Gaussian in terms of height distributions and with a uniform and isotropic autocorrelation function. The roughness of these structures can be controlled by varying the temperature, solution concentration, and etching time.

To improve super-repellent surface modeling and reduce cost, it is essential to understand the role of topography in surface wettability, since the two wettability states, Wenzel wettability and Cassie wettability, involve parameters associated with surface topography.

1.1. Wettability states

The mechanism of wettability in smooth surfaces can be described using Young's model [5]. Three interfacial boundaries are involved in wetting: liquid–solid (LS), solid–gas (SG), and liquid–gas (LG), where each interface has a certain surface energy, denoted as γ_{LS} , γ_{SG} , and γ_{LG} , respectively. When a drop deposited on a solid surface reaches equilibrium, the angle between the SG interface and LS interface can be obtained [17], which is the Young's CA, θ_Y , in Eq. (1).

$$\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1)$$

In the Wenzel wettability state, characterized by the Wenzel CA (θ_w), the water drop fills every void formed by the surface structures, facilitating homogeneous wetting [2]. The equation describing the CA of a drop deposited on a surface in the Wenzel wetting state is related to θ_Y through the Wenzel roughness parameter (WRP), r_w , which is defined as the ratio between the rough area and its horizontal projection. The equation is expressed as follows:

$$\cos\theta_w = r_w \cos\theta_Y. \quad (2)$$

The WRP quantifies the topography contribution to wetting, while θ_Y depends on the chemical nature of the interfaces.

In the Cassie wettability state, characterized by the Cassie–Baxter CA (θ_{CB}), surface wetting is heterogeneous. Through capillary force, the water drop is suspended on the structure summits, generating air pockets between the drop and surface and creating two distinct interfaces, the LS and LG. Similar to the Wenzel wettability state, the

equation can be written in terms of θ_Y and the modified WRP (r_s), defined as the ratio between the rough wet area and its horizontal projection in Eq. (3).

$$\cos\theta_{CB} = r_s f_s \cos\theta_Y + f_s - 1, \quad (3)$$

where f_s is the wet horizontal-projected surface fraction.

A high CA and low hysteresis are pre-requisites for achieving superhydrophobicity, and are found in the Cassie state, as long as f_w decreases, reducing the water drop adhesion. The thermodynamics condition for wetting-state transition has already been discussed [18]; however, gaining an in-depth understanding of the influence of topography on the transition from the Wenzel to Cassie states is vital to improve the design of such surfaces.

1.2. Topographic factor of wetting transition: slope of the surface structures

Drop vibration and hydrostatic pressure [19] can promote the transition from the Cassie state to the Wenzel state in pillar-like structures, and the variation of the actual distance between pillars can hinder the reverse transition from the Cassie state to the Wenzel state [20], indicating that the slope, not the roughness, is the topographic factor that leads to the wetting-state transition.

Furthermore, the slope increase is the only factor that justifies the rise of water among the surface structures. The slope of the surface changes the LG interface curvature, generating capillary pressure. To establish a correlation between the CA and the slope, the WRP needs to be expressed in terms of the root mean square (r.m.s.) slope, $s_{r.m.s.}$. In general, the slope is the ratio between the height difference of two points and the horizontal distance between those points. Technically, the slope is the tangent of a curve at a point. The r.m.s. slope can be computed

using: $s_{r.m.s.}^2 = \lim_{A \rightarrow \infty} \frac{1}{A} \int \int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy$, where A is the horizontal projection of the surface area.

The WRP is calculated using the expected value of $\sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2}$.

$$r_w = \left\langle \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} \right\rangle = \lim_{A \rightarrow \infty} \frac{1}{A} \int \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} dx dy, \quad (4)$$

where $1/A$ represents the probability $p(x,y)$ of simultaneously finding positions x and y . The partial derivatives of x and y are h_x and h_y , respectively, $h_x \equiv \partial h / \partial x$, and $h_y \equiv \partial h / \partial y$. The equation can be expressed as follows:

$$r_w = \int \int_{-\infty}^{\infty} p(h_x, h_y) \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} dh_x dh_y. \quad (5)$$

$p(h_x, h_y)$ is a normal distribution with two random variables for a Gaussian height distribution. Considering an isotropic Gaussian surface, $p(h_x, h_y)$ can be rewritten as $p(h_r, \varphi)$, where h_r is the magnitude and φ is the direction of the surface gradient. In this case, $p(h_r, \varphi)$ is a Rayleigh distribution [21,22].

$$p(h_r, \varphi) = \frac{h_r}{\pi s_{r.m.s.}^2} e^{-\frac{h_r^2}{s_{r.m.s.}^2}}. \quad (6)$$

For an isotropic Gaussian surface, the WRP can be written as:

$$r_w = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{h_r}{\pi s_{r.m.s.}^2} e^{-\frac{h_r^2}{s_{r.m.s.}^2}} \sqrt{1 + h_r^2} d\varphi dh_r. \quad (7)$$

The WRP no longer depends on the azimuthal direction, owing to the isotropy; therefore, integration in the azimuthal direction gives

$$r_w = \int_0^{\infty} \frac{2h_r}{s_{r.m.s.}^2} e^{-\frac{h_r^2}{s_{r.m.s.}^2}} \sqrt{1 + h_r^2} dh_r. \quad (8)$$

The substitution $g_r = (1 + h_r^2)/s_{r.m.s.}^2$ is performed to integrate in terms of the gradient magnitude.

$$r_w = s_{r.m.s.} e^{\frac{1}{s_{r.m.s.}^2}} \int_{\frac{1}{s_{r.m.s.}^2}}^{\infty} g_r^{\frac{1}{2}} e^{-g_r} dg_r. \quad (9)$$

The integral is immediately identified as the upper incomplete Gamma function $\Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{s_{r.m.s.}^2}\right)$, and the WRP can be rewritten as

$$r_w = s_{r.m.s.} e^{\frac{1}{s_{r.m.s.}^2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{s_{r.m.s.}^2}\right). \quad (10)$$

The WRP is calculated from the r.m.s. slope for isotropic Gaussian surfaces, Eq. (10). Therefore, it is the r.m.s. slope that carries the topographic contribution to wetting in this case.

Moreover, the calculation of the r.m.s. slope from the power spectral density to isotropic Gaussian surfaces [21,22] allows the calculation of the WRP from distinct areas through different techniques [23–27] via the master power spectral density [28,29]. Therefore, surface areas with orders of distinct hierarchical surfaces, as well as the influence of nano and micro-structures each order on the wettability, can be measured.

This significant relationship becomes relevant for any application where the surface plays a fundamental role, such as catalytic processes, gas sensor devices, and wettability.

Herein, this relationship was experimentally tested and corroborated using tailored alumina surfaces. Moreover, the results allow us to define a slope range in which the wetting-state transition occurs. Finally, the validity of the Wenzel model was ascertained.

2. Experimental details

The process to prepare the alumina thin film was divided into four stages: synthesis, deposition, texturization, and functionalization. Initially, the alumina chemical compound was synthesized using a sol-gel method, as described in previous literature [30] with the following molar ratio: 20 : 1 : 4 : 1 (Propan-2-ol : ethyl 3-oxobutanoate : H₂O : aluminium(3+) tris(butan-2-olate)). Two solutions were prepared for the preparation of the alumina sol-gel. In solution 1, 24.04 g isopropyl alcohol (Propan-2-ol) and 9.98 g aluminum tri-sec-butoxide (aluminum(3+) tris(butan-2-olate)) were mixed; this solution was subjected to magnetic agitation for 1 h. Subsequently, 5.17 g acetoacetate (ethyl 3-oxobutanoate) was added to the solution as a chelating agent, and the solution was stirred for 3 h. In solution 2, 24.04 g isopropyl alcohol (Propan-2-ol) and 2.92 g distilled water were mixed. Finally, solution 2 was trickled into solution 1 under constant mixing. The final solution was magnetically stirred for 1 h.

The alumina sol-gel was stirred for 30 min before deposition. The synthesized sol-gel was deposited using the dip-coating method. The glass substrates were initially cleaned with isopropyl alcohol under ultrasonication for 10 min and then dried with nitrogen. The deposition parameters were an immersion velocity (of the substrate in a solution) of 1 mm/s, immersion time of 10 s, and withdrawal velocity of 2 mm/s. The films were then heat-treated in a muffle furnace at 400 °C for 10 min to increase the film adhesion and improve the mechanical stability.

Film texturization leads to graded roughness and controlled slopes of protrusions for wettability modification, and was performed by etching in boiling water. This technique generates submicrometric-order structures with isotropic random profiles on alumina [23]. Two sample groups with distinct etching times were prepared: 0, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 32, 128, and 512 s, which led to distinct roughness values and slopes.

In one group of samples, with a tailored roughness and slope, functionalization was performed through a new dip-coating surfactant deposition method for inducing hydrophobicity. Therefore, for our analysis, we used a hydrophilic sample group and a hydrophobic sample group. To explore the role of topography on wetting-state transitions, we maintained the chemical character constant in all the group samples. Functionalization endows a surface with a function; here, we aimed to decrease the energy of the surface to achieve the hydrophobic character. The surfactant molecule consists of two parts, a polar hydrophilic head group that should stay connected to the film and a non-polar hydrophobic tail that should remain free on the surface. Attention must be paid during the deposition of the surfactant to ensure homogeneous covering without influencing the topography of the surface through the formation of micelles. Micelles are aggregates of surfactant molecules that can be avoided by controlling the surfactant concentration, temperature, and deposition speed. In the surfactant solution, 1% Dynasylan F 8815 (modified fluoroalkyl siloxane supplied by Evonick) was used in water and dissolved under ultrasonication for 30 min. The dip-coating deposition was performed with an immersion velocity of 1 mm/s, submersion time of 10 s, and withdrawal velocity of 2 mm/s. After surfactant deposition, the films were heated for 10 min at 130 °C to evaporate water.

To assess the influence of topography on the surface wettability, atomic force microscopy (AFM) measurements were performed using a scanning probe microscope (AFM or SPM Icon PT-PKG, Bruker, year 2012), which provided quantitative information about the surface structures. The tapping mode was used with 512 points per line. The areas of measurement were $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ and $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, enabling optimization of the resolution and structure sampling. Dimension Icon Scan Asyst - Bruker was used. To establish a correlation between the topography and wettability, CA measurements were performed using the sessile drop method using in-house assembled equipment. The equipment has an automated drop generation system, which ensured that the water drops have controlled and consistent volumes. A drop of water was generated by injecting water through a hydrophobic needle onto the surface. Upon reaching a volume of 5 μL , the needle was removed, leaving a drop. A camera coupled with an optical magnification system recorded image in the first five seconds. The CA was determined using ImageJ software with a user-defined horizontal plane and automated evaluation capability. To determine the influence of topography on wetting, it is necessary to maintain the chemical properties of the samples with distinct etching times. To ascertain the chemical behavior of the samples, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed using an Omicron instrument, with a base pressure of 1×10^{-8} mbar, Al K α X-rays, $E_{\text{photon}} = 1486.7$ eV, anode voltage of 15 kV, emission current of 15 mA, and source power of 225 W; no ionic attack was performed to clean the surfaces. (Fig. 1)

3. Results and discussion

XPS measurements were performed on the hydrophilic samples with the shortest etching time (the smoothest surface with 0 s etching time) and the longest etching time (the roughest surfaces with 512 s etching time); the corresponding spectra are shown in Fig. 2a and Fig. 2b, respectively. Fig. 2c and Fig. 2d show images of the hydrophobic samples with the shortest and longest etching times, respectively.

The alumina peaks are visible at 80 eV and 125 eV, which correspond to the 2p aluminum orbital [31]; the peaks at 536 eV and 938 eV correspond to the 1s oxygen orbital. The peak at 290 eV corresponds to the 1s carbon orbital [32], which is a possible remnant of the synthesis. Furthermore, in Fig. 2c and Fig. 2d, the peaks at 840 eV and 886 eV are presumed to represent dynasylan. The largest peak is at 696 eV, which is attributed to the 1s fluoro orbital [33,34]. This element is widely used to promote superhydrophobicity because of its atomic characteristics

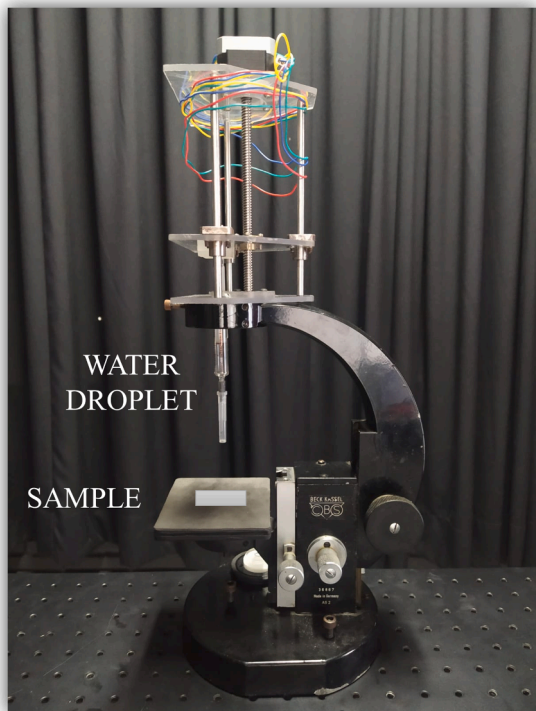


Fig. 1. Handmade equipment for contact angle measurements.

[35–37]. Fluorine is the most electronegative element (3,98), which makes it more reactive; one of its peculiarities is the generation of a low surface energy. In the bond between carbon and fluorine, the electronic cloud remains between the atoms, which provides a non-polar

characteristic. The same peaks present in the smooth samples were also observed in the rough samples. As expected, etching did not seem to influence the surface chemical character. This fact highlights that surface topography is the only relevant variable for the CA change.

The image in Fig. 3 shows the topography of the hydrophilic alumina films using AFM images, with a measured area of $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, their etching times, and respective $r_{r.m.s.}$ roughnesses. The topographies of the functionalized samples are not shown because of their resemblance to hydrophilic alumina films.

Tables 1 and 2 show data for the r.m.s. roughness, r.m.s. slope, and WRP values (calculated by the ratio between the real area and its horizontal projection) for scan areas of $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ and $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, obtained from AFM measurements of the hydrophilic and hydrophobic samples, respectively.

By comparing the roughness, slope, and WRP for each value of the time series shown in Tables 1 and 2, with and without functionalization, a reduction in the values of the functionalized samples is noted. This may be due to the smoothing caused by the surfactant layer that was deposited over the structures. The surfactant tends to form thicker layers in the valleys by the capillary effect, which eventually decreases the peak-valley distance and consequently the surface roughness, slope, and WRP values. These values also decreased for the $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ area compared to those of the $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ area. In this case, a resolution loss is a reasonable explanation. Nevertheless, the samples possess distinct roughness, slope, and WRP values for different etching times.

In the smoothest samples, a non-systematic variation is observed in the roughness values, which is attributed to the smoothness of the surface. Because of the very low roughness values, any undulation or protuberance, which can be caused by the deposition itself, becomes more relevant, generating a greater variation in the measured roughness values for the smoother samples.

To experimentally prove Eq. (10), a graph of the WRP as a function of the r.m.s. slope was plotted, considering all r.m.s. slopes from both measurement areas. The graph (Fig. 4) shows that, for the hydrophilic

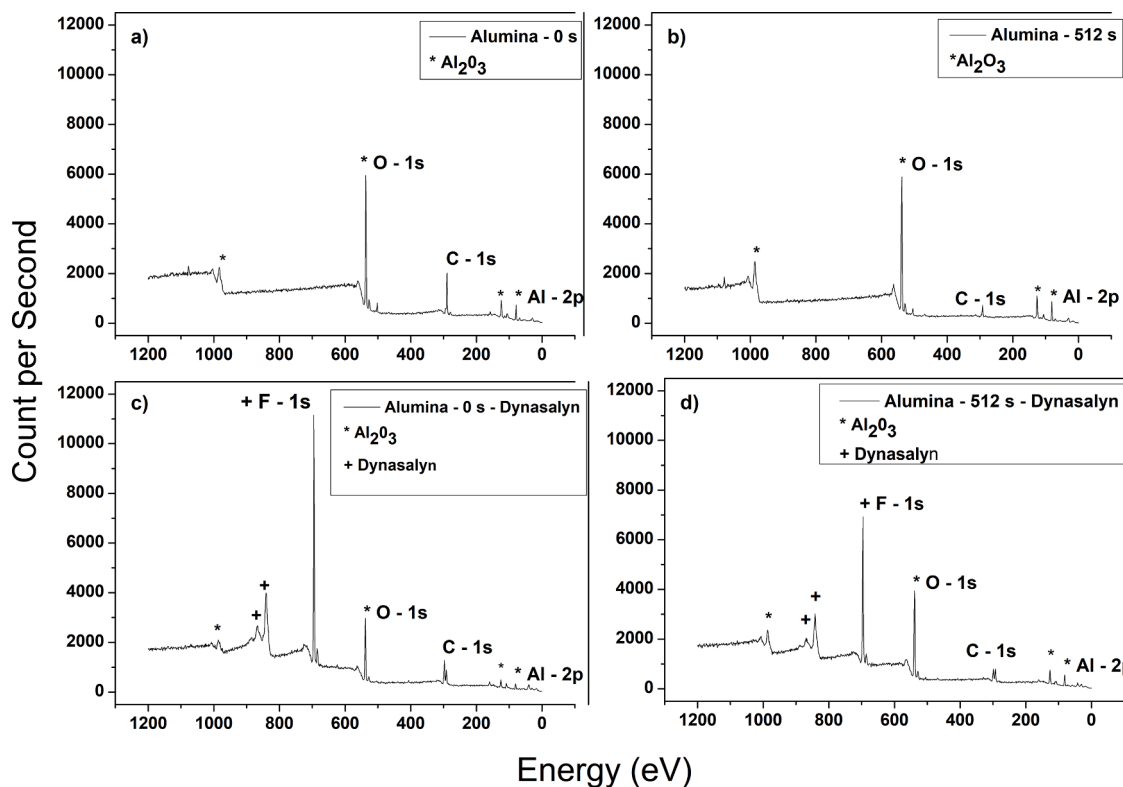


Fig. 2. Alumina thin films XPS spectrum without functionalization (a-smooth surface, b-rough surface) and with functionalization (c-smooth surface and d-rough surface).

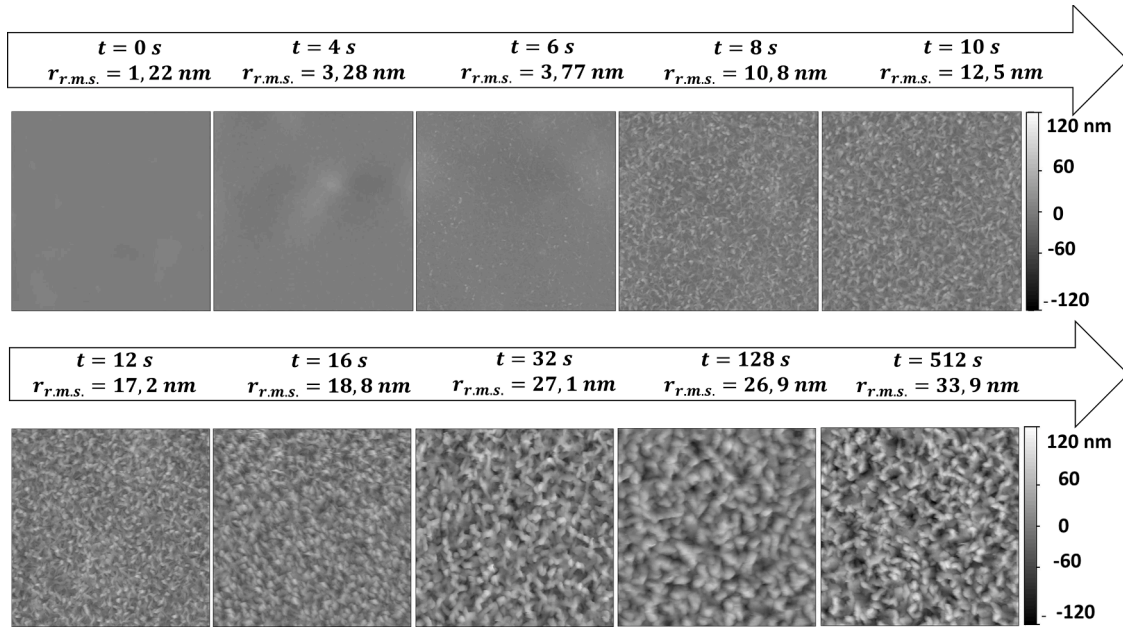


Fig. 3. AFM measurement - Alumina samples profiles obtained from the AFM measurements with $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ area, with tailored roughness, where t is the etching time and $r_{r.m.s.}$ is the r.m.s. roughness.

Table 1

r.m.s. roughness $r_{r.m.s.}$, WRP r_W and r.m.s. slope $s_{r.m.s.}$ obtained from the AFM measurements of hydrophilic alumina samples. The CA values were obtained from sessile drop method.

Hydrophilic Samples		$2 \times 2 \mu\text{m}^2$			$5 \times 5 \mu\text{m}^2$		
Etching Time	Contact Angle ($^\circ$)	$r_{r.m.s.}$ (nm)	r_W	$s_{r.m.s.}$	$r_{r.m.s.}$ (nm)	r_W	$s_{r.m.s.}$
0 s	57±3	1,22	1,01	0,15	1,54	1,00	0,08
4 s	-	3,28	1,02	0,16	6,01	1,00	0,13
6 s	19±2	3,77	1,11	0,53	4,30	1,07	0,40
8 s	23±2	10,80	1,58	1,43	11,10	1,33	0,95
10 s	9±2	12,50	1,61	1,47	13,10	1,46	1,16
12 s	27±2	17,20	1,90	1,92	16,80	1,60	1,38
16 s	49±1	18,80	1,83	1,77	19,40	1,67	1,60
32 s	8±1	27,10	1,88	1,94	26,90	1,64	1,48
128 s	-	26,90	1,58	1,37	28,80	1,60	1,34
512 s	5±1	33,90	2,16	2,25	30,00	1,60	1,40

Table 2

r.m.s. roughness, WRP and r.m.s. slope obtained from the AFM measurements of hydrophobic alumina samples. The CA values were obtained from sessile drop method.

Hydrophobic Samples		$2 \times 2 \mu\text{m}^2$			$5 \times 5 \mu\text{m}^2$		
Etching Time	Contact Angle ($^\circ$)	$r_{r.m.s.}$ (nm)	r_W	$s_{r.m.s.}$	$r_{r.m.s.}$ (nm)	r_W	$s_{r.m.s.}$
0s	121±1	1,68	1,01	0,13	3,72	1,00	0,10
4s	-	1,70	1,01	0,15	2,19	1,01	0,13
6s	124±2	3,79	1,09	0,49	4,09	1,10	0,34
8s	138±2	9,65	1,36	1,04	10,60	1,28	0,88
10s	142±2	11,70	1,47	1,21	12,20	1,49	0,99
12s	143±2	15,90	1,61	1,47	14,50	1,50	1,22
16s	146±2	18,68	1,68	1,61	18,89	1,55	1,32
32s	149±2	19,66	1,47	1,18	18,68	1,32	0,90
128s	-	16,15	1,23	0,76	16,92	1,13	0,54
512s	164±1	25,00	1,58	1,34	22,06	1,32	0,90

and hydrophobic samples and both measurement areas, the curve formed by Eq. (10) fits the experimental data, thus validating the theoretical prediction. It can be noted that the prediction considered isotropic Gaussian surfaces, which is the case for these samples [21].

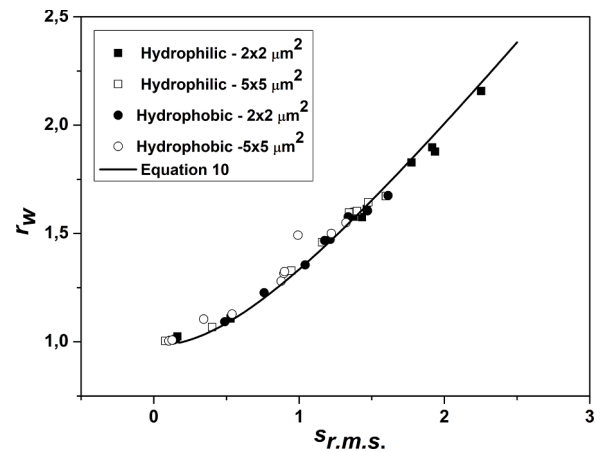


Fig. 4. Theoretical fit (continuous line) of the WRP as a function of the r.m.s. slope over the experimental data (squares and circles).

The good fit of the theoretical curve to the experimental data proves the relationship between r_W and $s_{r.m.s.}$. Furthermore, this relationship is univocal; therefore, according to the Wenzel model, there is only one possible CA for each r.m.s. slope. There must be a specific slope, situated within a certain range, where the wettability differs from the Wenzel model and fits the Cassie model. To gage this range, it is necessary to quantify the wettability.

The wettability of the surfaces was measured using the sessile drop method. Three images were obtained for the drop on the surface at different sample positions in order to obtain the average CA. Fig. 5 shows the CA variation with the etching time and the presence of surfactant.

The CA increased with the etching time for the hydrophobic samples. However, the measured CAs for the hydrophilic samples presented alternated values before their reduction. A possible explanation for this is presented in the next section.

The effect of the technique on the measurement accuracy was not considered. These alternated CA values may be caused by a combination of two effects: capillarity, which reduces the CA, and a topographic

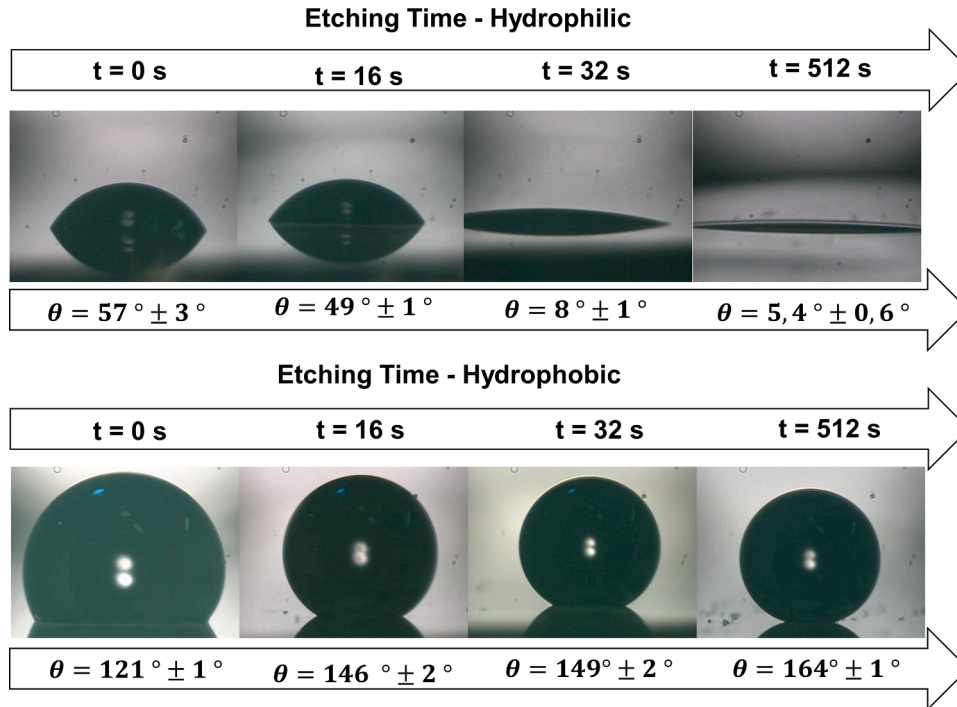


Fig. 5. Water drop images and CA θ at distinct etching times t .

barrier effect caused by roughness, which could hold the triple interface line in the surface structures, retaining the CA reduction. At some point, the capillarity forces supplant the barrier effect, leading to an effective CA reduction as at the 32 s and 512 s etching times. In the hydrophobic samples, the barrier effect should be even less prominent with increasing $s_{r.m.s.}$. This explains the good CA behavior in this case.

The CA values and their respective WRP and r.m.s. slope values for the hydrophobic samples are shown in Table 2. The WRP and r.m.s. slope increase to a certain value at an etching time of 16 s, and then decrease and increase again at an etching time of 512 s. The WRP and r.m.s. slope should increase with the CA because it is the capillary force generated by the increasing WRP and r.m.s. slope which reduces the LS interface fraction in Eq. (3). This occurs due to the liquid elevation between the structures, increasing the CA. However, the CA values at etching times of 32 s and 512 s were the highest, while the WRP and r.m.s. slope were not. A possible explanation would be a resolution loss in AFM for higher r.m.s. roughness and r.m.s. slope values. This could be observed in a more pronounced manner at an etching time of 128 s for the hydrophilic and hydrophobic cases (Tables 1 and 2). This can occur when the peak-valley distance is deep and the AFM tip cannot fully enter; thus, the topography is not completely solved. Therefore, it is a technique limitation that can be resolved using a thinner AFM tip.

To ascertain the validity of the Wenzel equation, the CA was plotted against the WRP for hydrophilic samples, as shown in Fig. 6. For small WRP values, no topographic barriers or capillary forces act on the surface; thus, the Wenzel model can be considered accurate.

The theoretical prediction and continuum lines, considering the $\cos\theta_Y$ calculated from the ratio of CA and WRP for the smoothest experimental point, diverged in the second experimental point, considering AFM measurements for areas of $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ and $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. This indicates that capillary forces have a strong influence on the CA in the hydrophilic case and change the wetting beyond $r_w = 1,01$ or $s_{r.m.s.} = 0,15$ values for the $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ measurement area, which is considered more accurate than that for the $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ measurement area, owing to the best resolution.

In the same image (Fig. 6), the CA is plotted against the WRP for the hydrophobic case. The cosine seems to increase sharply, reaching a

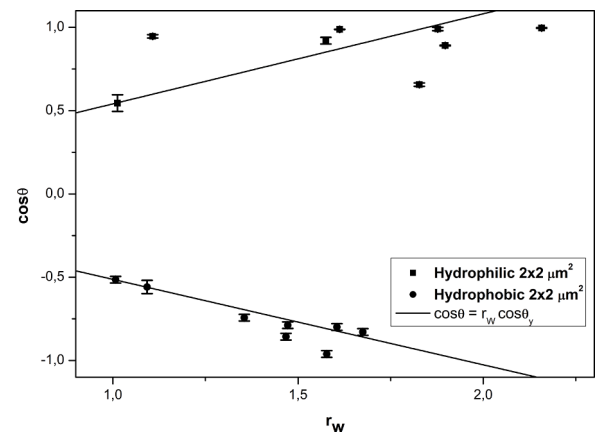


Fig. 6. Cosine of the contact angle as a function Wenzel roughness parameter, the continuum line represents the Wenzel equation, Eq (2).

plateau near the -1 value. The WRP is a monotonically increasing function of $s_{r.m.s.}$, allowing the estimation of a slope range in which the topography leads to a change in the wetting state. It is essential to remember that it is supposedly the slope increase that elevates the water. Considering that the Wenzel model represents the wetting for low slopes in the hydrophobic case, the point at which the experimental data diverge from the Wenzel equation, the continuum line, represents the change in the wetting states from Wenzel to Cassie. In other words, the divergence of the Wenzel equation (Eq. (2)), which represents the Wenzel wetting state caused by capillary forces, will increase the water among the surface structures, reaching the Cassie wetting state, represented by Eq. (3). The range of $s_{r.m.s.}$ for the wetting transition is estimated to be between 0,49 and 1,04 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$ area), defining a topographical criterion for the wetting-state transition with fixed chemical properties.

4. Conclusion

AFM measurements showed that the samples had a nanostructured profile with distinct roughness and slope values, according to the etching time. Superhydrophobicity, considering the static criterion (without hysteresis consideration), was achieved, starting with a, etching time of 32 s for hydrophobic samples.

The theoretical equation that describes the WRP in terms of the r.m.s. slope has been experimentally proven for the analyzed samples, as the theoretical curve fits the experimental data with $\chi^2 = 0,15$. This leads to an accurate area calculation because it allows the overlapping of different measurement techniques, encompassing different ranges through the power spectral density. Describing the Wenzel equation in terms of the WRP is equivalent to describing it in terms of the r.m.s. slope.

Moreover, because of the monotonic profile of the WRP in terms of the r.m.s. slope, it was possible to define an r.m.s. slope range (0,49–1,04) for the hydrophobic samples, where wetting-state transition occurs. If the chemical character is constant and the slope is the sole factor responsible for the suspension of water droplets on top of the structures, this range should not depend on the order of magnitude of the structure. Considering the slope distribution, which is related to the r.m.s. slope, as the r.m.s. slope increases, an increase in the upward capillary force is expected, as the number of slopes capable of promoting this capillary force also increases. Therefore, the r.m.s. slope is the main topographical factor that describes wetting.

This established correlation is associated with the reliability of Eq. (10) and allows the prediction of the topographic effects on the electric and optical features in many inorganic systems.

Finally, for the hydrophilic case, an early divergence of the experimental results was observed compared to the Wenzel equation curve, which could be ascribed to the influence of a downward capillary force that occurs for r.m.s. slope values above 0,15.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors thank the Rio Grande do Sul Research Foundation (FAPERGS) and the National Council for Scientific and Technological Development for their financial support. This study was financed in part by the Cordenação de Aperfeiçoamentos de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. The authors also thank the partner universities, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS (Laboratories Laser and Lamas) and Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUC-RS (Laboratory IDÉIA).

References

- [1] W. Bathlott, C. Neinhuis, R. Feynman, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta* 202 (1997) 1–8, <https://doi.org/10.1007/s004250050096>.
- [2] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994, <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
- [3] D. Zhang, L. Wang, H. Qian, X. Li, Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions, *J. Coat. Technol. Res.* 13 (2016) 11–29, <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6>.
- [4] G.S. Watson, D.W. Green, L. Schwarzkopf, X. Li, B.W. Cribb, S. Myhra, J.A. Watson, A gecko skin micro/nano structure—A low adhesion, superhydrophobic, anti-wetting, self-cleaning, biocompatible, antibacterial surface, *Acta Biomater.* 21 (2015) 109–122, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.03.007>.
- [5] N.J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, M.I. Newton, An introduction to superhydrophobicity, *Adv. Colloid Interface Sci.* 161 (2010) 124–138, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.11.001>.
- [6] G. Azimi, R. Dhiman, H.M. Kwon, A.T. Paxson, K.K. Varanasi, Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics, *Nat. Mater.* 12 (4) (2013) 315–320, <https://doi.org/10.1038/NMAT3545>.
- [7] Y. Tian, L. Jiang, Intrinsically robust hydrophobicity, *Nat. Mater.* 12 (4) (2013) 291–292.
- [8] E. Bormashenko, V. Starov, Impact of surface forces on wetting of hierarchical surfaces and contact angle hysteresis, *Colloid. Polym. Sci.* 291 (2) (2013) 343–346, <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2785-9>.
- [9] P. Roach, J.Shirtcliffe N, M.I. Newton, Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter* 4 (2008) 224–240, <https://doi.org/10.1039/B712575P>.
- [10] A. Malshe, K. Rajurkar, A. Samant, H.N. Hansen, S. Bapat, W. Jiang, Bio-inspired functional surfaces for advanced applications, *CIRP Ann.* 62 (2) (2013) 607–628, <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2013.05.008>.
- [11] P.K. Dhillon, P.S. Brown, C.D. Bain, J.P.S. Badyal, S. Sarkar, Topographical length scales of hierarchical superhydrophobic surfaces *Applied surface science*, 317 (2014), 1068–1074. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.08.106.
- [12] E. Bormashenko, Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 222 (2015) 92–103, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.02.009>.
- [13] Y. Su, B. Ji, K. Zhang, H. Gao, Y. Huang, K. Hwang, Nano to micro structural hierarchy is crucial for stable superhydrophobic and water-repellent surfaces, *Langmuir* 26 (7) (2010) 4984–4989, <https://doi.org/10.1021/la9036452>.
- [14] A.F. Michels, P.A. Soave, J. Nardi, P.L.G. Jardim, S.R. Teixeira, D.E. Weibel, F. Horowitz, Adjustable, (super) hydrophobicity by e-beam deposition of nanostructured PTFE on textured silicon surfaces, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 1316–1323, <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9449-3>.
- [15] B. Balu, V. Breedveld, D.W. Hess, Fabrication of “roll-off” and “sticky” superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing, *Langmuir* 24 (2008) 4785–4790, <https://doi.org/10.1021/la703766c>.
- [16] P. Kothary, X. Dou, Y. Fang, Z. Gu, S.Y. Leo, P. Jiang, Superhydrophobic hierarchical arrays fabricated by a scalable colloidal lithography approach, *J. Colloid Interface Sci.* 487 (2017) 484–492, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.081>.
- [17] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience publishers, New York, 1967.
- [18] A. Marmur, Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be? *Langmuir* 19 (2003) 8343–8348, <https://doi.org/10.1021/la0344682>.
- [19] P. Forsberg, F. Nikolajeff, M. Karlsson, Cassie–Wenzel and Wenzel–Cassie transitions on immersed superhydrophobic surfaces under hydrostatic pressure, *Soft Matter* 7 (2011) 104–109, <https://doi.org/10.1039/C0SM00595A>.
- [20] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, M. Erlich, Cassie–wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: Is the dynamic cassie–wenzel wetting transition a 2d or 1d affair? *Langmuir* 23 (2007) 6501–6503, <https://doi.org/10.1021/la700935x>.
- [21] M.S. Longuet-Higgins, The statistical analysis of a random, moving surface, in: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 249, 1957, pp. 321–387, <https://doi.org/10.1098/rsta.1957.0002>.
- [22] M.S. Longuet-Higgins, Statistical properties of an isotropic random surface, *Philos. Trans. R. Soc. London. Series A, Math. Phys. Sci.* 250 (1957) 157–174, <https://doi.org/10.1098/rsta.1957.0018>.
- [23] P.L.G. Jardim, F. Horowitz, N. Felde, S. Schröder, L. Coriand, A. Duparré, Determination of the Wenzel roughness parameter by the power spectral density of functional alumina surfaces, *Thin. Solid. Films* 606 (2016) 57–62, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.03.027>.
- [24] A. Duparré, M. Flemming, J. Steinert, K. Reihls, Optical coatings with enhanced roughness for ultrahydrophobic, low-scatter applications, *Appl. Opt.* 41 (2002) 3294–3298, <https://doi.org/10.1364/AO.41.003294>.
- [25] C. Deumie, R. Richier, P. Dumas, C. Amra, Multiscale roughness in optical multilayers: atomic force microscopy and light scattering, *Appl. Opt.* 35 (1996) 5583–5594, <https://doi.org/10.1364/AO.35.005583>.
- [26] M. Flemming, A. Duparré, Design and characterization of nanostructured ultrahydrophobic coatings, *Appl. Opt.* 45 (2006) 1397–1401, <https://doi.org/10.1364/AO.45.001397>.
- [27] L. Coriand, M. Mitterhuber, A. Duparré, A. Tünnermann, Definition of roughness structures for superhydrophobic and hydrophilic optical coatings on glass, *Appl. Opt.* 50 (2011) C257–C263, <https://doi.org/10.1364/AO.50.00C257>.
- [28] A. Duparré, J. Ferre-Borrull, S. Gliche, G. Notni, J. Steinert, J.M. Bennett, Surface characterization techniques for determining the root-mean-square roughness and power spectral densities of optical components, *Appl. Opt.* 41 (2002) 154–171, <https://doi.org/10.1364/AO.41.000154>.
- [29] M. Flemming, L. Coriand, A. Duparré, Ultra-hydrophobicity through stochastic surface roughness, *J. Adhes. Sci. Technol.* 23 (2009) 381–400, <https://doi.org/10.1163/156856108X3700082>.
- [30] K. Tadanaga, N. Katata, T. Minami, Formation process of super-water-repellent Al₂O₃ coating films with high transparency by the sol–gel method, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 3213–3216, [https://doi.org/10.1151-2916.1997.tb03253.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03253.x).
- [31] T.M. Klein, D. Niu, W.S. Epling, W. Li, D.M. Maher, C.C. Hobbs, G.N. Parsons, Evidence of aluminum silicate formation during chemical vapor deposition of amorphous Al₂O₃ thin films on Si(100), *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4001–4003, <https://doi.org/10.1063/1.125519>.
- [32] J.T. Lee, F.M. Wang, C.S. Cheng, C.C. Li, C.H. Lin, Low-temperature atomic layer deposited Al₂O₃ thin film on layer structure cathode for enhanced cycleability in lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4002–4006, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.043>.

- [33] D.K. Sarkar, M. Farzaneh, R.W. Paynter, Wetting and superhydrophobic properties of PECVD grown hydrocarbon and fluorinated-hydrocarbon coatings, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3698–3701, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.049>.
- [34] Y. Tang, Q. Zhang, X. Zhan, F. Chen, Superhydrophobic and anti-icing properties at overcooled temperature of a fluorinated hybrid surface prepared via a sol-gel process, *Soft Matter* 11 (2015) 4540–4550, <https://doi.org/10.1039/c5sm00674k>.
- [35] I. Woodward, W.C.E. Schofield, V. Roucoules, J.P.S. Badyal, Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films, *Langmuir* 19 (2003) 3432–3438, <https://doi.org/10.1021/la020427e>.
- [36] S. Martin, B. Bhushan, Transparent, wear-resistant, superhydrophobic and superoleophobic poly (dimethylsiloxane)(PDMS) surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 488 (2017) 118–126.
- [37] P. Khanjani, A.W. King, G.J. Partl, L.S. Johansson, M.A. Kostianen, R.H. Ras, Superhydrophobic paper from nanostructured fluorinated cellulose esters, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 11280–11288, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19310>.

APÊNDICE B – ISOTROPIA DAS SUPERFÍCIES

Uma superfície é considerada isotrópica quando apresenta as mesmas propriedades em direções distintas (LONGUET-HIGGINS, 1957). Aqui, a intenção é mostrar a isotropia das superfícies analisadas nesse trabalho, uma vez que o modelo proposto na Seção 3.3 se aplica à superfícies isotrópicas gaussianas. Para isso, as rugosidades r.m.s. e as declividades r.m.s. foram calculadas em uma linha vertical e em uma linha horizontal de cada amostra com áreas de medidas de $(2 \times 2)\mu m^2$, as quais foram caracterizadas via AFM na PUCRS. Esses resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de rugosidade r.m.s. e declividade r.m.s. calculados em uma linha horizontal e em uma linha vertical para cada amostra de alumina medida na PUCRS com área de $(2 \times 2)\mu m^2$

Nome da amostra	$r_{r.m.s.}(nm)$	$r_{r.m.s.}(nm)$	$\sigma_{r.m.s.}$	$\sigma_{r.m.s.}$
	Vertical	Horizontal	Vertical	Horizontal
Amostra 0	2,573	2,691	0,2992	0,2716
Amostra 6	3,493	3,277	0,2188	0,2190
Amostra 10	2,522	2,861	0,3246	0,3830
Amostra 16	11,77	11,22	1,285	1,238
Amostra 32	26,75	26,60	2,175	2,691
Amostra 64	32,72	34,98	2,958	2,623
Amostra 128	36,48	34,54	2,086	2,535
Amostra 512	37,76	36,87	2,926	2,715

Analisando os valores apresentados na Tabela 11, é possível notar que tanto os valores medidos na linha horizontal, quanto na linha vertical são muito semelhantes entre si, e também com os valores para toda a área de medida apresentados na Tabela 4, indicando a isotropia das superfícies. Em relação aos valores de rugosidades r.m.s. na Tabela 11, mesmo a maior diferença entre os valores medidos na linha vertical e horizontal é referente à amostra 64, com o valor de apenas 2,260 nm. Já para o caso da declividade r.m.s. a maior diferença entre as linhas na linha vertical e horizontal é 0,5160, referente à amostra 32. Essas diferenças se devem ao fato de estarmos analisando superfícies reais e finitas, produzidas por um processo de texturização aleatório, o que torna inviável a obtenção de uma superfície perfeitamente isotrópica, que só seria possível para o caso de uma superfície infinita. Isso justifica os desvios dos pontos experimentais do modelo proposto, discutidos na Seção 7.5, já que o modelo teórico considera superfícies perfeitamente isotrópicas.

APÊNDICE C – RESULTADOS DA ANÁLISE DINÂMICA DA MOLHABILIDADE OBTIDOS ATRAVÉS DO DMAC

Neste apêndice apresentamos as curvas de avanço e recuo variando com o volume, obtidas utilizando o equipamento *handmade* DMAC. O volume da gota analisada, para cada amostra, variou de 10 μl até 40 μl e de 40 μl até 10 μl , com uma taxa de 2 $\mu\text{l}/\text{s}$.

Analisando a Figura 55, podemos notar que os pontos experimentais se distribuem de forma semelhante aos das Figuras 50 e 56, onde o melhor ajuste possível é linear. A redução da histerese (diferença entre as retas de ângulos de avanço e recuo) com o volume é evidente, para todas as amostras, assim como já relatado na literatura (WHYMAN; BORMASHENKO; STEIN, 2008; YANG, 1995; CHOI et al., 2009). Da mesma forma que para a Figura 50, os valores de χ^2 são elevados, devido ao pequeno número de pontos analisados. Além disso, provavelmente, os pontos experimentais divergem da curva linear, em algumas situações, por conta do efeito *pinning* (CHATAIN; JONGHE, 1996), quando a gota gruda na superfície e então solta abruptamente, especialmente durante o recuo, gerando maior variação no ângulo. Ou então, por conta de oscilações na taxa de variação do volume.

Esses resultados não foram usados para a corroboração entre topografia e molhabilidade por apresentar valores duvidosos, em outras palavras, valores extremamente altos de histerese para amostras que se mostraram superhidrofóbicas quando uma gota de água foi depositada sobre a superfície e deslizou, imediatamente, para fora. Portanto, será necessária uma calibração cuidadosa do equipamento DMAC, por nós construído, para o caso de análise dinâmica da molhabilidade, principalmente para o processo de deflação da gota. Entretanto, é necessário salientar a qualidade das imagens fornecidas pelo DMAC na Figura 48, quando comparadas às que foram obtidas por equipamentos comerciais, nas Figuras 47 e 49, demonstrando a eficiência do DMAC para a medida de AC estático.

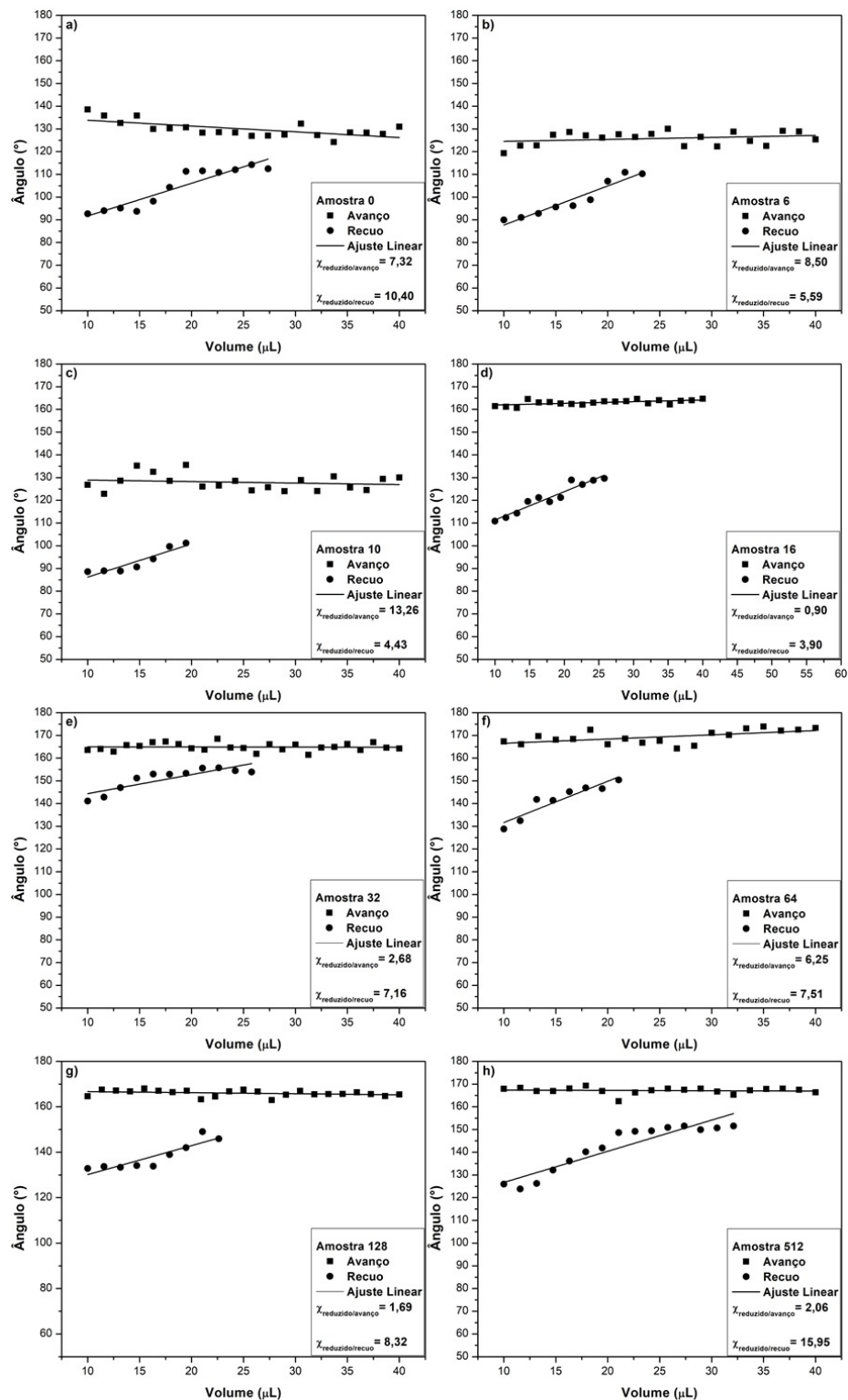


Figura 55 – Curvas dos ângulos de avanço e recuo variando com o volume, obtidas utilizando o equipamento DMAC, em: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 128; g) Amostra 512.

APÊNDICE D – RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS AUTOMATICAMENTE PELO *SOFTWARE* *DROP SHAPE ANALYSIS SYSTEM* DO GÔNIOMETRO KRUSS (DSA 100S/2014)

Aqui são apresentadas os gráficos com as curvas de evolução dos ângulos de avanço, que são medidos no momento em que a gota está sendo inflada, variando $1 \mu\text{l/s}$, de $5 \mu\text{l}$ até $30 \mu\text{l}$ e também dos ângulos de recuo, que são medidos quando a gota está sendo desinflada, de $30 \mu\text{l}$ até $5 \mu\text{l}$, com uma taxa de $1 \mu\text{l/s}$, na Figura 56. A diferença para os gráficos da Seção 7.4 é que nesse caso os ângulos foram calculados pelo próprio *software*. No momento que o volume da gota começa a variar o *software* mede o ângulo de contato a partir da linha tripla. A cada dois segundos de variação o programa divide em 25 quadros, em cada segundo são realizadas entre 12,5 e 13 medidas de ângulo, dependendo da amostra. A precisão das medidas é alta, por conta do grande número de medidas, porém a exatidão das medidas realizadas pelo ImageJ (apresentadas na seção 7.4) é maior. No caso das medidas automáticas, o *software* pode “perder” a linha tripla em algumas medidas, diminuindo a exatidão dos dados, enquanto no ImageJ para cada medida de ângulo a linha tripla é ajustada cuidadosamente.

Mostramos essas curvas aqui com a intenção de confirmar que o ajuste linear é o mais indicado, uma vez que, para um grande número de medidas, o valor χ^2 é pequeno para todas as amostras, exceto para a curva de recuo da Amostra 0, representada na Figura 56 a), que apresentou um valor elevado. Estes valores elevados se devem a fixações e liberações abruptas da gota sobre o substrato, que oscilam o AC medido e geram desvios do ajuste linear. Os dados referentes ao ajuste linear são mostrados na Tabela 12, onde constam os valores de coeficiente linear (valor do ângulo para volume 0) e coeficiente angular (inclinação das retas dos AC de avanço e recuo). É interessante notar, que os desvios associados aos valores da 12 são menores quando comparados aos da Tabela 8, fato que está associado ao grande número de pontos utilizados no primeiro caso. Além disso, comparando os valores dos AC de avanço e recuo, entre as duas tabelas, notamos uma divergência. Como já relatado, as medidas realizadas com o *ImageJ* são mais exatas, já que o *software* automático pode “perder” a linha tripla em algumas medidas, diminuindo a exatidão dos dados. Entretanto, os valores evoluem com o mesmo comportamento.

Tabela 12 – Valores dos ajustes lineares, realizados utilizando $\theta = (Coef.Ang.)V + (Coef.Lin.)$, referente aos gráficos da Figura 56. Onde o coeficiente linear representa o valor do ângulo para volume zero ($\theta(V = 0)$) e o coeficiente angular representa a inclinação da reta.

Nome da amostra	$\theta(V = 0)$	Inclinação	$\theta(V = 0)$	Inclinação
	Avanço	Avanço	Recuo	Recuo
Amostra 0	$129,71 \pm 0,17^\circ$	$-0,26 \pm 0,01$	$83,36 \pm 1,34^\circ$	$0,61 \pm 0,11$
Amostra 6	$120,29 \pm 0,28^\circ$	$0,39 \pm 0,01$	$95,61 \pm 0,61^\circ$	$-0,09 \pm 0,05$
Amostra 10	$154,22 \pm 0,11^\circ$	$-0,07 \pm 0,01$	$92,81 \pm 1,47^\circ$	$-1,74 \pm 0,20$
Amostra 16	$150,41 \pm 0,05^\circ$	$0,14 \pm 0,00$	-	-
Amostra 32	$159,89 \pm 0,02^\circ$	$-0,01 \pm 0,00$	$107,76 \pm 1,06^\circ$	$-1,51 \pm 0,15$
Amostra 128	$157,88 \pm 0,03^\circ$	$0,02 \pm 0,00$	$151,75 \pm 0,18^\circ$	$0,06 \pm 0,01$
Amostra 512	$158,46 \pm 0,05^\circ$	$-0,01 \pm 0,00$	$146,64 \pm 0,27^\circ$	$0,40 \pm 0,02$

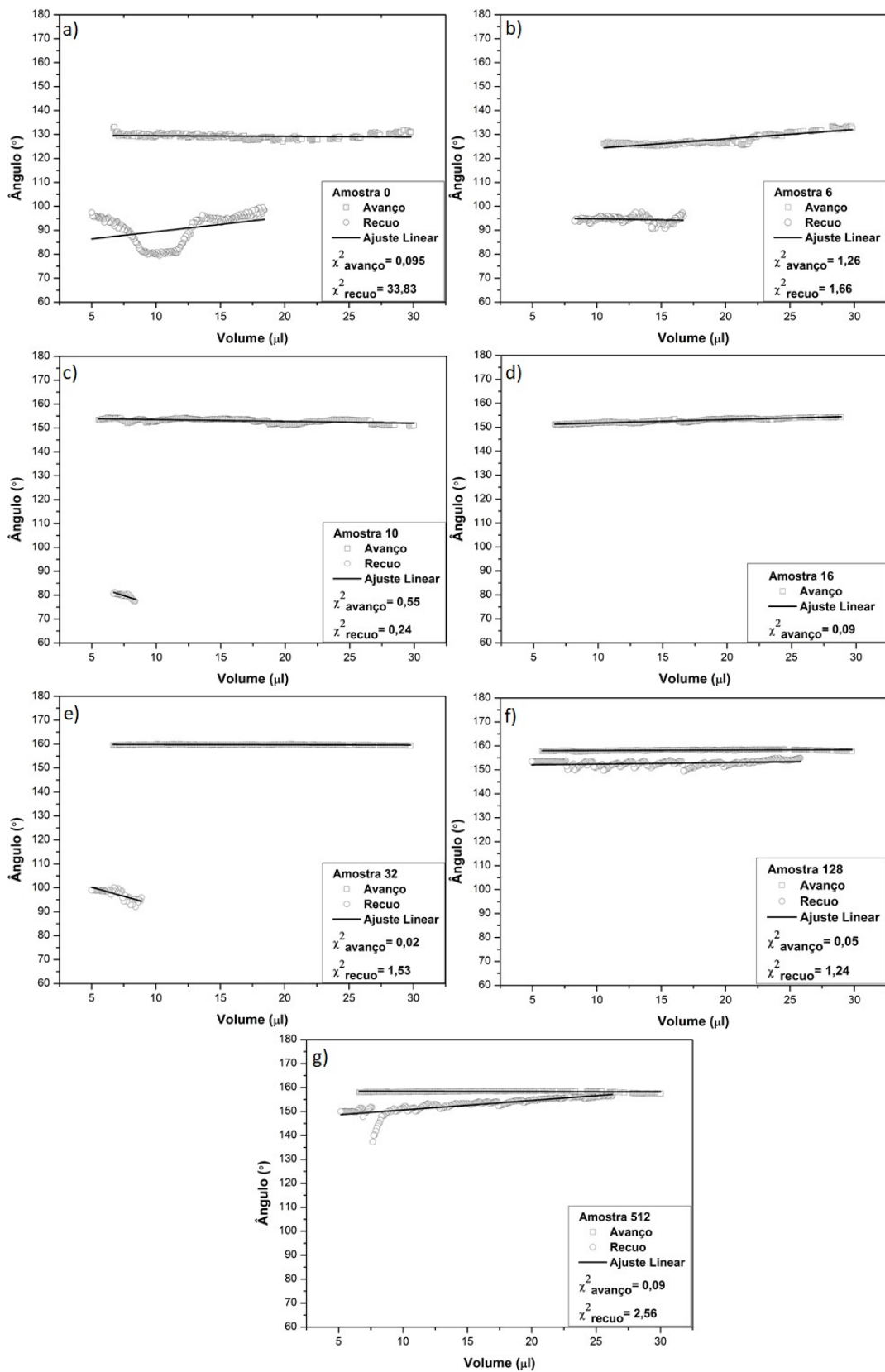


Figura 56 – Curvas dos ângulos de avanço e recuo calculados automaticamente pelo software (do próprio *Drop Shape Analysis System*) variando com o volume em: a) Amostra 0; b) Amostra 6; c) Amostra 10; d) Amostra 16; e) Amostra 32; f) Amostra 128; g) Amostra 512.

APÊNDICE E – PROGRAMA FORTRAN PARA CÁLCULO DAS QUANTIDADES ESTATÍSTICAS TOPOGRÁFICAS

O programa Fortran descrito a seguir foi criado para o cálculo do PRW, rugosidade r.m.s e declividade r.m.s., a partir dos (512×512) pontos de alturas obtidos através das medidas de AFM realizadas no Fraunhofer IOF. As Equações usadas foram: Para a rugosidade r.m.s. Equação 3.23, declividade r.m.s Equação 3.24 e PRW Equação 3.25.

```

program calculoarea

integer i,j real h(512,512),x(512),y(512),dx,dhx,dhy,dy,m real area,rw,rug,media,soma

open(10,FILE='c:/data/1.txt',status='unknown') open(11,FILE='c:/data/a.txt',
status='unknown')

write(*,*) 'entre com a area em micrometros' read(*,*) area area=area*1000000
area=sqrt(area) dx=area/512 dy=area/512 Write(*,*) 'lendo perfil' do j=1,512 do i=1,512
read(10,*) h(i,j)

end do

end do

Write(*,*) 'calculando area' m=0 rw=0 rug=0 media=0 soma=0 do j=1,512 do
i=1,512 media=media+(h(i,j)/(512**2))

end do end do

do j=1,512 do i=1,512 rug=soma+(h(i,j)/512)**2 soma=rug end do end do

do i=2,512 do j=2,512 dhx=h(i,j)-h(i-1,j) dhy=h(i,j)-h(i,j-1)

m=m+(((dhx/dx)**2+(dhy/dy)**2))

rw=rw+((1+(dhx/dx)**2+(dhy/dy)**2)**(0.5))

end do end do rug=sqrt(rug) m=sqrt(m)

rw=rw/(512)**2 m=m/(512)

write(11,*) 'rw=',rw write(11,*)'m=',m write(11,*)'rug=',rug

close(10) close(11)

end

```

APÊNDICE F – AJUSTE DO MODELO PROPOSTO COM OS PONTOS EXPERIMENTAIS

Este apêndice se destina a apresentar a importância do fator de molhamento, representado na Equação 3.45. A Figura 57, mostra os pontos experimentais dos ângulos de contato, para gota de $10 \mu\text{l}$ em função das declividades r.m.s., medidas em uma área de $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$. A curva contínua representa a equação para o AC em termos da declividade r.m.s. sem o fator de molhamento para o caso de altas declividades. A curva pontilhada representa a Equação 3.46.

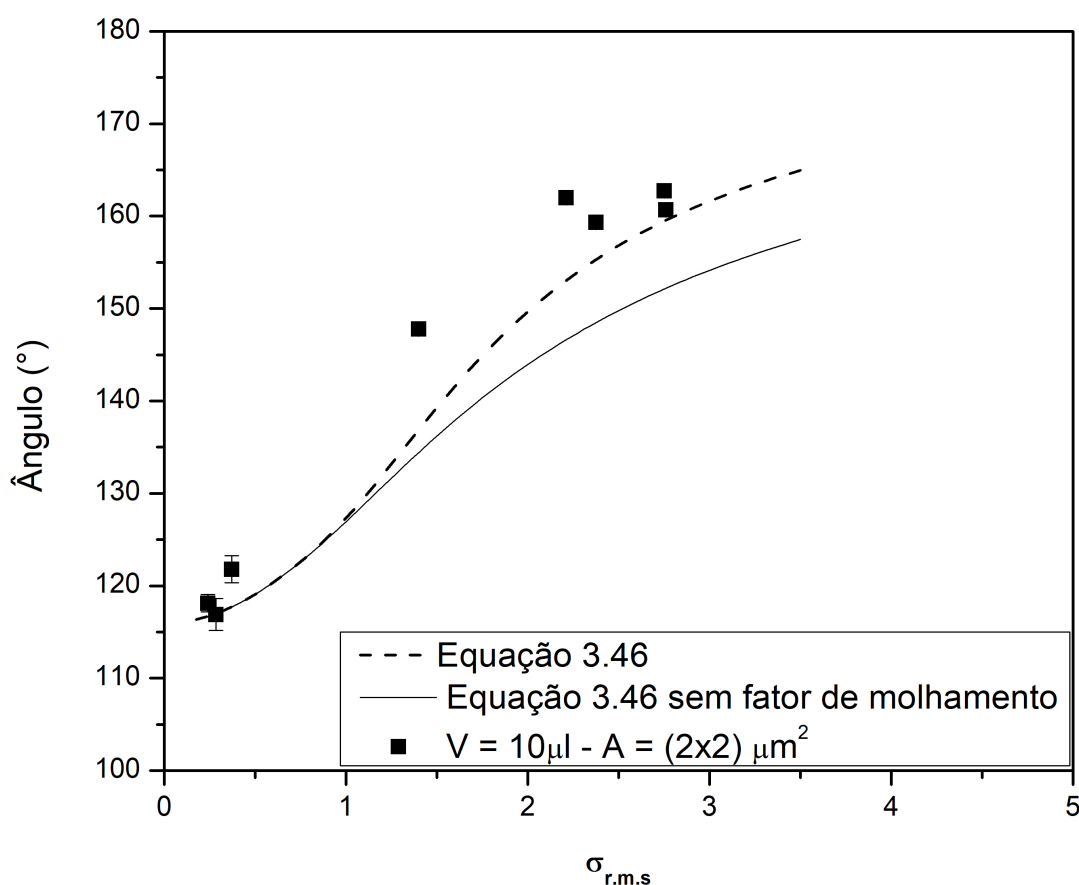


Figura 57 – Gráfico representando, com a linha pontilhada, o ajuste do modelo teórico proposto nesse trabalho (Equação 3.46), com os dados obtidos experimentalmente. A curva contínua representa a subestimação dos valores dos AC pela Equação 3.46, quando escrita sem o fator de molhamento.

Analisando a curva contínua da Figura 57, fica evidente a subestimação do AC,

gerada pela equação, para o caso de altas declividades. Por esse motivo, propomos o fator de molhamento representado pela Equação 3.45 para correção da equação do AC em termos da declividade r.m.s., que considera que apenas os topos das estruturas ficam molhados para altas declividades.