

ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO DE MATERIAIS SUPERHIDROFÓBICOS

Natália Picolo ¹; Susana Marraccini Giampietri Lebrão ²

¹ Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *Superfícies superhidrofóbicas estão presentes em nosso dia-a-dia, seja em plantas ou animais, e devido a suas propriedades auto-limpantes, anticorrosivas, entre outras, vêm ao longo dos últimos 20 anos sendo copiada por pesquisadores de diversas formas sintéticas. Ainda não há um modelo de síntese ideal de cobertura para essas superfícies, mas há indicações de que o melhor método encontrado até hoje é o de multiestructuras, no qual a superfície é revestida por uma camada de um material que promova rugosidade e coberta por outro material que diminua a energia de superfície. Neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas de sílica de diferentes tamanhos a partir do método de Stöber. Com essas nanopartículas, foram criadas as rugosidades na superfície do substrato de polimetilmetacrilato (PMMA) e cobertas por uma camada de solução de 1H,1H,2H,2H-perfluoro-octil-trietoxissilano (POTS). Os resultados obtidos indicam ângulo de contato superhidrofóbico ($172,54 \pm 0,98^\circ$) para nanopartículas de diâmetro médio de 366 ± 9 nm, confirmados pelo modelo de Cassie-Baxter para superhidrofobicidade.*

Introdução

A superhidrofobicidade de superfícies sólidas é um fenômeno comum na natureza, que abrange desde tecidos epiteliais em animais, como a asa de uma borboleta ou a pele de um tubarão (VALIPOUR M. et al., 2014), até a camada superficial de algumas plantas, entre elas, com maior destaque, a folha da flor de Lótus, que possui uma superfície duplamente estruturada demonstrada na **Figura 1**, composta por uma camada inferior que promove certa rugosidade – no caso, estruturas epidermais de aproximadamente 10-20 nm de diâmetro – coberta pela camada superior de material com baixa tensão superficial – cera epicuticular – com cerca de 15 µm de espessura (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997; PEREIRA et al., 2010).

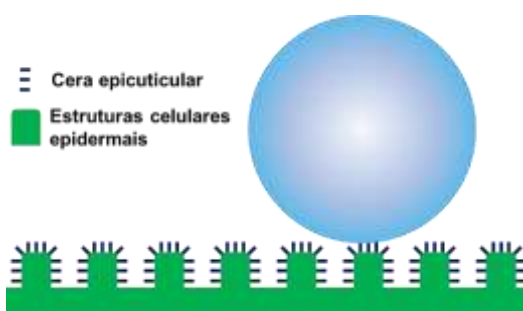


Figura 1. Representação do comportamento da gota de água em contato com a folha de Lótus de acordo com o modelo de Cassie-Baxter (CASSIE; BAXTER, 1944).

Inspirado nessa planta, o biólogo alemão Wilhelm Barthlott, em meados dos anos 90 (BAEYER, 2013), nomeou de “Efeito Lótus” o conjunto de propriedades físicas que caracterizam uma superfície como superhidrofóbica e, conseqüentemente, auto-limpante.

Recebe o nome de superhidrofóbica a superfície que, em contato com a água, apresenta ângulo de contato aparente maior que 150° . Abaixo de 150° e acima de 90° , é chamada apenas de hidrofóbica e, abaixo de 90° , hidrofílica, como mostra a **Figura 2**.

Essa superhidrofobicidade, de acordo com o modelo de Cassie-Baxter (**Figura 1**), é conseguida apenas com a otimização da topografia da superfície, onde microestruturas

uniformemente dispersadas no espaço superficial criam “bolsas” de ar abaixo das gotículas depositadas, diminuindo seu contato direto com a superfície (CASSIE; BAXTER, 1944).

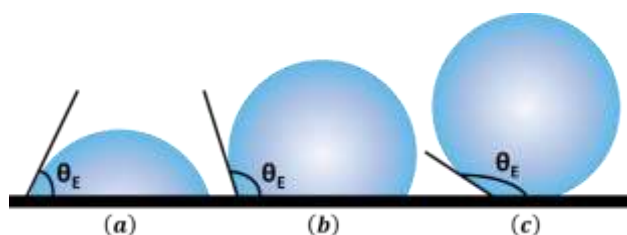


Figura 2. Demonstração do ângulo de contato entre a gota de água e a superfície do sólido. (a) superfície hidrofílica, para $\theta_E < 90^\circ$; (b) superfície hidrofóbica, para $90^\circ < \theta_E < 150^\circ$; (c) superfície superhidrofóbica, para $\theta_E > 150^\circ$.

Nos últimos anos, tornou-se tendência a busca pelo desenvolvimento de superfícies ou revestimentos superhidrofóbicos, devido ao apelo econômico da diminuição da molhabilidade do material, que é acompanhado por propriedades anticorrosivas, auto-limpantes e com alta resistência mecânica e ao risco (VALIPOUR M. et al., 2014).

Para conseguir esse feito, muitos pesquisadores apostam em nanomateriais afim de imitar as rugosidades expostas pelas superfícies encontradas na natureza. Dentre as diversas substâncias disponíveis, a sílica é a mais utilizada para a fabricação de nanopartículas, devido à simplicidade do método de síntese, biocompatibilidade, diâmetro uniforme de partícula, prática distribuição das partículas na superfície, entre outros fatores (MOON; LEE, 2017).

Apesar de possuírem hidroxilas em sua estrutura e serem caracterizadas como hidrofílicas, as nanosílicas podem ser aplicadas na formação de superfícies hidrofóbicas a partir de sua funcionalização, feita com a criação de outra camada com o objetivo de diminuir a energia livre de superfície, assim como na multiestrutura das folhas de Lótus.

Segundo a literatura, o menor valor já conseguido de energia livre de superfície de um sólido foi alcançado através da deposição de compostos contendo grupos $-CF_3$ e $-CF_2$ em sua estrutura (NISHINO et al., 1999). Sendo assim, a funcionalização é realizada com a fluoração da nanosílica, através de compostos funcionais organo-silano-fluorados. O grupo silano destes compostos reage com a hidroxila das nanopartículas, fazendo com que a estrutura se torne superhidrofóbica. Para este trabalho, o composto utilizado foi o 1H,1H,2H,2H-perfluoro-octil-trietoxissilano (POTS – **Figura 3**).

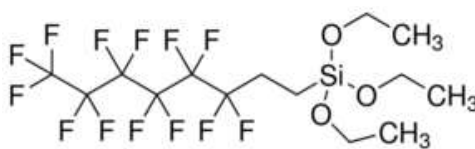


Figura 3. Estrutura molecular do 1H,1H,2H,2H-perfluoro-octil-trietoxissilano (POTS).

Materiais e Métodos

Este estudo foi dividido em duas etapas: a síntese das nanopartículas e a formação da superfície superhidrofóbica através da deposição de suspensões em um substrato inerte feito de polimetil-metacrilato (PMMA).

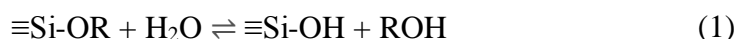
Síntese das nanopartículas

O método de Stöber foi utilizado para sintetizar as nanopartículas esféricas de sílica. Conhecido também como método sol-gel, consiste em uma reação de hidrólise seguida por condensação. Como precursor, foi utilizado o alcóxido de silicone tetraetoxissilano (TEOS) que, em condições básicas, produz partículas esféricas monodispersas (STÖBER et al., 1968).

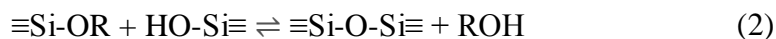
Trata-se de um método simples: uma solução de TEOS e álcool é adicionada sob agitação a outra solução composta por água, álcool e hidróxido de amônio (NH₄OH).

Em geral, três reações descrevem o método (BRINKER; SCHERER, 1990):

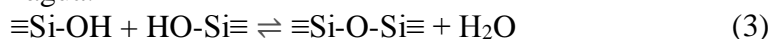
- Hidrólise:



- Condensação em álcool:



- Condensação em água:



Sendo R um grupo alquila C_xH_{2x+1}, como é o caso do TEOS (Si(OC₂H₅)₄).

A adição de álcool é necessária, já que alcóxissilanos não são solúveis em água. A reação de hidrólise (8) substitui o grupo alcóxido (-OR) pelo hidróxido (-OH) e é catalisada pelo hidróxido de amônio. A formação de siloxanos por condensação ocorre tanto em meio alcólico quanto em meio aquoso.

Geralmente, as reações de condensação (2) e (3) têm início antes da reação de hidrólise (8) chegar ao fim.

Segundo a literatura, maior superhidrofobicidade é alcançada quanto menor for o tamanho da partícula, levando à maior rugosidade e porosidade na camada formada na superfície do substrato, além de apresentar maior durabilidade devido às altas forças intermoleculares entre as nanopartículas e o composto fluorado (LAKSHMI et al., 2014).

O tamanho final da partícula pode ser influenciado por diversos fatores durante o procedimento de síntese. Sabe-se que quanto maior a cadeia hidrocarbônica do precursor ou maior a molécula do álcool utilizado, maior será o tamanho da partícula. Também segundo a literatura, aumento na concentração de TEOS gera diminuição no tamanho da partícula, porém, aumenta seu desvio padrão (LINDBERG et al., 1995). Variações na concentração de água entre 3 M e 15 M geram tamanho máximo de partícula quando a concentração é de 9 M, sendo que para valores maiores ou menores este tamanho é reduzido. A variação de concentração de NH₄OH é, dentre os fatores alteráveis, o que causa maior impacto no tamanho final das nanopartículas. Ao diminuir a concentração de hidróxido de amônio, que tem função catalítica na reação, o rendimento é afetado negativamente, mas o tamanho da partícula também é diminuído em quantidades significativas (GREASLEY et al., 2016). Para evitar diferentes tamanhos de partícula em uma mesma solução, o processo deve ser mantido isotérmico. Altas temperaturas favorecem a formação de partículas maiores (STÖBER et al., 1968).

Métodos de análise

Com o objetivo de analisar nanometricamente as partículas sintetizadas, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (ProX Desktop SEM, Phenom-World BV, Holanda), mostrado na **Figura 4a**, com capacidade de magnificação de até 150.000 vezes, segundo o fabricante. O MEV é um instrumento utilizado para análise das características estruturais de objetos sólidos em microescala, podendo fornecer informações sobre os elementos químicos presentes na amostra além permitir a observação de sua morfologia em alta resolução e com profundidade de foco. A partir de um filamento sob alta tensão (5-15 kV), um feixe de elétrons é produzido e interage com a amostra metálica, encaminhando ondas eletromagnéticas a um detector adequado que as converte em sinal de imagem (DEDAVID et al., 2007).

Para a utilização deste aparelho, a amostra deve estar anidra e limpa, além de ser condutora e resistente ao feixe de elétrons disparado. Amostras em pó devem ser fixadas no *stub* (**Figura 4b** Erro! Fonte de referência não encontrada.) e submetidas a jatos de gás para garantir que a câmara do aparelho não será contaminada (DEDAVID et al., 2007).



Figura 4. a) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizado na análise das amostras; b) Amostra em pó fixada no *stub* com fita de carbono.

Para a determinação do ângulo de contato e da energia de superfície das amostras foi utilizado um goniômetro (DSA25, Krüss, Alemanha).

A estrutura do aparelho consiste basicamente em um emissor de luz com duas intensidades, uma plataforma com movimentação horizontal e vertical para alocação da amostra, um microscópio digital (câmera ligada ao *software*) e seringas dosadoras com diferentes diâmetros de agulha.

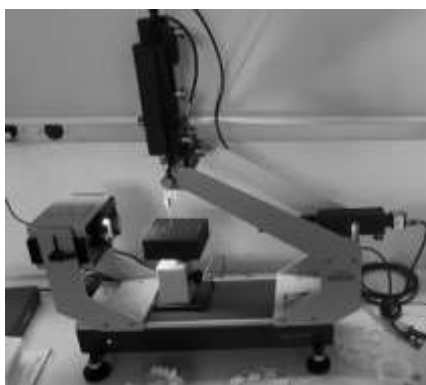


Figura 5. Goniômetro utilizado para a medição do ângulo de contato e da energia de superfície das amostras.

Procedimento Experimental

Síntese das nanopartículas

Como mencionado anteriormente, segundo estudos o tamanho da partícula diminui significativamente ao se reduzir a quantidade do catalisador NH_4OH na reação, enquanto os outros parâmetros não são tão impactantes no produto final. Sendo assim, foram realizadas quatro sínteses com quantidades diferentes de catalisador, como identificado na **Tabela 1**, enquanto os outros parâmetros se mantiveram constantes.

Tabela 1. Identificação das amostras durante o experimento.

Identificação da Amostra	Volume de NH_4OH 28% (mL)
1	7,0
2	5,0
3	3,0
4	1,0

A síntese das nanopartículas é iniciada adicionando a um béquer de vidro 3,7 mL de etanol P.A. e 1,3 mL de TEOS. Em outro béquer, misturar 15 mL de etanol, 3,0 mL de água destilada e a quantidade de catalisador estipulada na **Tabela 1** de acordo com a amostra e despejar a mistura no primeiro béquer. Deixar a solução sob agitação com barra magnética durante 2 horas sob condições ambiente. Prosseguir com a centrifugação da solução à 3900 rpm durante 30 minutos. Descartar o sobrenadante e lavar o precipitado com água destilada. Repetir o procedimento de lavagem e centrifugação por três vezes. Transferir o precipitado para um béquer de vidro e secar em estufa à 150°C por 24 horas.

Formação da superfície superhidrofóbica

Para as deposições, foram utilizadas placas de polimetil-metacrilato (PMMA) de aproximadamente 2x2 cm.

Foram criadas rugosidades diretamente nas placas para melhor aderência das camadas a serem criadas. Para isso, cada placa foi submersa verticalmente por 1 minuto em um béquer contendo acetona, retiradas com o auxílio de uma pinça e secas à temperatura ambiente, também na posição vertical. As rugosidades criadas nas superfícies podem ser observadas a olho nu, como visto na **Figura 6a**.

Duas misturas foram desenvolvidas para a deposição.

A primeira mistura a ser feita e depositada é a de nanopartículas. Em um béquer de vidro e com o uso de uma balança analítica, misturar 1,0 g de nanopartículas em 50 ml de acetona. Iniciar o processo de dispersão em aparelho de ultrassom durante 1 hora, como mostra a **Figura 6b**. Proceder com o gotejamento da suspensão nas placas de PMMA de forma uniforme, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Aguardar secagem em temperatura ambiente.

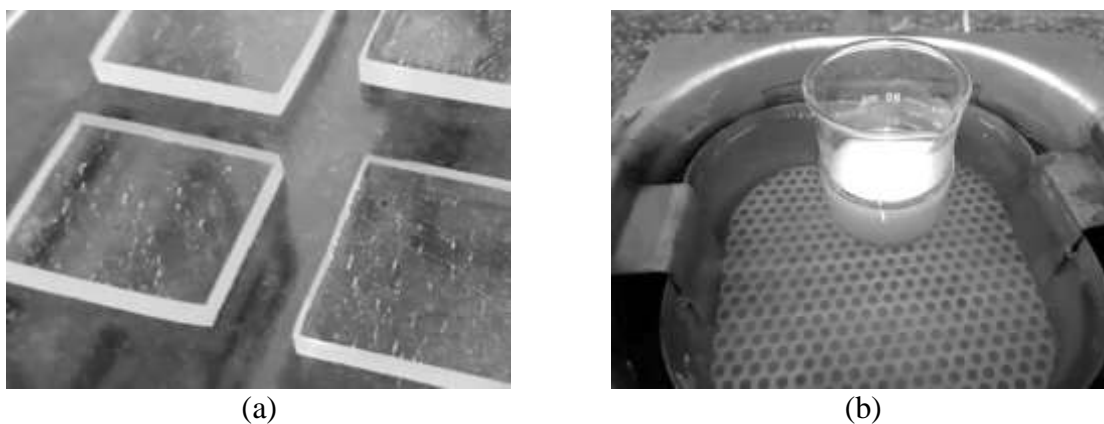


Figura 6. Processo de desenvolvimento da suspensão de nanopartículas: a) rugosidades criadas nas placas de PMMA após ataque com acetona; b) ultrassonografia para dispersão das nanopartículas em acetona.

A segunda mistura é uma solução de POTS.

Dentro da capela e com o auxílio de uma balança analítica, adicionar a um béquer de Teflon (**Figura 7a**) 0,226 g de POTS e 45 g de etanol. Aquecer em chapa elétrica por 30 minutos sob agitação constante (**Figura 7b**). Utilizar um termômetro infravermelho (**Figura 7c**) ou de haste metálica para monitorar a temperatura da solução, que deve ser mantida entre 60°C e 70°C. Não é aconselhável o uso de equipamentos de vidro.

O gotejamento da solução de POTS nas placas é realizado em três etapas: a primeira, logo após a secagem da suspensão de nanopartículas; a segunda, 6 horas após o primeiro gotejamento de solução; e a terceira, 12 horas após o segundo gotejamento.

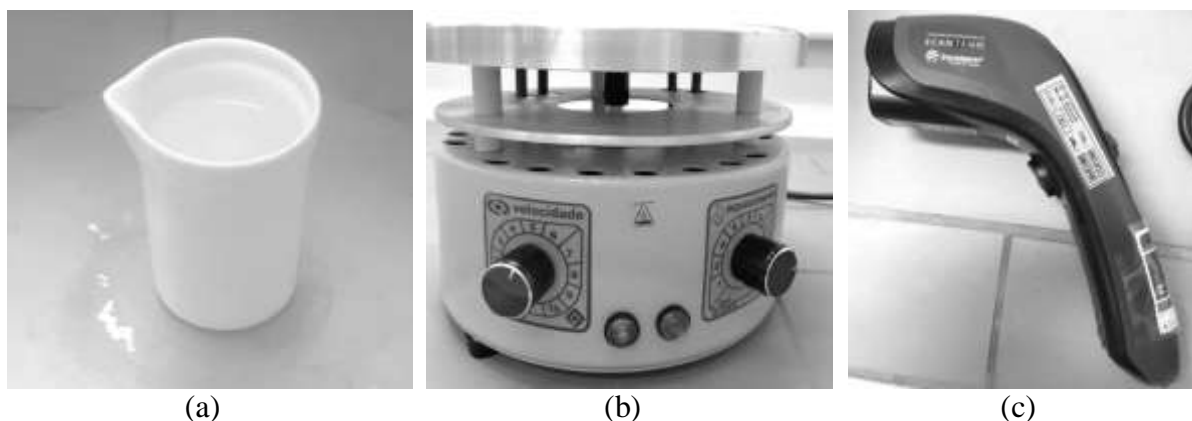


Figura 7. Parte dos equipamentos utilizados para o feitura da solução de POTS: a) béquer de Teflon; b) chapa de aquecimento e agita o; c) term metro infravermelho.

Métodos de análise

Para a análise no MEV, as nanop rculas em p  foram coladas com uma fita de carbono no *stub* e submetidas a um jato de ar para retirar excessos que pudessem contaminar a câmara do aparelho. Os ensaios foram realizados com tensão de 10 kV no filamento e magnifica es de imagem diversas. Para a análise da distribui o superficial das deposi es, as placas foram colocadas diretamente no adaptador do aparelho.

Para as análises no goni metro, foi utilizada a fun o *Sessile Drop*, com agulhas de a o inoxidável de diâmetros de 0,511 mm e 1,832 mm contendo água destilada, gotejada a um volume de 9 μL e 30 μL , respectivamente. A placa a ser analisada foi posicionada na base móvel e o foco da câmera ajustado para manter a nitidez   distância da agulha.

Para a medi o do ângulo de contato, a seringa foi posicionada logo acima da placa e a gota foi despejada a uma taxa de 2,67 $\mu\text{L/s}$. Logo após, foram feitos registros da gota formada pelo *software*, como o ângulo formado entre a gota e a superfície, o diâmetro da gota e seu volume. O valor do ângulo de contato foi determinado pela inclina o da linha de contorno da gota (descrita matematicamente pela equa o de Young-Laplace) no ponto de intersec o com a linha de tangência entre a superfície e o líquido.

Para a determina o da energia livre de superfície, o mesmo procedimento de medi o de ângulo de contato foi realizado, porém utilizando o diiodometano como solvente de baixa tensão superficial. Os valores obtidos foram descritos matematicamente pelo método de Owens, Wendt, Rabel e Kaelble (OWRK), derivado da equa o de Young-Laplace.

Resultados e Discussão

Todos os resultados obtidos com as análises estão expressos na **Tabela 2**.

Tabela 2. Resumo dos resultados analíticos.

Amostra	Volume de catalisador (mL)	Tamanho da partícula (nm)	�ngulo de contato ($^\circ$) ^[1]
1	7	383 \pm 10	150,09 \pm 2,08
2	5	366 \pm 9	172,54 \pm 0,98
3	3	137 \pm 6	169,99 \pm 0,15

^[1] Média entre valores obtidos com as agulhas de 0,511 mm e 1,832 mm de diâmetro.

As imagens obtidas com o goni metro na análise do ângulo de contato estão expostas na **Figura 8** e as imagens das nanop rculas sintetizadas obtidas no MEV expostas na **Figura 9**.

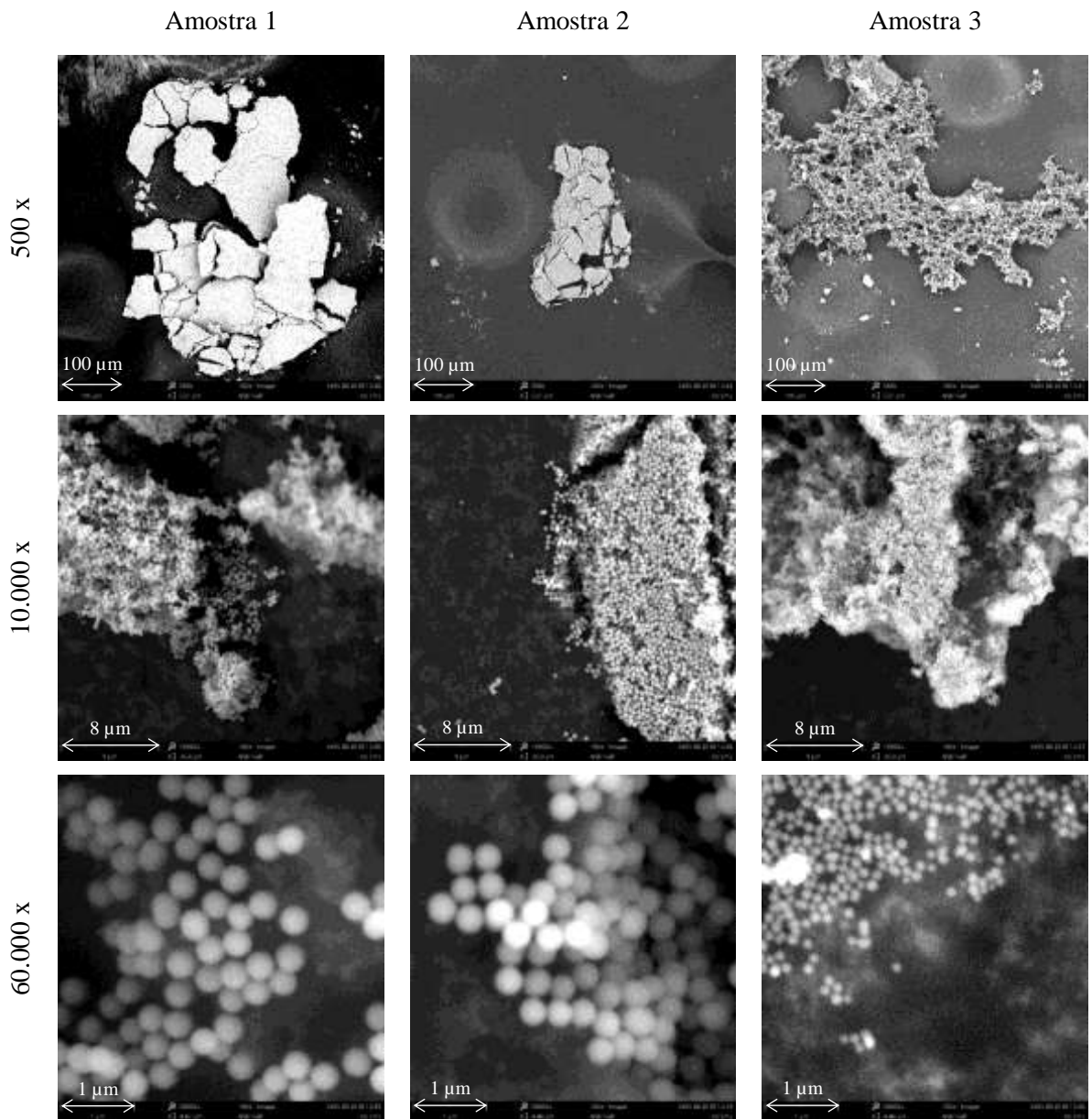
Amostra 1

Amostra 2

Amostra 3



Figura 8. Imagens da análise do ângulo de contato obtidas com o goniômetro para água destilada e agulha de diâmetro 0,511 mm.



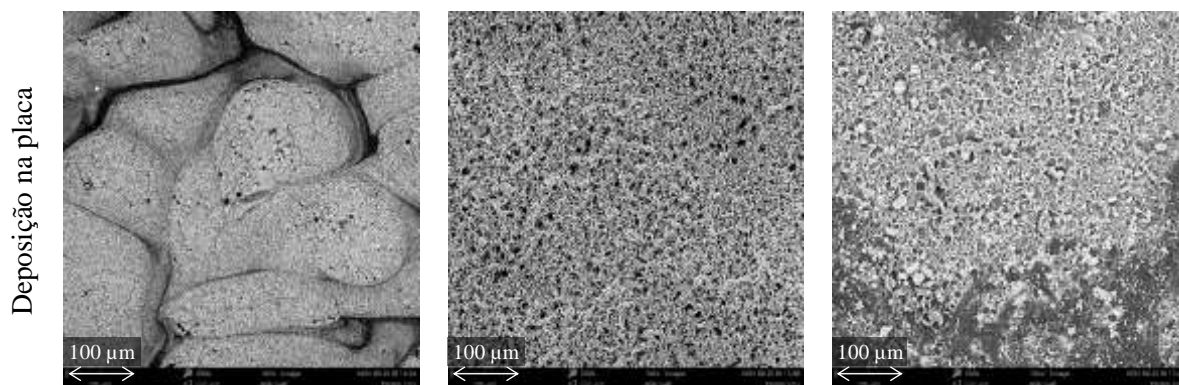


Figura 9. Imagens obtidas no MEV das nanopartículas em pó com magnificações de 500, 10.000 e 60.000 vezes, e imagens das deposições destas partículas nas placas de PMMA, com magnificação de 500 vezes.

Observa-se que, tanto na amostra em pó quanto na deposição, a amostra 3 se difere das demais por apresentar um comportamento de “teia”, enquanto as amostras 1 e 2 aparentam um aspecto quebradiço e de agrupamento planar. Contradizendo os fatos citados em literatura, o maior valor de ângulo de contato não foi obtido na amostra com menor tamanho de partícula. Este acontecimento pode estar relacionado com a disposição das partículas na superfície. De acordo com Greasley et. al. (2016), partículas menores são instáveis e tendem a se agrupar mais do que partículas maiores, resultando em maior agregação e diminuição da área superficial, gerando uma rugosidade disforme que não poderia ser representada pelo modelo de Cassie-Baxter, no qual são descritas microestruturas uniformes.

Sendo assim, o melhor resultado obtido para ângulo de contato foi com a amostra 2 que, apesar de resultar em partículas ligeiramente menores que na amostra 1, apresenta a disposição das partículas de forma mais ordenada entre as amostras analisadas, se aplicando melhor ao modelo de Cassie-Baxter.

A síntese das nanopartículas com 1 mL de hidróxido de amônio (Amostra 4) não gerou resultados pois a reação não chegou a ocorrer.

Conclusões

Como referenciado na introdução do artigo, superfícies superhidrofóbicas são de grande valia na área científica por suas propriedades. Ficou confirmada a informação de que multiestruturas, como visto na folha de Lótus, favorecem a superhidrofobicidade, mas que o tamanho das partículas não necessariamente deve ser o menor possível, devido às aglomerações que podem resultar em uma superfície não uniforme.

A funcionalização com um composto fluorado se mostrou eficiente em todas as amostras, visto que a nanosílica sozinha é completamente hidrofílica e, após a funcionalização, já apresentou ângulo de contato característico de superfícies superhidrofóbicas.

Referências Bibliográficas

- BAEYER, H. C. The Lotus Effect. **The Sciences**, v. 40, n. 1, p. 12–15, 2013. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/j.2326-1951.2000.tb03461.x>>. .
- BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, n. 1, p. 1–8, 1997.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
- CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 40, p. 546–551, 1944.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura:**

Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

GREASLEY, S. L.; PAGE, S. J.; SIROVICA, S.; et al. Controlling particle size in the Stöber process and incorporation of calcium. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2016.

LAKSHMI, R. V.; BERA, P.; ANANDAN, C.; BASU, B. J. Effect of the size of silica nanoparticles on wettability and surface chemistry of sol-gel superhydrophobic and oleophobic nanocomposite coatings. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 780–786, 2014.

LINDBERG, R.; SJÖBLOM, J.; SUNDHOLM, G. Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 99, p. 79–88, 1995.

MOON, S.; LEE, K. J. Simultaneous control of size and surface functionality of silica particle via growing method. **Advanced Powder Technology**, v. 28, p. 2914–2920, 2017.

NISHINO, T.; MEGURO, M.; NAKAMAE, K.; MATSUSHITA, M.; UEDA, Y. The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment. **Langmuir**, 1999.

PEREIRA, A. P. DO C.; OLIVEIRA, D. M. S.; OLIVEIRA, J. M. P.; et al. **Efeito Lotus**, 2010. Universidade do Porto. Disponível em: <https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/cd_2010_11/files/QUI601_relatorio.pdf>. .

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micro size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62–69, 1968.

VALIPOUR M., N.; BIRJANDI, F. C.; SARGOLZAEI, J. Super-non-wettable surfaces: A review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2014.