

# PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS

## EM AÇO INOX AISI 316L

### Paloma Serra Casagrande

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.;

Mauro Meliga Wysard Jr.

Rio de Janeiro Março de 2020

## PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS EM AÇO INOX AISI 316L

Paloma Serra Casagrande

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinada por:

STASTC

Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.

Mauro Meliga Wysard Jr., D. Sc.

Paula Mendes Jardim, D.Sc.

Amal Elzubair Eltom, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO de 2020

Casagrande, Paloma Serra

Produção de Superfícies Hidrofóbicas em Aço Inox AISI 316L/ Paloma Serra Casagrande. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2020.

XI, 42 p: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.; Mauro Meliga Wysard Jr.

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 40-42

1. Recobrimento 2. Hidrofobicidade 3. Spin Coating 4. Ataque Químico 5. PDMS I. Camargo Jr., Sérgio Álvaro de Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Título.

#### AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e toda minha família, pelo amor e apoio incondicionais.

Ao meu orientador, Prof. Sérgio Camargo, pelos conhecimentos ensinados, pelas conversas produtivas, pela confiança e por me dar a chance de aprender com esse e outros projetos desde 2015.

Ao meu coorientador, Mauro, por me acolher quando ingressei no laboratório, por repassar seu conhecimento de forma paciente e bem explicada, e principalmente, pela amizade.

A todos do Laboratório de Recobrimentos Protetores, pelas conversas animadas, pelas discussões interessantes, por toda a ajuda prestada e pelo carinho.

Ao Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela disponibilização e orientação no uso do goniômetro.

Ao Laboratório de Catálise para Polimerização do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela instrução e disponibilização do spin coater.

Aos amigos que fiz durante esses anos dentro do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, especialmente Ana Carolina Brandão, Ana Carolina Rocha, Bruno Almeida, Bruno Dias, Caroline Pessanha, Isabela Teles e Vitória Mattos, pelos grupos de estudos, pelas risadas e pelos passeios de carro pelo campus.

Às minhas grandes amigas, Andressa, Luiza e Saraane, por todos os momentos compartilhados, pelas conversa divertidas e por estarem presentes em mais uma etapa da minha vida.

Aos órgãos CNPq e CAPES, pelos recursos financeiros.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

## PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS EM AÇO INOX AISI 316L

Paloma Serra Casagrande

Março/2020

Orientadores: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.; Mauro Meliga Wysard Jr.

Curso: Engenharia de Materiais

Superfícies repelentes à água são aplicadas em diversas indústrias devido a suas propriedades autolimpantes, impermeáveis e antibacterianas. Neste trabalho é proposto um método fácil, rápido e econômico de obtê-las em aço inox AISI 316L, no qual a amostra metálica é atacada quimicamente com cloreto férrico e ácido clorídrico, e em seguida, uma camada de polidimetilsiloxano (PDMS) é depositada sobre a amostra via spin coating. A caracterização das amostras é realizada por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e pela medição dos valores de ângulo de contato. O ataque químico altera a rugosidade da amostra, elevando seu ângulo de contato e quase tornando a superfície hidrofóbica. O recobrimento da amostra mediante um filme fino de PDMS permite uma modificação química da superfície da mesma, alcançando valores de ângulo de contato superiores a 120°. A concentração de PDMS influencia diretamente na espessura do filme formado, de modo que sobrepõe a microestrutura da amostra em concentrações acima de 90 g/L, estagnando o ângulo de contato em torno de 108°.

Palavras-chave: recobrimento, hidrofobicidade, spin coating, ataque químico, PDMS.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/ UFRJ as a partial fulfillment of the requirement for the degree of Engineer.

## PRODUCTION OF HYDROPHOBIC SURFACES ON THE STAINLESS STEEL AISI 316L

Paloma Serra Casagrande

March/2020

Advisers: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.; Mauro Meliga Wysard Jr.

Course: Materials Engineering

Water-repellent surfaces are applied in several industries due to their self-cleaning, waterproof and antibacterial properties. This work proposes an easy, fast and economical method of obtaining them on AISI 316L stainless steel in which a metallic sample is chemically attacked with ferric chloride and hydrochloric acid, and then one layer of polydimethylsiloxane (PDMS) is deposited on the sample by spin coating. The samples are characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and contact angle measurements. The chemical attack alters the sample's roughness, increasing its contact angle and almost making the surface hydrophobic. The covering of the sample with a thin film of PDMS allows a chemical modification of the sample surface, reaching values of contact angle greater than 120°. The concentration of PDMS directly influences the thickness of the formed film, so this overlaps the sample microstructure in concentrations above 90 g/L, stagnating the contact angle around 108°.

Keywords: coating, hydrophobic, spin coating, chemical attack, PDMS

## Sumário

List	Lista de Figurasviii				
List	a de	Tabelas	X		
List	a de	Símbolos	xi		
1.	Intro	rodução	1		
2.	Obj	jetivo			
3.	3. Revisão Bibliográfica				
3.	3.1. Energia e Tensão Superficial 4				
3.	.2.	Molhabilidade das Superfícies e Ângulo de Contato	6		
3.	.3.	Efeito da Rugosidade no Ângulo de Contato	9		
	3.3.	.1. Modelo de Wenzel	10		
	3.3.	.2. Modelo de Cassie-Baxter	10		
3.	.4.	Obtenção de Superfícies Superhidrofóbicas	11		
4.	4. Materiais e Métodos				
4.	4.1. Substratos de Aço 14				
4.	4.2. Ataque químico				
4.	.3.	Spin Coating	17		
4.	.4.	Deposição de Polidimetilsiloxano (PDMS)	19		
4.	.5.	Caracterização de Superfície	21		
	4.5.	.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	21		
4.5.2. Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)					
	4.5.3. Medidas de Ângulo de Contato				
	4.5.3.1. Técnica da Gota Séssil				
5.	Res	sultados e Discussão	25		
5.	5.1. Aspectos Visuais				
5.	.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)			
5.	5.3. Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)				
5.	5.4. Medidas de Ângulo de Contato				
6.	. Conclusões				
7.	7. Sugestões para Trabalhos Futuros				
8.	Bibliografia				

## Lista de Figuras

Figura 1.1 - Quantidade de trabalhos publicados no tema de superfícies
superhidrofóbicas anualmente desde o início do século. Dados obtidos na plataforma
Science Direct em fevereiro de 2020 1
Figura 3.1 - Sólido compacto mostrado em corte normal à sua superfície livre, onde se
visualiza a diferença do número de moléculas vizinhas existentes no interior e na
superfície livre. Obtido de ADAMIAN <i>et al.</i> [11]
Figura 3.2 – Interface típica de um líquido sobre uma superfície sólida plana em meio
gasoso, indicando o ângulo $\theta$
Figura 3.3 – Três casos de comportamento do líquido sobre uma superfície sólida: (a)
sem espalhamento; (b) espalhamento parcial; e (c) espalhamento total. Adaptado de
DRELICH <i>et al.</i> [3]
Figura 3.4 – Estados de uma superfície superhidrofóbica segundo os modelos de: (a)
Wenzel, e (b) Cassie-Baxter. Adaptado de [5]
Figura 3.5 – Foto e micrografia obtida por MEV de (a)(b) folha de lótus; (c)(d) pernas
de insetos caminhantes na água; (e)(f) asas de uma borboleta <i>Morpho</i> ; (g)(h) pétalas de
uma rosa vermelha; (i)(j) asas de uma libélula; (k)(l) penas de um pavão. Obtido de
[24]
Figura 4.1- Fluxograma das etapas do experimento: preparação das amostras, ataque
químico e deposição de PDMS
Figura 4.2 – Placa de aço inoxidável 316L usada como amostra nos experimentos (25,0
mm x 2,0 mm)
Figura 4.3- Etapas da técnica spin coating. Adaptado de [36]
Figura 4.3 – MEV usado no trabalho. Imagem retirada do site do laboratório
Figura 4.4 - Exemplos de sistemas com ângulos de contatos superiores a zero; (a) gota
séssil, (b) bolha cativa. Obtido de [17]
Figura 4.5 - Goniômetro utilizado no trabalho
Figura 5.1 – Fotografias das amostras: (a) aço tratado; (b) aço polido; (c) aço tratado e
revestido (à esquerda) e aço somente revestido (à direita) com marcas de gotas de água
usadas na medição dos ângulos de contato
Figura 5.2 – Micrografia obtida por MEV dos substratos de aço inoxidável 316L não
tratados
Figura 5.3 - Micrografia obtida por MEV do substrato de aço inoxidável 316L após
ataque químico
Figura 5.4 - Micrografia obtida por MEV do substrato de aço inoxidável 316L após
deposição de filme fino na concentração de 10 g/L
Figura 5.5 - Micrografia obtida por MEV do substrato de aço inoxidável 316L após
deposição de filme fino na concentração de 50 g/L
Figura 5.6 - Micrografia obtida por MEV do substrato de aço inoxidável 316L após
deposição de filme fino na concentração de 90 g/L
Figura 5.7 – Micrografia obtido por MEV e mapeamento por EDS do substrato de aço
inoxidável 316L polido e recoberto por filme fino na concentração de 10 g/L para os
elementos de: (a) carbono, (b) silício, (c) ferro

## Lista de Tabelas

Tabela 3.2 – Tensão superficial de líquidos a 20°C. Obtido de [12]
Tabela 3.3 – Medições propostas para hidrofobicidade e hidrofilicidade de superfícies
rubelle 5.5 Mieulções propostas para materioriorieladade e materimendade de supermetes
sólidos. Adaptado de [3]9
Tabela 4.1 – Composição química do aço inox 316L com as concentrações máximas
dos elementos, conforme em [34] 15
Tabela 5.1 – Valores do ângulo de contato médio das amostras antes e após ataque
químico e recobrimento com PDMS

## Lista de Símbolos

- $\gamma_{LV}$  Tensão interfacial líquido/vapor
- $\gamma_{SL}$  Tensão interfacial sólido/líquido
- $\gamma_{SV}$  Tensão interfacial sólido/vapor
- $\theta$  ângulo de contato
- $\theta^{C}$  ângulo de contato segundo a equação de Cassie
- $\theta^{CB}$  ângulo de contato segundo a equação de Cassie-Baxter
- $\theta^W$  ângulo de contato segundo a equação de Wenzel
- $\theta^{Y}$  ângulo de contato ideal (de Young)

## 1. Introdução

A molhabilidade dos materiais é um assunto de grande interesse tanto do ponto de vista de fundamentos quanto de aplicações, detendo um papel significativo em diversos processos industriais como recuperação de óleo, lubrificação, revestimentos líquidos, impressão e resfriamento por spray. [1]

O ângulo de contato, como uma propriedade termodinâmica que caracteriza a molhabilidade de superfícies sólidas, é de extrema importância no uso de tecnologia moderna e na ciência de materiais. [2]

No início do século XXI, com o surgimento de termos que descrevem interações extremamente fracas ou fortes entre o material e revestimento com a água (superhidrofobicidade e superhidrofilicidade, respectivamente), foi observada um grande aumento de pesquisa na fabricação de superfícies e revestimentos superhidrofóbicos e superhidrofílicos quase que imediatamente após os conceitos aparecerem na literatura técnica, com centenas de trabalhos publicados por ano, como observado na Figura 1.1.



Figura 1.1 - Quantidade de trabalhos publicados no tema de superfícies superhidrofóbicas anualmente desde o início do século. Dados obtidos na plataforma Science Direct em fevereiro de 2020.

O interesse nessa nova classe de superfícies e revestimentos é impulsionado por um mercado emergente para produtos e formulações repelentes à água, neve e gelo; telas, janelas e lentes antiembaçantes; revestimentos antiincrustantes; recobrimentos que melhoram a transferência de calor; folhas para embalagens de comida, e muitos outros. [3]

Convencionalmente, superfícies superhidrofóbicas podem ser produzidas principalmente de duas formas: pela criação de uma estrutura rugosa sobre uma superfície hidrofóbica ou pela modificação de uma superfície rugosa por materiais de baixa energia de superfície. Atualmente, superfícies superhidrofóbicas também podem ser alcançadas pela combinação de materiais de baixa energia de superfície com micro e nanoestruturas. [4, 5]

Neste trabalho é proposto um método de obtenção de superfícies repelentes à água (baixa molhabilidade) em aço inoxidável 316L. Esse processo é composto por duas etapas principais que prezam pela fácil manipulação dos equipamentos, baixo investimento de maquinário e rapidez de processos, sendo a primeira, a realização de um ataque químico ao substrato, e a segunda, a deposição de um filme fino de polidimetilsiloxano na superfície do material por spin coating.

O ataque químico adotado pretende alterar a topografia da amostra, variando sua rugosidade e gerando diferentes estruturas em escalas micro e nanométricas, enquanto que o revestimento de PDMS tem em vista a modificação química da superfície da amostra. Primordialmente, o polidimetilsiloxano foi escolhido como material para o filme fino devido ao seu alto valor de ângulo de contato (108,1°). [6, 7] Além disso, possui como qualidades um baixo custo, pouca toxicidade e menor atividade do que os silicatos que contêm flúor [8, 9, 10]

A caracterização da superfície foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS) e medidas de ângulo de contato, usando o método da gota séssil.

## 2. Objetivo

O objetivo geral desse trabalho é a elaboração de um método fácil, prático e acessível economicamente para a produção de superfícies hidrofóbicas em aço inoxidável 316L por meio de processos simples como ataque químico e deposição por rotação ("*spin coating*").

Como objetivos específicos, visa-se:

- Avaliar o efeito do ataque químico na topografia e na molhabilidade do substrato metálico;
- Avaliar a hidrofobicidade dos filmes de polidimetilsiloxano obtidos pelo processo de spin coating;

## 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Energia e Tensão Superficial

A energia de superfície de um material tem sido definida na literatura [11, 12] com o auxílio do clássico exemplo de um sólido formado por moléculas esféricas densamente empacotadas (na configuração de um sistema cúbico de face centrada ou hexagonal compacto), como mostrado na figura 3.1.



Figura 3.1 - Sólido compacto mostrado em corte normal à sua superfície livre, onde se visualiza a diferença do número de moléculas vizinhas existentes no interior e na superfície livre. Obtido de ADAMIAN *et al.* [11].

Neste caso, tem-se que as moléculas estão conectadas entre si por uma energia de coesão *E* por mol e  $\varepsilon = E/N$  por molécula, onde *N* é o número de Avogadro. No interior do sólido, cada molécula encontra-se ligada a doze outras, entretanto uma molécula da superfície desse sólido só fará fronteira com outras nove.

A partir desse modelo simples, pode-se estimar que a energia de coesão das moléculas da superfície corresponde a 75% da energia de coesão das moléculas no interior do sólido. Consequentemente, a energia de uma molécula da superfície é superior a energia de uma molécula situada no interior e deve-se fornecer energia para transportar uma molécula do interior para a superfície de um sólido. Esse raciocínio é válido para qualquer sólido ou líquido.

Baseado nisso, pode-se dizer que se a área superficial de um corpo é aumentada, então a energia de superficie também aumenta e assim, tem-se a definição de energia superficial  $\gamma$  como a energia necessária para criar uma nova área superficial. Além disso, constata-se que  $\gamma$  é característica de cada substância e dependente da temperatura, já que as ligações entre as moléculas são singulares para cada substância e a energia dessas ligações varia de acordo com a temperatura, como mostrado na tabela 2.1. [11]

Líquido	Temperatura (°C)	Energia Superficial γ (J/m²)
Água	20	0,07275
Água	100	0,059
Mercúrio	20	0,480
Mercúrio	25	0,484
Álcool etílico	20	0,0227
Prata	970	0,80
Zinco	650	0,750
Cloreto de Sódio	910	0,105
Ouro	1130	1,10
Cobre	1150	1,1
Aço	1600	1,6

Tabela 3.1 – Energia superficial de algumas substâncias líquidas, conforme [13]

Já o conceito de tensão superficial é dado como força que se opõe ao aumento da área superficial. [12]

Considerando que a energia superficial e a tensão superficial apresentam as mesmas dimensões e que um sistema coerente de unidades seja mantido, ambas possuirão o mesmo valor numérico. Essa observação pode ser comprovada ao comparar as tabelas 3.1 e 3.2 para os valores da água e do álcool etílico na temperatura de 20°C.

Líquido	γ (10 <sup>-3</sup> N/m)	Líquido	γ (10 <sup>-3</sup> N/m)
Acetato de etila	23,9	Benzeno	28,85
Acetona	23,70	Éter etílico	17,01
Água	72,75	n-Hexano	18,43
Álcool etílico	22,75	Tetracloreto de carbono	26,95
Álcool metílico	22,61	Tolueno	28,5

Tabela 3.2 – Tensão superficial de líquidos a 20°C. Obtido de [12].

## 3.2. Molhabilidade das Superfícies e Ângulo de Contato

Nessa seção, o foco são as interfaces geradas pelo contato entre três substâncias distintas: uma superfície sólida, uma gota de um líquido e um meio gasoso como mostrado na figura 3.2.



Figura 3.2 – Interface típica de um líquido sobre uma superfície sólida plana em meio gasoso, indicando o ângulo  $\theta$ .

Visualiza-se claramente que existem três interfaces nesse cenário: a primeira se encontra sob a gota formada, entre o líquido e o sólido (interface sólido-líquido); a segunda se localiza sobre a gota, entre o líquido e o ar (interface líquido-gás); e a terceira está sobre a área do sólido sem a presença do líquido, entre o sólido e o ar (interface sólido e o ar (interf

Para cada uma dessas interfaces, tem-se uma tensão superficial, característica do par em questão, ou seja, essa interfase trifásica contém também as tensões interfaciais sólido-líquido  $\gamma_{SL}$ , líquido-gás  $\gamma_{LV}$  e sólido-gás  $\gamma_{SV}$ .



Figura 3.3 – Três casos de comportamento do líquido sobre uma superfície sólida: (a) sem espalhamento; (b) espalhamento parcial; e (c) espalhamento total. Adaptado de DRELICH *et al.* [3]

Baseado em considerações mecânicas, YOUNG [14] descreve uma relação para ângulo de contato e energia de superfície de um líquido em uma superfície sólida. Posteriormente, Gibbs corrobora termodinamicamente esse conceito. A partir desses estudos, sabe-se que o comportamento de um líquido em uma superfície sólida é controlado pela competição entre as tensões interfaciais ( $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV} e \gamma_{SV}$ ). O espalhamento completo e espontâneo do líquido (figura 3.3.(c)) sobre a superfície sólida ocorre quando o coeficiente de espalhamento ( $S_{SLV}$ ) é maior ou igual a zero:

$$S_{SLV} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$$
 (Equação 3.1)

No caso de um espalhamento parcial ( $S_{SLV} < 0$ ), mostrado na figura 3.3.(b), o líquido forma uma lente sobre a superfície sólida com um ângulo de contato finito ( $\theta$ ) entre eles. A definição de ângulo de contato é dada como o ângulo formado entre a superfície sólida plana e a tangente da superfície do líquido plotada no ponto de encontro das três fases, como mostrado na figura 3.2. [3]

O ângulo de contato definido pela equação de Young (equação 3.2.) é referente ao ângulo de contato ideal ( $\theta^Y$ ) e somente é válido para sólidos que possuam superfícies homogêneas, isotrópicas, lisas, rígidas e cujos líquidos ao redor sejam inertes à tal sólido:

$$\cos \theta^{Y} = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$
(Equação 3.2)  
$$\cos \theta^{Y} = 1 + \frac{s_{SLV}}{\gamma_{LV}}$$
(Equação 3.3)

Os valores de ângulo de contato são usados como forma de caracterizar o tipo de superfície em relação às interações entre o sistema e o líquido em teste. Para o caso de gotas de água, pode-se diferenciar os diferentes regimes de molhabilidade pelas medidas de ângulo de contato, como mostrado na tabela 3.3., onde um regime de não molhamento é visto em superfícies superhidrofóbicas; um regime de molhamento completo é observado em superfícies superhidrofílicas; e um regime de molhamento parcial é notado em ambas as superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.

Tipo de superfície	Ângulo de contato (°)
Superhidrofílica	~ 0
Hidrofílica	$90 > \theta > 0$
Hidrofóbica	$120 > \theta \ge 90$
Superhidrofóbica	$\theta > 150$

Tabela 3.3 – Medições propostas para hidrofobicidade e hidrofilicidade de superfícies sólidos. Adaptado de [3].

## 3.3.Efeito da Rugosidade no Ângulo de Contato

No mundo real, sólidos analisados nos laboratórios de pesquisa que podem ser considerados ideais são muito raros. Geralmente, eles não preenchem os requisitos necessários pois são rugosos, em micro ou nanoescala, ou heterogêneos devido a múltiplas fases, diferentes composições na superfície ou contaminação por impurezas. [15]

Para que sejam levadas em consideração o comportamento do líquido numa superfície rugosa/porosa, foram desenvolvidos os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter (figura 3.4.).



Figura 3.4 – Estados de uma superfície superhidrofóbica segundo os modelos de: (a) Wenzel, e (b) Cassie-Baxter. Adaptado de [5].

#### 3.3.1. Modelo de Wenzel

Para uma superfície rugosa onde o líquido penetra completamente as cavidades da superfície rugosa (regime de "molhamento homogêneo"), o ângulo de contato pode ser descrito pela equação de Wenzel mostrada a seguir:

$$\cos\theta^W = r \,\cos\theta^Y \tag{Equação 3.4}$$

onde *r* é o parâmetro de rugosidade que expressa a razão entre a área total e projetada da gota,  $\theta^{Y}$  é o ângulo de contato ideal que seria medido em uma superfície plana do mesmo sólido, e  $\theta^{W}$  é o ângulo aparente dado pela equação de Wenzel . [16]

Considerando que os valores de r podem ser igual a 1, para o caso de uma superfície perfeitamente lisa; ou superior a 1, para superfícies rugosas; tem-se que a rugosidade aumenta a molhabilidade (reduz o ângulo de contato) para superfícies hidrofílicas, e reduz a molhabilidade (aumenta o ângulo de contato) para superfícies hidrofóbicas.

#### 3.3.2. Modelo de Cassie-Baxter

Para superfícies quimicamente heterogêneas (dois componentes), a equação de Cassie melhor descreve o ângulo de contato obtido:

$$\cos \theta^{C} = f_{1} \cos \theta_{1}^{Y} + f_{2} \cos \theta_{2}^{Y} \qquad (\text{Equação 3.5})$$

onde f é a fração da área relativa a um dos componentes da superfície do sólido;  $f_1 + f_2 = 1$ ;  $\theta_1^Y \in \theta_2^Y$  são os ângulos de contato de Young relativos aos dois componentes, e  $\theta^C$  é o ângulo de contato dado pela equação de Cassie.

Assim como a equação de Wenzel, a equação de Cassie é aplicada para superfícies cujas saliências e heterogeneidades são pequenas em comparação com o tamanho da interface líquido-gás.

Em algumas ocasiões, para ângulos maiores que 90°, é possível que a fase vapor fique retida nas cavidades superficiais causadas pela rugosidade; nesse caso, o líquido fará contato com uma superfície mista sólido-vapor, e seu ângulo de contato aparente pode ser melhor apresentado pela equação de Cassie-Baxter:

$$\cos\theta^{CB} = r_1 f_S \cos\theta - (1 - f_S) \qquad (Equação 3.6)$$

onde  $f_s$  é a fração de líquido em contato com a superfície do sólido ( $f_s < 1$ ),  $(1 - f_s)$  é a fração de líquido em contato com os bolsões de ar e  $r_1$  é o raio da rugosidade do sólido em contato com o líquido. Uma vez que o ar não é molhado pela água, o ângulo de contato entre eles é de 180° e o seu cosseno será de -1, explicando assim o sinal negativo na segunda parte da equação acima.

Essa equação prevê um ângulo de contato aparente para quaisquer estruturas e geometrias da superfície, cujas topografías não sejam totalmente penetradas pelo líquido (regime conhecido como "molhamento heterogêneo").

#### 3.4. Obtenção de Superfícies Superhidrofóbicas

Superfícies superhidrofóbicas são frequentemente encontradas na natureza, seja em folhas de plantas [19, 20, 21], pernas ou asas de insetos [22, 23], como indicado na figura 3.6. Nesses casos, a gota d'água não molha a superfície, se mantendo numa forma arredondada e levando consigo as outras partículas existentes no local.



Figura 3.5 – Foto e micrografia obtida por MEV de (a)(b) folha de lótus; (c)(d) pernas de insetos caminhantes na água; (e)(f) asas de uma borboleta *Morpho*; (g)(h) pétalas de uma rosa vermelha; (i)(j) asas de uma libélula; (k)(l) penas de um pavão. Obtido de [24].

Alguns resultados já obtidos foram a produção de filmes superhidrofóbicos com propriedades autolimpantes, que imitam as propriedades das folhas de lótus, e a fabricação de superfícies superhidrofóbicas iridescentes com molhabilidade anisotrópica, baseadas nas asas de borboletas. Ainda assim, bio-protótipos superhidrofóbicos não estão limitados aos exemplos já conhecidos, com o rápido progresso da cooperação interdisciplinar e novos biomateriais ou biocomportamentos sendo continuamente descobertos, o interesse na pesquisa de superfícies superhidrofóbicas com estruturas excepcionais e propriedades funcionais continua sendo renovado.

Além disso, há o gradual aumento de requisitos para materiais de alta performance e superfícies inteligentes que também irá pressionar o rápido desenvolvimento das superfícies superhidrofóbicas multifuncionais. [24]

Tendo em vista as teorias clássicas apresentadas (modelos de Wenzel e Cassie-Baxter), nota-se que existem dois fatores cruciais que governam o comportamento hidrorepelente de uma superfície. O primeiro é a rugosidade, representada por várias micro e nanoestruturas periódica ou randomicamente distribuídas, e o segundo é a sua composição química. [24] De acordo com esses princípios básicos, diversas superficies hidrofóbicas foram preparadas com sucesso por diversas rotas, incluindo a geração de superficies rugosas revestidas por materiais de baixa energia de superfície [25, 26, 27], o desbaste da superfície de materiais hidrofóbicos [28, 21], e a criação de estruturas bem ordenadas usando processos de micro usinagem e etching [29, 30]. [31]

LONG *et al.* [8] selecionou a primeira rota para gerar superficies superhidrofóbicas em substratos metálicos (placas de alumínio), fazendo uso de um ataque químico de ácido clorídrico para fabricar estruturas hierárquicas na superfície do substrato e revestindo o alumínio com um filme fino de PDMS via spin coating, Os resultados obtidos foram favoráveis e ângulos de contato superiores a 150° foram alcançados.

BHAGAT *et al.* [32] seguiu outra rota para obter revestimentos superhidrofóbicos à base de sílica em aço inoxidável, usando a técnica de dip coating. Em seu estudo, uma vez que a rugosidade do revestimento de sílica foi modificada usando um controle apropriado da razão molar metanol/ tetrametoxisilano, a amostra de aço foi mergulhada em uma solução de sílica, e em seguida, o substrato revestido foi removido da solução e deixado para secar à temperatura ambiente. O revestimento obtido apresentou comportamento superhidrofóbico, com valores de ângulo de contato em torno de 145°.

Para finalizar, KOCIJAN *et al.* [33] apresentaram um estudo de um revestimento de PDMS em aço inoxidável AISI 316L, utilizando um ataque químico de ácido sulfúrico para remover a contaminação da superfície e expor os grupos hidroxila e, em seguida, mergulhando o substrato numa béquer contendo uma solução de PDMS e N,N-diisopropiletiletilamina. O recipiente permanece inserido num banho ultrassônico por 24 horas. Entretanto, os resultados mostram que uma superfície superhidrofóbica não foi obtida, apresentando valores de ângulo de contato próximos a 91°.

## 4. Materiais e Métodos

As amostras de aço submetidas aos tratamentos de superfície foram preparadas de acordo com o esquema mostrado na figura abaixo, o qual é detalhado nas seções 4.1 e 4.2. As técnicas de caracterização empregadas são apresentadas na seção 4.3.





#### 4.1. Substratos de Aço

O material utilizado nesse trabalho foi uma amostra sólida de aço inoxidável AISI 316L apresentado na forma de uma placa circular com 25,0 milímetros de diâmetro e espessura 2,0 mm, como mostrado na figura 4.2.



Figura 4.2 – Placa de aço inoxidável 316L usada como amostra nos experimentos (25,0 mm x 2,0 mm)

A composição química do aço inox 316L é mostrada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química do aço inox 316L com as concentrações máximas dos elementos, conforme em [34]

C	Mn	Р	S	Si	Ni	Cr	Mo
0.03	2.00	0.045	0.030	030 1,00	10,00-	16,00-	2,00-
0,05	2,00	0,045 0,05	0,030		14,00	18,00	3,00

As amostras foram submetidas a um processo de lixamento e polimento, com lixas d'água de granulometria 200, 400, 600 e 1200 seguido por panos de polimento e pastas de diamante de 6, 3 e 1 micrômetros. Na primeira etapa, uma das faces da amostra entra em contato com a lixa até que a superfície da peça esteja coberta em riscos paralelos, em seguida gira-se a amostra em 90° e usa-se uma lixa de menor granulometria até que riscos paralelos sejam adquiridos novamente, e assim sucessivamente. Na segunda etapa, o mesmo procedimento é mantido, entretanto, as lixas são substituídas por panos de polimento e pastas de diamante. O objetivo final é obter uma superfície plana e espelhada.

O passo seguinte é a limpeza da amostra, que consiste na higienização da mesma com água destilada, seguido pela imersão em um béquer com álcool isopropílico em um banho ultrassônico por 30 minutos e finalizando com jateamento com água destilada.

#### 4.2. Ataque químico

O tratamento da superficie da amostra continua por meio de um ataque químico. Nessa etapa, é preparada uma solução contendo ácido clorídrico (HCl) e cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) que é despejada nas amostras, inseridas em um béquer cada, até que elas fiquem totalmente imersas na solução. Estipula-se o tempo para o tratamento de 15 minutos, no qual é possível verificar o início e o fim da reação exotérmica. Após as amostras serem retiradas dos béqueres, elas são jateadas suavemente com álcool isopropílico, visando a remoção de quaisquer impurezas restantes do processo. Todo o procedimento é realizado dentro de uma capela, com a ventilação ligada.

A preparação dos substratos de aço inoxidável gera dois grupos de amostras: o primeiro grupo contém os substratos que apenas sofreram os processos de lixamento e polimento, enquanto que o segundo é composto pelos substratos que passaram pela etapa de ataque químico também.

#### **4.3.Spin Coating**

Spin coating é uma técnica desenvolvida na segunda metade do século XX, na qual se realiza a deposição de uma camada uniforme de líquido sobre um substrato sólido, especialmente em pequenos discos planos, para solidifica-lo como um revestimento. [35]

Esse procedimento foi dividido por BORNSIDE *et al.* [36] em quatro etapas: deposição, "spin-up", "spin-off" e evaporação, como mostrado na figura 3.6. Geralmente as três primeiras são sequenciais, enquanto que a quarta acontece durante todo o processo.



Figura 4.3- Etapas da técnica spin coating. Adaptado de [36].

No primeiro estágio, uma solução é gotejada no centro ou próximo ao centro do substrato. A liberação do líquido pode ser feita com o substrato em repouso ou em baixa rotação, sendo conhecidos como modo de aplicação estático e dinâmico, respectivamente. Esse estágio termina quando o limite de excesso de solução permitido é alcançado, ou seja, quando a quantidade de solução dispensada ultrapassa as bordas do substrato. No segundo estágio, o líquido é espalhado radialmente devido a ação da força centrífuga gerada pela rotação do substrato. Essa etapa dura os segundos entre o início da aceleração do substrato e até que o mesmo atinja a velocidade de rotação desejada, tipicamente entre 1500 a 6000 rotações por minuto (rpm).

No terceiro estágio, o excesso de líquido sobre o substrato flui para as bordas, se acumulando temporariamente em pocilgas até que gotas se formem e escoem para fora do substrato, causando a diminuição da espessura do filme que está se formando. Nesse momento, o substrato está girando a uma taxa constante, e as forças relacionadas à viscosidade da solução dominam o comportamento de afinamento do filme. No quarto estágio, a evaporação dos componentes voláteis da solução (solventes) se torna o mecanismo principal na redução da espessura do filme. Durante essa fase, os sólidos em suspensão ou dissolvidos podem se tornar tão concentrados na superfície do líquido que se forma uma camada de alta viscosidade e baixa difusividade (camada sólida). [37, 35]

A espessura final do filme formado é pouco influenciada pelos dois primeiros estágios ( deposição e "spin-up"), sendo o "spin-off" considerado a etapa fundamental do processo uma vez que a camada de líquido tende a ser tornar uniforme durante esse estágio e que, uma vez nessa configuração, tende a se manter uniforme já que a viscosidade é insensível ao cisalhamento (tratando-se de um fluido newtoniano) e não varia sobre o substrato,. Essa tendência surge devido ao equilíbrio entre as duas forças principais: inércia do fluido ("força centrífuga") e força de atrito devido à viscosidade.

Assim a espessura de um filme inicialmente uniforme durante o "spin-off" pode ser descrita pela equação 3.7:

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(\frac{1+4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\mu}\right)^{1/2}}$$
(Equação 3.7)

onde  $h_0$  é a espessura inicial, t é o tempo,  $\omega$  é a velocidade angular,  $\rho$  é a densidade da solução, e  $\mu$  é a viscosidade do fluido. Assumindo que  $\rho$  e  $\omega$  são constantes, tem-se que todos os filmes tendem à uniformidade eventualmente, sejam eles inicialmente uniformes ou não. (2)

De acordo com o modelo proposto por MEYERHOFER [39] que separa os estágios de "spin-off" e evaporação, a espessura final pode ser descrita pela equação 3.8:

$$h_{final} = (1 - \frac{\rho_{\dot{A}}}{\rho_A}) \left(\frac{3\mu e}{2\rho_{\dot{A}}\omega^2}\right)^{1/3}$$
(Equação 3.8)

onde  $\rho_A$  é a massa de solvente volátil por unidade de volume,  $\rho_{\dot{A}}$  é seu valor inicial e *e* é a taxa de evaporação, dependente do coeficiente de transferência de massa. A partir disso, observa-se que a espessura final do final varia com seguintes parâmetros: velocidade angular, viscosidade inicial e taxa de evaporação.

A técnica de deposição por rotação apresenta como vantagens um baixo custo e um rápido e simples sistema de operação, que conta com poucas variáveis necessárias para seu funcionamento. Além disso, é um método já bastante estudado durante os últimos anos, o que fornece uma grande quantidade de informações sobre o tema. As principais desvantagens estão relacionadas ao tamanho do substrato e ao custo da solução, uma vez que substratos largos podem não rotacionar a uma taxa suficientemente alta para garantir o afinamento do filme, e que apenas 2-5% da solução gotejada sobre a superfície é realmente utilizada na obtenção do filme fino, enquanto que 95-98% são lançados para fora da peça e desperdiçados.

#### 4.4. Deposição de Polidimetilsiloxano (PDMS)

Posteriormente à preparação da superfície dos substratos, três amostras de cada grupo sofrem um recobrimento de polidimetilsiloxano por meio da técnica de deposição por rotação.

O tratamento realizado foi inspirado na metodologia de LONG *et al.* [8], onde utilizou-se uma solução de PDMS e agente de cura na proporção de 10:1 dissolvidos em hexano para se preparar a solução de recobrimento. A velocidade de rotação foi estabelecida em 3000 rotações por minuto (rpm).

Os recobrimentos foram depositados no Laboratório de Catálise para Polimerização (LCP), localizado no Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, usando o equipamento Spin Coater Modelo KW-4A da SPI Supplies. Nesse processo, o substrato de aço inoxidável é fixado por vácuo no centro de um recipiente redondo, em seguida, aproximadamente 0,5 mililitro (10 gotas) da solução de polímero e solvente são depositados no centro da amostra por meio do gotejamento. Os parâmetros de rotação estipulados foram de 3000 rpm por 40 segundos. Esses valores foram escolhidos de modo a otimizar a criação do filme fino de polidimetilsiloxano em um substrato de aço inox, uma vez que se visa obter as menores espessuras de filme possíveis através das maiores velocidades e tempos de rotações, como observado na seção 3.6. Entretanto, para valores superiores aos utilizados, o vácuo não era suficiente para manter imóvel o substrato de aço.

A concentração de polímero na solução de recobrimento foi o parâmetro selecionado para ser a variável analisada nesse experimento. Para isso foram preparados três tipos de solução com concentrações de 10 g/L, 50 g/L e 90 g/L, que foram depositadas nos dois grupos de amostras indicados no capítulo anterior: amostras polidas e amostras atacadas quimicamente.

#### 4.5.Caracterização de Superfície

#### 4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os microscópios eletrônicos de varredura possuem grande aceitação no meio científico devido à sua ampla gama de utilização, como a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução, e um mínimo de preparação das amostras. [40]

A análise morfológica dos substratos foi realizada por meio dessa técnica, operando com modo de visualização por elétrons secundários. As amostras não passaram por nenhuma preparação prévia para esse exame. Neste caso, foi utilizado o microscópio da marca Tescan Vega3 (figura 4.3), localizado no Núcleo Multiusuário de Microscopia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.



Figura 4.4 – MEV usado no trabalho. Imagem retirada do site do laboratório.

#### 4.5.2. Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

A análise química no microscópio eletrônico de varredura é realizada medindo a distribuição de energia e intensidade do sinal de raios-x gerado por um feixe de elétrons focado. O sistema EDS oferece um meio de avaliar rapidamente os constituintes elementares de uma amostra. [41]

A análise química do substrato foi realizada por meio dessa técnica, em micrografias obtidas por MEV operado com modo de visualização por elétrons retroespalhados. As amostras não passaram por nenhuma preparação prévia para esse exame. Neste caso, foi utilizado o espectrômetro de dispersão de energia acoplado ao microscópio mencionado na seção 4.4.1.

#### 4.5.3. Medidas de Ângulo de Contato

A partir de uma investigação das características do material (tamanho, forma e orientação), é possível escolher um método que melhor se adeque às suas necessidades, levando em consideração também a precisão, conveniência, rapidez e custo do mesmo. Para o caso das superfícies planas, são aconselháveis as técnicas de medição direta do ângulo a partir do perfil da gota: métodos da gota séssil e da bolha cativa. [17]



Figura 4.5 - Exemplos de sistemas com ângulos de contatos superiores a zero; (a) gota séssil,(b) bolha cativa. Obtido de [17]

Uma das técnicas de medição de ângulos de contato mais amplamente utilizada é a técnica da gota séssil, que se faz por meio da estimação direta do ângulo  $\theta$  formado entre a superfície plana do material e a tangente ao ponto de contato trifásico do perfil de uma gota séssil, como mostrado na figura 3.5.(a). O equipamento usado para essa medição foi inicialmente formulado por Ottewill, desenvolvido por W.A. Zisman e, posteriormente, comercializado pela empresa de instrumentos Ramé-Hart já sob a alcunha de telescópio-goniômetro na década de 1960.

O equipamento consistia em uma plataforma horizontal para apoiar a amostra sólida ou líquida, uma pipeta de precisão micrométrica para formar uma gota de um líquido, uma fonte de iluminação e um telescópio equipado com um transferidor na lente ocular. A medição é simplesmente realizada alinhando a tangente do perfil da gota séssil com o ponto de contato com a superfície e lendo os valores apontados no transferidor através da lente ocular. [1]

Ao longo dos anos, foram feitas modificações no equipamento para melhorar a exatidão e precisão das medidas, como a integração de uma câmera para fotografar o perfil da gota e assim, possibilitar medições dos ângulos de contato de forma mais confortável; o uso de maiores magnificações no telescópio para obter um exame detalhado do perfil de interseção; e o uso de uma seringa automatizada para controlar melhor a taxa de adição e remoção de líquidos, e deste modo, estudar os ângulos de contato dinâmicos, de avanço ou de recuo. [1]

Esse método óptico direto é vantajoso devido à sua simplicidade e ao fato de que apenas pequenas quantidades de líquidos e pequenas áreas do substrato são necessárias. Por outro lado, existe um risco relativamente maior de impacto das impurezas devido ao pequeno volume do líquido e tamanho das áreas do substrato.

O grau de hidrofobicidade da superfície dos substratos, antes e após os tratamentos propostos, foi obtido por meio de medidas de ângulo de contato utilizando-se o goniômetro Dataphysics Contact Angle System OCA (figura 4.4), localizado no Laboratório de Processos Hidrometalúrgicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

O equipamento foi manipulado em ar e temperatura ambiente usando o método da gota séssil. Uma gota de água destilada de 5,0 µm é depositada sobre uma superfície sólida e, por meio de uma câmera acoplada ao equipamento, registra-se a evolução dos valores de ângulo de contato na interface sólido/líquido. Em seguida, os valores dos ângulos de contato são medidos automaticamente através de um software.

Foram realizadas medidas das amostras de aço inoxidável 316L em três regiões distintas considerando a evolução da gota nos 600 primeiros valores obtidos no mínimo tempo possível (entre 3 e 4 minutos).



Figura 4.6 - Goniômetro utilizado no trabalho.

### 5. Resultados e Discussão

#### **5.1.** Aspectos Visuais

A figura 5.1. mostra fotografias dos substratos após os tratamentos de ataque químico e recobrimento de polidimetilsiloxano.



Figura 5.1 – Fotografias das amostras: (a) aço tratado; (b) aço polido; (c) aço tratado e revestido (à esquerda) e aço somente revestido (à direita) com marcas de gotas de água usadas na medição dos ângulos de contato.

Em comparação com a figura 4.2., que mostra uma imagem da amostra não tratada, pode-se reparar que algumas alterações na superfície são visíveis a olho nu, principalmente as variações de coloração e refletância.

A amostra não tratada se apresenta com uma coloração acinzentada e opaca. Após o polimento, a amostra polida se mostra com uma superfície espelhada e levemente mais clara (figura 5.1.(b)). O ataque químico tem como consequência a formação de uma camada esbranquiçada sobre o substrato (figura 5.1.(a)).

Finalmente, o recobrimento de PDMS gera um filme fino transparente sobre a superfície do substrato. Tal filme somente é visto sobre a amostra polida quando se movimenta a mesma sob uma luz direta, entretanto o filme não é observado sobre a amostra tratada quimicamente (figura 5.1.(c))

#### 5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras 5.2 e 5.3 mostram a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de aço inoxidável AISI 316L polido antes e após o tratamento por ataque químico.



Figura 5.2 – Micrografia obtida por MEV dos substratos de aço inoxidável 316L não tratados.



Figura 5.3 - Micrografia obtida por MEV do substrato de aço inoxidável 316L após ataque químico.

Na figura 5.2., pode-se observar uma estrutura lisa, contendo alguns riscos paralelos provenientes do polimento do aço. Enquanto que na figura 5.3., pode-se visualizar uma estrutura mais complexa, composta por alguns vazios pouco facetados e desníveis bem acentuados. Além disso, pode-se ressaltar que existe um segundo tipo de texturização na superfície quando analisada em escala nanométrica, caracterizada por picos.

As figuras 5.4 a 5.6 mostram a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de aço inoxidável AISI 316L atacada quimicamente e recoberta com o filme fino de polidimetilsiloxano em diferentes concentrações: 10 g/L, 50g/L e 90g/L.



Figura 5.4 - Micrografia obtida por MEV do substrato de aço inoxidável 316L após deposição de filme fino na concentração de 10 g/L.



Figura 5.5 - Micrografia obtida por MEV do substrato de aço inoxidável 316L após deposição de filme fino na concentração de 50 g/L.



Figura 5.6 - Micrografia obtida por MEV do substrato de aço inoxidável 316L após deposição de filme fino na concentração de 90 g/L.

Considerando que as amostras foram recobertas por um polímero, diminuindo a condutividade da mesma, era esperado imagens com menos resolução que as primeiras, como foi o caso das figuras 5.4 e 5.6. Na figura 5.5 pode-se observar que as texturizações em diferentes escalas foram mantidas, entretanto não é possível afirmar se o mesmo é válido para as outras.

Por limitações de tempo, não se recobriram as amostras pouco condutoras com ouro. Ainda assim os efeitos da mudança de topografia puderam ser vistos pela variação na molhabilidade do sistema.

#### 5.3. Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

As figuras 5.7 a 5.9 mostram o mapeamento da composição química da superfície, com ênfase nos elementos de carbono, silício e ferro presentes no sistema, da amostra de aço inoxidável AISI 316L polida e recoberta com o filme fino de polidimetilsiloxano em diferentes concentrações.



Figura 5.7 – Micrografia obtido por MEV e mapeamento por EDS do substrato de aço inoxidável 316L polido e recoberto por filme fino na concentração de 10 g/L para os elementos de: (a) carbono, (b) silício, (c) ferro.



Figura 5.8 – Micrografia obtido por MEV e mapeamento por EDS do substrato de aço inoxidável 316L polido e recoberto por filme fino na concentração de 50 g/L para os elementos de: (a) carbono, (b) silício, (c) ferro.



Figura 5.9 – Micrografia obtido por MEV e mapeamento por EDS do substrato de aço inoxidável 316L polido e recoberto por filme fino na concentração de 90 g/L para os elementos de: (a) carbono, (b) silício, (c) ferro.

Com a espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, identifica-se a presença dos elementos silício, carbono, característicos do polímero polidimetilsiloxano, nesse grupo de amostras, como mostrado nas figuras acima. Deve-se ressaltar, entretanto, a presença de até 1% de Si e de até 0,03% de carbono no substrato de aço inox. Valida-se então a presença de uma camada de PDMS nas amostras e observa-se que o recobrimento com a solução de 90 g/L foi o que apresentou uma superfície mais uniforme no mapeamento, possuindo a presença do silício nas mesmas posições que o carbono.

Já para as soluções de concentrações de 10 g/L e 50 g/L, vê-se que os elementos selecionados se agrupam em certas partes, mas não alcançam a totalidade da superfície do substrato, deixando vazios nos filmes formados.

As figuras 5.10 a 5.12 mostram o mapeamento da composição química da superfície, com ênfase nos elementos de carbono, silício e ferro presentes no sistema, da amostra de aço inoxidável AISI 316L atacada quimicamente e recoberta com o filme fino de polidimetilsiloxano em diferentes concentrações.



Figura 5.10 – Micrografia obtido por MEV e mapeamento por EDS do substrato de aço inoxidável 316L atacado quimicamente e recoberto por filme fino na concentração de 10 g/L para os elementos de: (a) carbono, (b) silício, (c) ferro..



Figura 5.11 – Micrografia obtido por MEV e mapeamento por EDS do substrato de aço inoxidável 316L atacado quimicamente e recoberto por filme fino na concentração de 50 g/L para os elementos de: (a) carbono, (b) silício, (c) ferro..



Figura 5.12 – Micrografia obtido por MEV e mapeamento por EDS do substrato de aço inoxidável 316L atacado quimicamente e recoberto por filme fino na concentração de 90 g/L para os elementos de: (a) carbono, (b) silício, (c) ferro..

Nas figuras acima, vê-se o mapeamento químico do substrato metálico recoberto com o polímero PDMS com ênfase nos elementos ferro, característico do aço, e carbono e silício, característicos do polidimetilsiloxano. Constata-se então a presença de uma camada de PDMS nas amostras e observa-se que, nesse caso, houve uma distribuição mais homogênea do recobrimento do polímero sobre o substrato metálico para todas as concentrações testadas.

### 5.4. Medidas de Ângulo de Contato

	Ângulo de contato (°)		
Concentração da solução (g/L)	Recobrimento com PDMS	Ataque Químico + Recobrimento com PDMS	
0	$67, 6 \pm 4, 1$	$88,8 \pm 3,3$	
10	$93,9\pm2,0$	$121,5 \pm 9,9$	
50	$92,9\pm3,3$	$118,1 \pm 4,7$	
90	$111,2 \pm 2,9$	$104,3 \pm 4,7$	

Tabela 5.1 – Valores do ângulo de contato médio das amostras antes e após ataque químico e recobrimento com PDMS.

A medição do ângulo de contato por meio do goniômetro de gota séssil mostra que houve um aumento do ângulo após o ataque químico e após o processo de spin coating. Além disso, observa-se também que a concentração das soluções influencia na hidrofobicidade final da peça, como mostrado nas tabelas acima.

Pela tabela 5.1., repara-se que o ângulo de contato após o tratamento químico se encontra bem próximo ao regime hidrofóbico ( $\theta > 90^\circ$ ). Esse aumento ao valor do ângulo de contato pode ser explicado pela alteração da rugosidade do material, devido a obtenção de novas estruturas nas escalas micro e nanométricas, como observado nas imagens de MEV.

Pela tabela 4.2., focando nos testes realizados somente com a etapa de deposição do PDMS, percebe-se que a concentração de 90 g/L apresentou o melhor resultado obtido com valores de ângulo de contato em torno de  $111^{\circ}$  próximos ao valor do polímero puro (~ 108°) encontrados na literatura. Enquanto que as concentrações menores mostraram resultados similares entre si, com valores de ângulos de contato superiores a 90°.

Pode-se explicar esses resultados com o auxílio das análises dos mapeamentos de composição química dessas amostras, uma vez que o melhor resultado obtido foi aquele que apresentou um filme mais uniforme depositado sobre a substrato.

Nos testes realizados com ambas as etapas (ataque químico e recobrimento), a concentração de 90 g/L apresentou o pior resultado obtido com valores de ângulo de contato ( $\sim 104^{\circ}$ ) se mantendo próximos ao valor do polímero puro. Enquanto que as concentrações menores mostraram resultados similares entre si, com valores de ângulo de contato próximos a 120°.

Lembrando da equação 3.8, que correlaciona diretamente a espessura final do filme com a viscosidade da solução, temos que quanto maior a viscosidade, maior a espessura do filme formado. Considerando que a solução é composta por um polímero bem viscoso e por um solvente líquido, ao aumentar a concentração do polímero, aumenta-se também a viscosidade da solução. De modo que, pode-se afirmar que os filmes obtidos com a maior concentração de PDMS, são aqueles com uma maior espessura.

Assim, pode-se supor que o filme formado com a concentração de 90g/L apresenta uma espessura superior à das nanoestruturas geradas no ataque químico, se sobrepondo a elas e fazendo prevalecer uma superfície plana de polidimetilsiloxano.

## 6. Conclusões

Este trabalho teve como meta a obtenção de um método fácil, rápido e econômico de gerar superfícies superhidrofóbicas em aço inoxidável AISI 316L por meio da ação combinada de ataque químico seguido pela deposição de um filme fino de polidimetilsiloxano. As seguintes conclusões foram obtidas:

- Por meio das imagens de MEV constatou-se que o ataque químico modificou a superfície do aço, com o aparecimento de uma texturização na estrutura da mesma nas escalas micro e nanométricas.
- As amostras apresentam um aumento nos valores de ângulo de contato após a realização do ataque químico, ainda que mantenham seu carácter hidrofílico (< 90°).</li>
- Os mapeamentos de composição química indicam um bom recobrimento da superfície do substrato pelo método do spin coating para todas as amostras que foram submetidas à etapa do ataque químico, e para a amostra polida que foi revestida com uma solução de 90 g/L.
- A deposição do filme fino de polidimetilsiloxano conferiu um comportamento hidrofóbico à amostra com valores de ângulo de contato superiores a 90°.
- A realização de um ataque químico prévio a deposição do filme fino contribui para o aumento dos valores de ângulo de contato, alcançando valores próximos a 120° em concentrações inferiores a 90 g/L.
- Em altas concentrações de polímero na solução, o filme fino gerado recobre intensamente a superfície do substrato, invalidando a texturização criada em nível nanométrico anteriormente.

## 7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Baseado em tudo que foi descrito anteriormente, as seguintes sugestões para trabalhos futuros são propostas:

- Caracterizar os filmes de PDMS usando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de estabelecer sua estrutura química.
- Medir as espessuras dos filmes formados com diferentes concentrações da solução de deposição usando o perfilômetro, mirando relacionar ambos os parâmetros entre si.
- Variar o tempo de reação da etapa de ataque químico do substrato, visando alcançar superfícies com caráter hidrofóbico.
- Utilizar equipamentos de spin coating mais refinados, com uma pressão de vácuo maior, visando realizar os experimentos com uma maior velocidade de rotação.
- Testar outros meios de recobrimento, como por exemplo, a técnica de dip coating para deposição do filme fino de polidimetilsiloxano.

## 8. Bibliografia

1. YUAN, Y., LEE, T.R. "Contact Angle and Wetting Properties". In: G., Holst, B. Bracco. *Surface Science Techniques*. 51 ed., chapter 1 Berlin : Springer Berlin Heidelberg, 2013.

2. MARMUR, A., DELLA VOLPE, C., SIBONI, S. *et al.* "Contact Angles and Wettabilitty: Towards Common and Accurate Terminology". **Surface Inovations**. Vol. 5, 1, pp. 3-8, 2017.

3. DRELICH, J., MARMUR, A. Physics and Applications of Superhydrophobic and Superhydrophilic Surfaces and Coating. **Surface Inovations**. Vol. 2, 4, pp. 211-227, 2013

4. FENG, L., ZHANG, H., WANG, Z., *et al.* "Superhydrophobic Aluminum Alloy Surface: Fabrication, Structure, and Corrosion Resistance". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Vol. 441, pp. 319-325, 2014.

5. WANG, S., LIU, K., YAO, X, *et al.* "Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications". **Chemical Reviews**. Vol. 115, 16, pp. 8230-8293, 2015.

6. WOLF, M.P., SALIEB-BEUGELAAR, G.B., HUNZIKER, P. "PDMS with Designer Functionalities—Properties, Modifications, and Applications". **Progress in Polymer Science**. Vol. 83, pp. 97-134, 2018.

7. LIN, D., ZHAO, Q., YAN, M. "Surface Modification of Polydimethylsiloxane Microfluidic Chips by Polyamidoamine Dendrimers for Amino Acid Separation". **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 133, 25, pp. 43580-43585, 2016.

8. LONG, M., PENG, S., DENG, W., *et al.* "Robust and Thermal-Healing Superhydrophobic Surfaces by Spin Coating of Polydimethylsiloxane". **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol. 508, pp. 18-27, 2017.

 KE, Q., FU, W., JIN, H., *et al.* "Fabrication of Mechanically Robust Superhydrophobic Surfaces based on Silica Micro-Nanoparticles and polydimethylsiloxane". Surface & Coatings Technology. Vol. 205, pp. 4910-4914, 2011.

10. CORTESE, B., D'AMONE, S., MANCA, M., *et al.* "Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces". Langmuir. Vol. 24, pp. 2712-2718, 2008.

11. ADAMIAN, R., ALMENDRA, E. **Físico-Química: Uma Aplicação aos Materiais**. 1 ed. Rio de Janeiro : Editora da COPPE/UFRJ, 2002.

12. CASTELLAN, G. Fundamentos da Físico-Química. 1 ed. Rio de Janeiro : LTC, 1986.

13. PARKER, R.H. An Introduction to Chemical Metarllurgy. 2 ed. Great Britain : Pergamon Press, 1978.

14. YOUNG, T. "An Essay on the Cohesion of Fluids". **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Vol. 95, 0, pp. 65-87, 1805.

15. DRELICH, J. "Static Contact Angles for Liquids at Heterogeneous Rigid Solid Surfaces". **Polish Journal of Chemistry**. Vol. 71, 5, pp. 525-549, 1997.

16. WENZEL, R. "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water". **Industrial and Engineering Chemistry**. Vol. 28, pp. 988-994, 1936.

17. NEUMANN, A.W., GOOD, R.J. "Techniques of Measuring Contact Angles". In: R.J., Stromberg, R.R. Good (eds). **Surface and Colloid Science**. 2 ed., chapter 1. New York : Plenum Press, 1979.

18. ZHANG, W., WAHLGREN, M., SIVIK, B. "Membrane Characterization by the Contact Angle Technique: II. Characterization of UF-Membranes and Comparison Between the Captive Bubble and Sessile Drop as Methods to Obtain Water Contact Angles". **Desalination**. Vol. 72, 3, pp. 263-273, 1989.

19. BLOSSEY, R. "Self-Cleaning Surfaces-Virtual Realities". **Nature Materials**. Vol. 2, pp. 301-306, 2003.

20. FENG, L., LI, S., LI, Y., *et al.* "Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial". Advanced Materials. Vol. 14, 24, pp. 1857-1860, 2002.

21. FURSTNER, R., BARTHLOTT, W., NEINHUIS, C., *et al.* "Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces". Langmuir. Vol. 21, 3, pp. 956-961, 2005.

22. GAO, X.F., JIANG, L. "Water-Repellent Legs of Water Striders". Nature. Vol. 432, pp. 36-36, 2004.

23. LEE, W., JIN, M.K., YOO, W.C., *et al.* "Nanostructuring of a Polymeric Substrate with Well-Defined Nanometer-Scale Topography and Tailored Surface Wettability". **Langmuir**. Vol. 20, 18, pp. 7665-7669, 2004.

24. ZHANG, Y., XIA, H., KIM, E., *et al.* "Recent Developments in Superhydrophobic Surfaces with Unique Structural and Functional Properties". **Soft Matter**. Vol. 8, 44, pp. 11217-11231, 2012.

25. FEENG, L., LI, S., LI, H., *et al.* "Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers". **Angewandte Chemie International Edition**. Vol. 41, 7, pp. 1221-1223, 2002.

26. CAO, M., SONG, X., ZHAI, J., *et al.* "Fabrication of Highly Antireflective Silicon Surfaces with Superhydrophobicity". **The Journal of Physical Chemistry**. Vol. 110, 26, pp. 13072-13075, 2006.

27. TADANAGA, K., KATATA, N., MINAMI, T. "Super-Water-Repellent Al2O3 Coating Films with High Transparency". **Journal of the American Ceramic Society**. Vol. 80, 4, pp. 1040-1042, 2005.

28. CHEN, W., FADEEV, A.Y., HSIEH, M.C., *et al.* "Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples". Langmuir. Vol. 15, 10, pp. 3395-3399, 1999.

29. SHIU, J.Y., KUO, C.W., CHEN, P., *et al.* "Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography". **Chemistry of Materials**. Vol. 16, 4, pp. 561-564, 2004.

30. ÖNER, D., MCCARTHY, T.J. "Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability". Langmuir. Vol. 16, 20, pp. 7777-7782, 2000.

31. VERPLANCK, N., COFFINIER, Y., THOMY, V., *et al.* "Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces". **Nanoscale Research Letters**. Vol. 2, pp. 577-596, 2007.

32. BHAGAT, S.D., KIM, Y.H., AHN, Y.S. "Room Temperature Synthesis of Water Repellent Silica Coatings". **Applied Surface Science**. Vol. 253, 4, pp. 2217-2221, 2006.

33. KOCIJAN, A., CONRADI, M., MANDRINO, D. *et al.* "Comparison and Characterization of Biocompatible Polymer Coatings on AISI 316L Stainless Steel". **Journal of Coating Technology and Research**. Vol. 12, 6, pp. 1123-1131, 2015.

34. DAVIS J.R. ASM Specialty Handbook: Stainless Steels. 1 ed. ASM International, 1994.

35. SCRIVEN, L.E. "Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating". **Materials Research Society, Symposium Proceedings**. Vol. 3, 121, pp. 717-729, 1988.

36. BORNSIDE, D.E., MACOSKO, C.W., SCRIVEN, L.E. "Modeling of Spin Coating". Journal of Imaging Technology. Vol. 13, 4, pp. 122-130, 1987.

37. TYONA, M.D. "A Theoritical Study on Spin Coating Technique". Advances in Materials Research. 2013, Vol. II, 4, pp. 195-208.

38. BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 1 ed. Boston, Academic Press, 1990.

39. MEYERHOFER, D. "Characteristics of Resist Films Produced by Spinning". Journal of Applied Physics. Vol. 49, 7, pp. 3993-3997, 1978.

40. MANNHEIMER, WALTER A. **Microscopia dos Materiais. Rio de Janeiro.** 1 ed., E-papers Serviços Editoriais, 2002.

41. GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D., JOY, D. *et al.* Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis Vol 3. 1 ed., New York : Kluwer Academic/ Plenun Publishers, 2003.