

Modelos Matemáticos Aplicados à Molhabilidade de Superfície Sólida **Mathematical Models Applied to Solid Surface Wettability**

Isamara Jesus Costa^{1,2*}, Sandra Cristina Ramos^{1}**

¹Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Departamento de Ciências e Tecnológicas - DCET, 45083-900, Vitória da Conquista-Bahia, Brasil

Resumo

Este trabalho traz estudos relacionados à Física e Química de superfície com abrangência desde seus aspectos teóricos aos experimentais. O propósito é analisar os efeitos da modificação da energia de superfície dos Nanotubos de Carbonos (NTCs), dada a funcionalização de sua superfície quanto à molhabilidade e análise do ângulo de contato (AC). Para tal utilizou-se dois modelos matemáticos que caracterizam estas superfícies quando submetidas a diferentes processos de modificação superficial – Modelo de Cassie-Baxter e Modelo de Wenzel. Notou-se que do ponto de vista macroscópico, a molhabilidade está ligada ao comportamento do AC, que depende do comportamento superhidrofílico e superhidrofóbico. A superhidrofobicidade é devido à rugosidade da superfície, enquanto que a superhidrofilicidade está para uma modificação na sua energia superficial. Através desses efeitos de molhabilidade é possível avaliar algumas características para as aplicações como as células de combustível e dispositivos microfluidicos.

Palavras-chave: Ângulo de contato; energia de superfície; molhabilidade; nanotubos de carbono.

Abstract

In this work we have made a study about the Physics and Chemistry Surface, where can performed from their theoretical to experimental aspects. The purpose of this work is to analyze the effects of the surface modification of carbon nanotubes (NTCs), given their desire surface functionalization. It can be studied by its wettability behavior and contact angle (AC) analysis. The two mathematical models were used to obtain the entire characterization of this surfaces – Cassie-Baxter and Wenzel models. The application of these models are important in order to analyze the experimental data. It was noted that from the macroscopic point of view the wettability is linked to the behavior of the CA. NTCs as-grown showed superhydrophobicity behavior, with a huge AC. Surface attack with oxygen plasma has transformed it into superhydrophilic, with a significant change from AC. Superhydrophobicity is due to surface roughness, while superhydrophilicity is due to a change in its energy. Through these effects of superhydrophobicity and superhydrophilicity of the nanotubes it was possible to evaluate some characteristics for applications such as fuel cells and microfluidics devices.

Keywords: Contact angle; surface energy; wettability; carbon nanotubes.

Introdução

Uma gota de água pode apresentar um formato para cada tipo de superfície. Esta capacidade de diferente “acomodação” depende da interação entre a gota de água e a superfície do material em que a gota foi depositada, isso é o que chamamos de molhabilidade.

A partir de um ponto de vista microscópico, a molhabilidade é caracterizada experimentalmente por um parâmetro chamado de ângulo de contato (AC), que é a medida do quanto a água pode ou não espalhar-se sobre a superfície. O valor do ângulo de contato pode ser obtido através da medida da ação de forças ou de energia que agem sobre a linha de contato interfacial denominada linha trifásica, como pode ser visto na Figura 1.

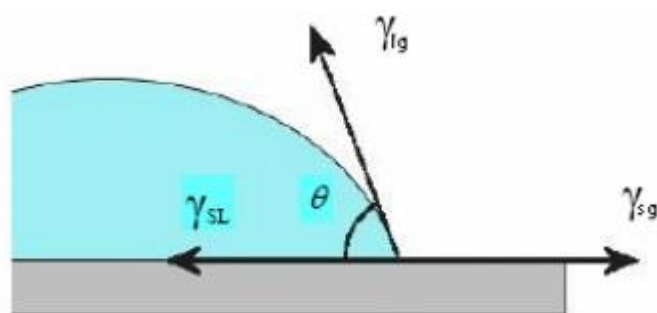


Figura 1: Diagrama de forças atuantes e com a linha de contato trifásica de uma gota em um sólido.
Fonte: [9]

No que diz respeito à molhabilidade interfacial da superfície sólida com o líquido, classificamos as superfícies como hidrofóbicas, quando o ângulo de contato é maior que 90° e hidrofílicas quando o ângulo de contato for menor que 90° .

Na natureza podemos verificar inúmeros exemplos utilizados como parâmetros para a produção de materiais. Como exemplo de estruturas que possui características superhidrofóbica temos a nelumbo nucifera (lótus), que pode ser vista na Figura 2, estas repelem água. A superfície desse material é muito áspera devido às chamadas células de epiderme papilosa, que formam a microaspereza. Além da rugosidade, a superfície das papilas apresentam também aspereza em microescala formando um composto tridimensional a base de ceras, que são hidrocarbonetos de cadeia longa e hidrofóbicas.

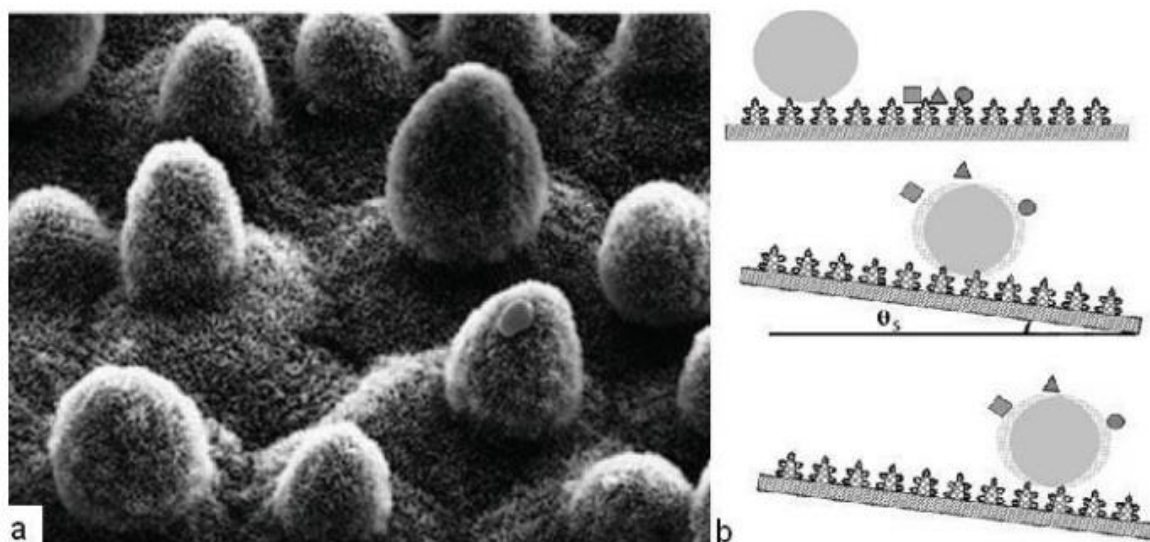


Figura 2: a) micrônódulos presentes nas superfícies *Nelumbo Nucifera*; b) ilustração de mecanismo dos micrônódulos nas folhas auto-limpantes. Fonte: [2]

A superhidrofobicidade surge da combinação de baixa energia de superfície com a estrutura de micro e nano estruturas hierarquicamente organizadas na superfície. Fonte: [2].

Uma outra característica da molhabilidade é a energia de superfície, esta pode ser facilmente compreendida usando um líquido como exemplo. Os átomos e as moléculas do líquido movem-se livremente buscando ocupar a posição de menor energia potencial. Dessa forma, temos que as forças atrativas e repulsivas permanecem em equilíbrio. As partículas nas superfícies de um material, entretanto, experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido [2], como pode ser visto na Figura 3. Tal comportamento faz com que a superfície e a interface líquido-vapor fiquem sob uma tensão superficial do líquido.

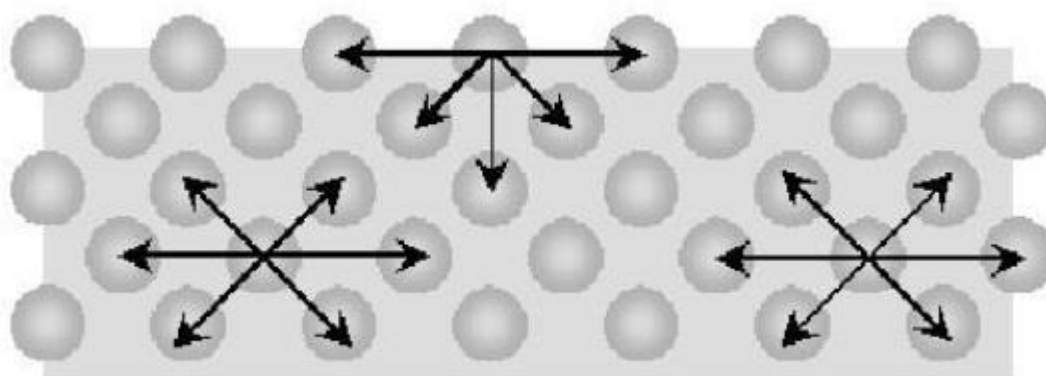


Figura 3: Comportamento da energia de superfície em um líquido. Fonte: [2]

Do ponto de vista termodinâmico, o efeito do desequilíbrio de forças relaciona-se com regiões em que as superfícies estejam em elevado nível energético se comparado ao volume total [2]. Assim, o conceito de tensão superficial pode ser interpretado com o trabalho necessário para aumentar a área superficial.

Para este trabalho avaliou-se a aplicações das equações de Young-Dupé, Wenzel, Cassie-Baxter e Owens-Wendet. Para tal foi necessário efetuar a dedução das equações, para que fosse possível entender os princípios teóricos presentes em cada uma delas.

Observa-se que nas equações de Wenzel [11], Cassie-Baxter [3] e Owens-Wendet [7] utilizam-se a equação de Young-Dupé para obtenção das respectivas equações. Portanto, faz-se aqui primeiramente a dedução da equação de Young-Dupé.

A energia livre de Gibbs pode ser definida como um potencial que expressa a quantidade de energia capaz de realizar trabalho em um sistema. Como não é possível medir a energia em termos absolutos, mediremos as variações de energia que ocorrem em dado processo [8]. Quando um sistema se desenvolve de um estado bem definido para outro estado, a energia livre de Gibbs ΔG é igual ao trabalho trocado entre o sistema e a vizinhança.

A superfície de um sistema apresenta uma energia livre, esta energia é capaz de prever o sentido em que uma reação irá ocorrer de forma espontânea ou irá ocorrer no sentido energeticamente favorável. A energia superficial γ é definida como um aumento da energia livre no sistema ΔG é por unidade de nova área superficial criada dA , ou seja, o trabalho é reversível dW_r requerido para aumentar a superfície por unidade de área, e pode ser descrita pela seguinte equação [5]:

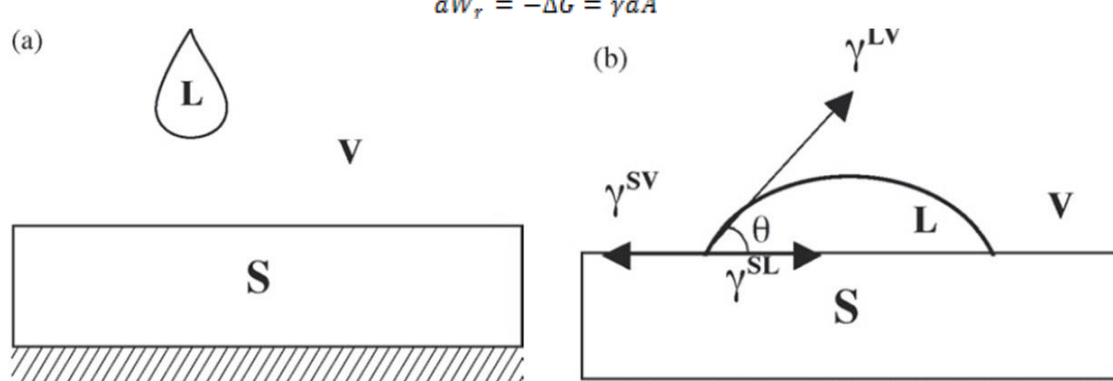
$$dW_r = -\Delta G = \gamma dA \quad (1)$$


Figura 4: Efeito da estrutura e dimensões da região do produto de reação nas medidas do ângulo de contato. L= líquido, PR= produto da reação. Fonte: [9]

Integrando a equação [1] em dA de 0 a A temos:

$$G = \int_0^A \gamma dA \quad (2)$$

na superfície do líquido da Figura 4(a) temos a interface líquido vapor:

$$G = \int_0^A \gamma_{lv} dA_{lv} \quad (3)$$

para a superfície do sólido temos a interface sólido-vapor:

$$G = \int_0^A \gamma_{sv} dA_{sv} \quad (4)$$

logo antes do contato entre a gota e a superfície, a energia livre total dos dois sistemas é dada por:

$$G = \int_0^A \gamma_{lv} dA_{lv} + \int_0^A \gamma_{sv} dA_{sv} \quad (5)$$

$$G_A = \gamma_{lv}A_{lv} + \gamma_{sv}A_{sv} \quad (6)$$

Para a Figura 4 (b) depois do contato entre a gota e a superfície surge uma nova interface a sólido-líquido γ_{sl} . Dessa forma o sistema possuirá uma nova energia livre de Gibbs por unidade de área. Sendo assim temos:

$$G = \int_0^A \gamma_{lv} dA_{lv} + \int_0^A \gamma_{sv} dA_{sv} + \int_0^A \gamma_{sl} dA_{sl} \quad (7)$$

$$G_B = \gamma_{lv}A_{lv} + \gamma_{sv}A_{sv} + \gamma_{sl}A_{sl}. \quad (8)$$

Dessa forma teremos que G_A e G_B são as energias livres de Gibbs antes e depois da molhabilidade respectivamente. É importante salientar que estamos analisando as interações a partir do eixo X, que é onde estão presentes as principais interações do sistema.

Considerando que depois da molhabilidade a área da interface sólido líquido será total, logo $A_{sl}=1$ dessa forma G_B será dado por:

$$G_B = \gamma_{lv}A_{lv} + \gamma_{sv}A_{sv} + 1\gamma_{sl} \quad (9)$$

subtraindo $A_{sl}=1$ das áreas A_{lv} e A_{sv} temos que:

$$G_B = \gamma_{lv}(A_{lv} - 1) + \gamma_{sv}(A_{sv} - 1) + \gamma_{sl} \quad (10)$$

Ao subtrairmos A_{sl} de A_{lv} e A_{sv} estamos retirando a parte que se relaciona com A_{sl} .

Temos então que ΔG será a energia final menos a energia inicial:

$$\Delta G = G_B - G_A \quad (11)$$

teremos então:

$$\Delta G = \gamma_{lv}(A_{lv} - 1) + \gamma_{sv}(A_{sv} - 1) + \gamma_{sl} - \gamma_{lv}A_{lv} - \gamma_{sv}A_{sv} \quad (12)$$

reorganizando os termos, obtém-se:

$$\Delta G = \gamma_{lv}(A_{lv} - 1 - A_{lv}) + \gamma_{sv}(A_{sv} - 1 - A_{sv}) + \gamma_{sl} \quad (13)$$

$$\Delta G = -\gamma_{lv} - \gamma_{sv} + \gamma_{sl} \quad (14)$$

As grandezas γ_{sl} e γ_{sv} são difíceis de serem calculadas individualmente, mas da Figura (b) podemos relacionar γ_{sl} com γ_{lv} e o seu ângulo em relação ao eixo x. Dessa forma teremos:

$$\tan \theta = \gamma_{lv} = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \quad (15)$$

Na correspondente Y temos:

$$\sin \theta = 0 \quad (16)$$

Dessa forma podemos fazer:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta, \quad (17)$$

No eixo X temos $\gamma_{sl} - \gamma_{sv} = 0$ logo temos que:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sl} - \gamma_{sv} \quad (18)$$

A relação 18 é conhecida como relação de Young.

O trabalho de adesão definido por W_A , este é um parâmetro que está relacionado com a capacidade de interação entre as superfícies em contato. Consideremos uma interface entre dois materiais que estabelecem ligações químicas, assim o trabalho de adesão pode ser interpretado como o trabalho necessário para romper as ligações interfaciais e criar duas superfícies sem deformação plástica [5].

Considerando $\gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta = W_A^{sl}$ temos:

$$W_A^{sl} = \frac{\partial G}{\partial A_{sl}} \quad (19)$$

Logo teremos as seguintes situações:

- 1) Se $W_A^{sl} > 0$ logo $\frac{\partial G}{\partial A_{sl}} < 0$, o que implica em $G < 0$ e $A_{sl} > 0$, logo a área de contato será grande;
- 2) Se $W_A^{sl} = 0$ a configuração será estável, ou seja, sem variação da área da interface sólido-Líquido;
- 3) Se $W_A^{sl} < 0$ logo $\frac{\partial G}{\partial A_{sl}} > 0$, o que implica em $G > 0$ e $A_{sl} < 0$, ou seja a energia livre de Gibbs (G) cresce e a área da interface sólido-líquido (A_{sl}) diminui.

O termo $\gamma_{sl} - \gamma_{sv}$ representa a força motora da molhabilidade, para $\gamma \cos \theta > 0$ o sistema molha [5].

Substituindo a equação 18 em 14 obteremos:

$$-\Delta G = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta), \quad (20)$$

Assim temos que a equação acima é a Equação de Young-Dupé.

Modelos Matemáticos para Sistemas Superhidrofóbicos

O entendimento da molhabilidade de superfícies sólidas se faz primeiramente pela análise de alguns modelos matemáticos que são aplicados ao objeto de estudo, como para os sistemas superhidrofóbicos. O diferencial deste trabalho que estes modelos foram analisados a priori antes de efetuar aplicações concernentes a exemplificações. Para superfícies superhidrofóbicas utilizamos dois modelos diferentes para o cálculo do ângulo de contato aparente da gota com a superfície, sendo eles Cassie-Baxter e Wenzel.

O estado superhidrofóbico em superfícies sólidas existe quando a medida do ângulo de contato estático é maior que 150° [2], [9]. Temos cinco estados possíveis de molhabilidade de característica superhidrofóbica, sendo elas (a) estado de Wenzel, (b) estado de Cassie-Baxter, (c) estado de "lotus", (d) estado de transição entre Wenzel e Cassie-Baxter e (e) estado "Gecko" [9].

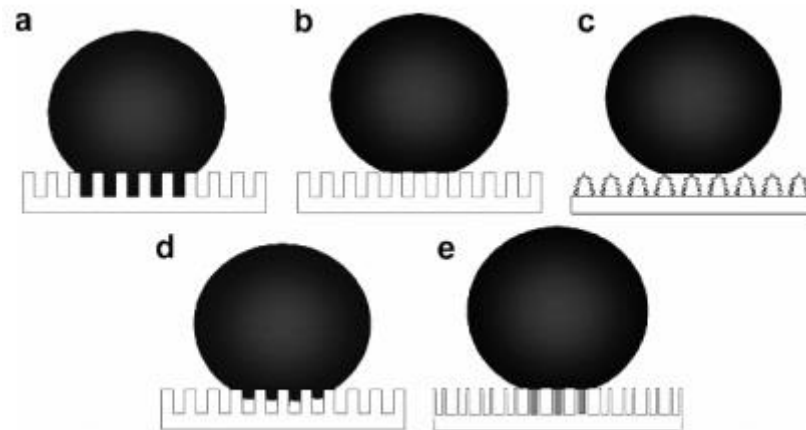


Figura 5: Os cinco estados de superhidrofobicidade. Fonte: [9].

Considerando uma superfície rugosa, predomina-se dois estados, o estado de Wenzel na qual a gota de água fica presa a superfície por um contato molhado, e o estado de Cassie-Baxter na qual a gota de água adota um estado não molhado de modo que a gota pode rolar sobre a superfície devido ao trabalho de adesão ser menor que zero ($W_A < 0$).

Modelo de Wenzel

A superfície real e a superfície geométrica são idênticas, mas na superfície de qualquer sólido real a superfície real será maior que a superfície geométrica devido a rugosidade da superfície. Esta razão de superfície será aqui denominada "fator de rugosidade", designada por [10]:

$$r = \frac{S_{real}}{S_{geométrica}} \quad (21)$$

Na Figura 6 mostra-se um diagrama da relação de equilíbrio entre a tensão superficial γ_{lv} do líquido, o ângulo de contato aparente θ , e a tensão de adesão A , que estão relacionado na equação abaixo [10], [9]:

$$A = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (22)$$

$$A = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (23)$$

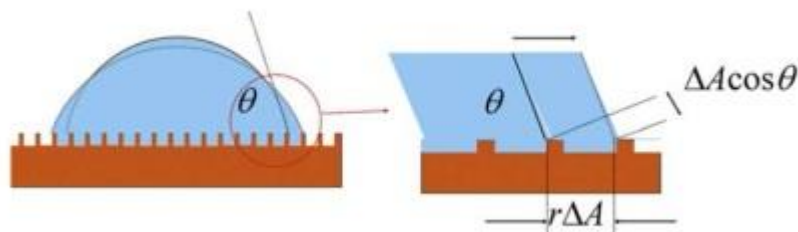


Figura 6: Ângulo de contato sobre uma superfície rugosa para a superfície do tipo Wenzel . Fonte: \cite{ramos2011dispositivos}

Na Figura 6 mostra-se um diagrama da relação de equilíbrio entre a tensão superficial γ_{lv} do líquido, o ângulo de contato aparente θ , e a tensão de adesão A que estão relacionado na equação abaixo [10], [9]:

$$A = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (22)$$

$$A = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (23)$$

A equação 22 pode ser aplicada somente para superfície perfeitamente lisa. Para um sólido real, o cosseno do ângulo de contato de equilíbrio, multiplicado pela tensão superficial do líquido medido, não é a tensão de aderência (A), mas sim o produto $r.A$, que será escrito como [10]:

$$r.A = r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) = r\gamma_{lv} \cos \theta \quad (24)$$

$$\cos \theta^w = \frac{r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad (25)$$

Da relação de Young temos:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (26)$$

Assim obtemos uma relação entre o θ e o θ^w , que é o ângulo de contato aparente obtido por Wenzel. Comparando a equação 24 com a equação 26 tem-se a equação de Wenzel:

$$\cos \theta^w = r \cos \theta, \quad (27)$$

no qual θ^w é o ângulo de contato aparente.

Modelo de Cassie-Baxter

Uma configuração possível para o modelo de Cassie-Baxter é o da água suspensa sobre as asperezas da superfície como vemos na Figura 7. Neste o ângulo de contato aparente é dado pelas diferentes espécies que compõem a superfície [9].

A água fica em contato somente com a parte lisa da superfície formando uma bolsa de ar abaixo da gota, isso causa uma diferença de curvatura da gota devido ao peso da gota e a pressão exercida pela bolsa de ar.

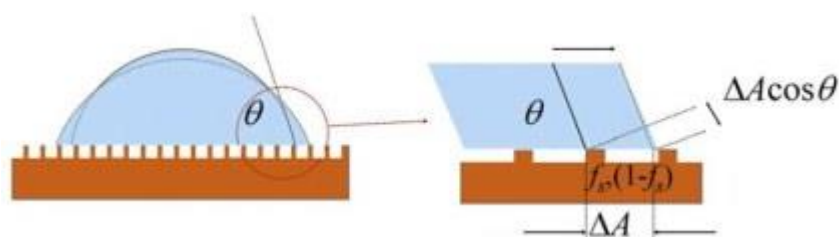


Figura 7: Ângulo de contato sobre uma superfície na configuração de Cassie-Baxter. Fonte: [9].

Seja f_1 a área total da interface sólido-vapor e f_2 a área total da interface líquido-vapor em um plano de área geométrica de unidade paralela à superfície rugosa.

Quando a água se espalha pela unidade de área, uma interface sólido-vapor de área f_1 é destruída e uma energia $f_1 \gamma_{sv}$ é ganha, na qual $f_1 \gamma_{sv}$ é a energia da interface sólido-vapor. A energia $f_1 \gamma_{sl}$ é gasta na formação da interface sólido-líquido sobre a mesma área, na qual γ_{sl} é a energia da interface sólido-líquido. A energia $f_2 \gamma_{lv}$ é também gasta na formação da superfície líquido-vapor. A energia líquida, E, gasta na formação de uma área geométrica unitária da interface é dada por [3]:

$$E = f_1 (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + f_2 \gamma_{lv} , \quad (28)$$

da equação de Young temos:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (29)$$

A equação 28 torna-se:

$$E = f_1 \gamma_{lv} \cos \theta + f_2 \gamma_{lv} \quad (30)$$

$$E = \gamma_{lv} (f_2 - f_1 \cos \theta). \quad (31)$$

A equação 29 pode ser escrita com:

$$\cos \theta = -\frac{E}{\gamma_{lv}} \quad (32)$$

Sendo $(\gamma_{sl} - \gamma_{sv})$ a energia, E, necessária para formar a área unitária da interface sólido-líquido. Um ângulo de contato aparente, θ^w , pode ser definido para uma superfície porosa como uma analogia de [32],

$$\cos \theta^w = -(f_2 - f_1 \cos \theta) \quad (33)$$

$$\cos \theta^w = f_1 \cos \theta - f_2 \quad (34)$$

Quando a superfície é rugosa mas não porosa, f_2 é zero, temos então que a equação 34 torna-se a equação de Wenzel para um ângulo de contato aparente de uma superfície com fator de rugosidade f_1 [3].

Para verificarmos o efeito da superhidrofobicidade em superfícies sólidas utilizamos dados experimentais obtidos experimentalmente para superfícies de nanotubos de carbono por Ramos et al [9]. Estudamos a aplicação dos modelos matemáticos através da aplicação de quatro líquidos, di-iodometano, glicol, glicerol e água sobre a superfície de nanotubos de carbono.

O efeito da irradiação a laser também foi verificada para os líquidos estudados neste trabalho. Na Figura 8 apresenta-se os valores dos AC para água, glicol, glicerol e di-iodometano em função da intensidade do laser. Na Figura 8(a) observa-se que os nanotubos conforme crescidos possuem elevados ângulos de contatos e na Figura 8(b) para os nanotubos tratados a plasma de oxigênio observou-se uma re-estabilização do ângulo de contato a medida que aumenta-se a intensidade do laser.

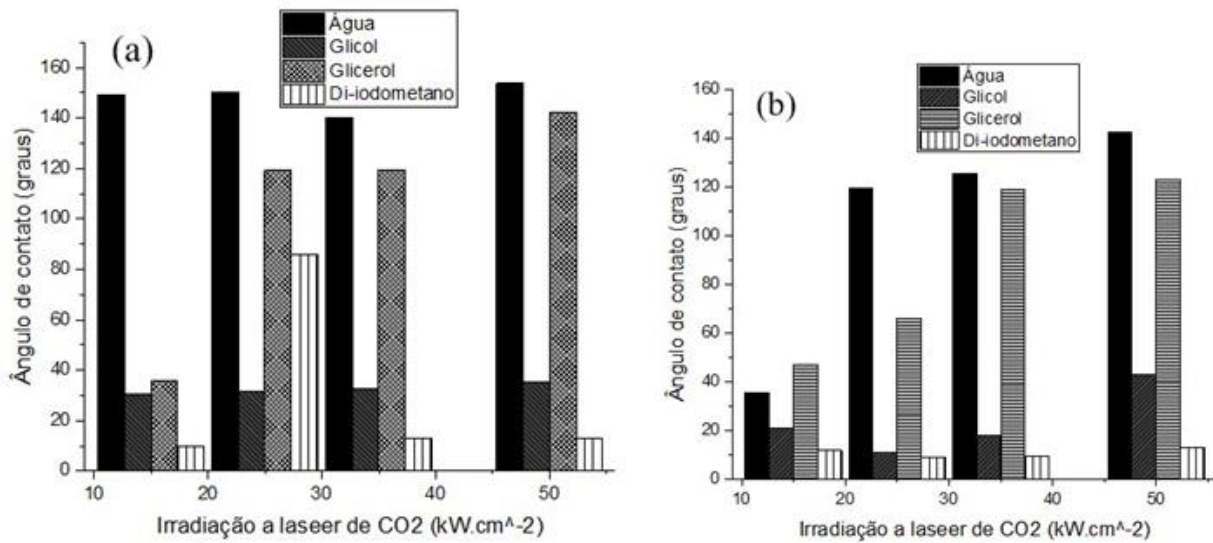


Figura 8: Relação do ângulo de contato em função da irradiação a laser para os líquidos estudados, sobre as superfícies de (a) NTCs e (b) NTC- O_2

Observa-se que ocorreu um aumento no valor do AC para todos os líquidos à medida que aumenta-se a intensidade do laser de CO_2 , ocorrendo assim uma mudança na molhabilidade da superfície, que passou para o estado hidrofóbico, podendo ser descrita pelo modelo de Cassie-Baxter.

Modelos para Sistema Superhidrofílico

Para o entendimento e o controle da molhabilidade de superfícies sólida faz-se necessário analisar os modelos aplicados tanto para as superfícies superhidrofílicas quanto superhidrofóbicas. Nesta sessão avalia-se os modelos aplicados a superfícies superhidrofílicas. A energia de superfície é uma quantidade termodinâmica que descreve o estado dos átomos em equilíbrio na superfície dos materiais. Ela reflete o estado de equilíbrio das interações intermoleculares [9].

Na natureza sabemos que um sistema sempre procura um estado de menor energia e é por esta razão que uma gota de água tende a sua forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a maior área superficial. Temos que γ_s é a energia de superfície do sólido. A base para o cálculo da energia de superfície é dada por meio da medida do ângulo de contato e pela equação de Young [9]. Considerando a gota em equilíbrio, teremos:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (35)$$

Sabendo que a adesão de um material sobre outro será melhor quando maiores forem às energias de superfícies envolvidas, o trabalho de adesão são sempre positivos. Dessa forma temos:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - W_{sl}, \quad (36)$$

na qual W_{sl} é o trabalho de adesão da interface sólido-líquido

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}, \quad (37)$$

substituindo a equação 35 em 37, obteremos:

$$w_{sl} = \gamma_{lv} (\cos \theta + 1) \quad (38)$$

Quando $\theta = 0$, teremos $\cos \theta = 1$ então

$$w_{sl} = w_a = 2\gamma_{lv} \quad (39)$$

com w_a sendo o trabalho de adesão.

A quantidade $2\gamma_{lv}$, ou seja, o dobro da tensão superficial é denominado trabalho de adesão do líquido. O líquido se espalha pela superfície sólida quando as forças de atração sólida-líquida igualam ou superam as forças de atração líquido [6]. Por outro lado, se tivermos $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$, o que implica em $w_a = 0$, não havendo assim adesão da superfície.

Fowkes [4] propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas (γ^d) e as não dispersivas também chamadas de polares (γ^p), logo:

$$\gamma_i = \gamma^d + \gamma^p \quad (40)$$

Fowkes afirmou que apenas interações dispersivas eram importantes através da interface e contribuiriam para o trabalho de adesão, como expresso pela média geométrica da energia de superfície dispersivas:

$$w_a = 2\sqrt{\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d} \quad (41)$$

No qual $\sqrt{\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d}$ é a energia superficial antes do contato.

Substituindo a equação 38 em 41 temos que:

$$\gamma_{lv}(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{(\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d)} \quad (42)$$

O método de Owens-Wendt, baseia-se na afirmação que a energia interfacial das moléculas se deve às forças dispersivas e polares, na qual as forças de interação dispersivas manifestam-se pelas interações Coulombianas entre dipolos permanentes e entre dipolos permanentes e dipolos induzidos, que ocorrem entre as moléculas existentes [9]. Dessa forma Owens e Wendt estenderam a equação de Fowkes para uma forma mais geral, na qual a energia de superfície é dada pela soma das duas componentes polares e dispersivas:

$$w_a = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} \quad (43)$$

Substituindo 38 em 42:

$$\gamma_{lv}(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d} \sqrt{\gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^p} \sqrt{\gamma_{lv}^p} \quad (44)$$

No segundo termo do segundo membro multipliquemos por:

$$\frac{\sqrt{\gamma_{lv}^p}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}} \quad (45)$$

Logo teremos:

$$\gamma_{lv}(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d}\sqrt{\gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^p}\sqrt{\gamma_{lv}^p}\left(\frac{\sqrt{\gamma_{lv}^p}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}}\right) \quad (46)$$

reorganizando os termos:

$$\gamma_{lv}(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_{lv}^d}\left(\gamma_{sv}^p\left(\frac{\sqrt{\gamma_{lv}^p}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}}\right) + \sqrt{\gamma_{sv}^d}\right) \quad (47)$$

Tem-se então na equação:

$$\frac{\gamma_{lv}(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}} = \sqrt{\gamma_{lv}^p}\left(\frac{\sqrt{\gamma_{lv}^p}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}}\right) + \sqrt{\gamma_{sv}^d} \quad (48)$$

a equação 48 é a equação de Owens e Wendt para o cálculo da energia de superfície.

Utilizou-se a equação de Owens e Wendt deduzida acima para efetuar uma relação entre a anergia de superfície e o ângulo de contato, esta relação pode ser vista na Figura 9.

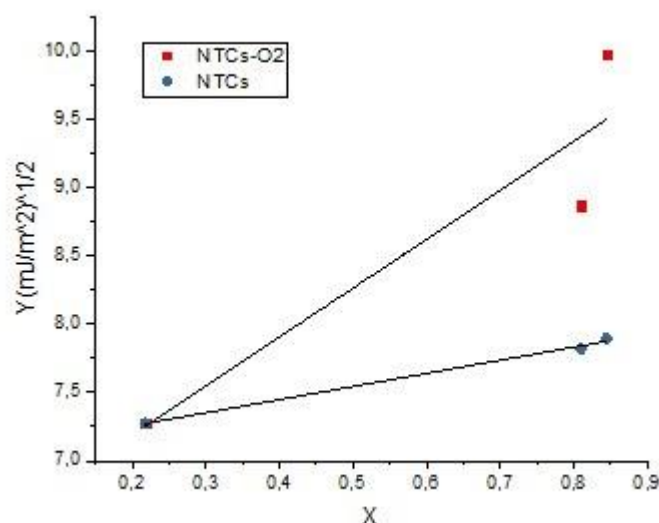


Figura9: Gráfico relacionando o método de Owens e Wendt e o ângulo de contato das amostras

A partir da equação 48 obtém-se que o eixo Y representa valores da forma $\frac{1+\cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}}$ enquanto que no

eixo X representa valores $\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$ [6]. Desse modo, podemos perceber que a componente polar será dada pela inclinação da reta, enquanto que a componente dispersiva será dada pela intersecção com o eixo

Y. Para os nanotubos de carbono conforme crescido obtemos para a componente polar um valor de $1,78 \text{ m.J.m}^{-2}$ e para a componente dispersiva obtivemos um valor de $48,85 \text{ m.J.m}^{-2}$. Ao efetuarmos o tratamento da superfície com plasma de O_2 os valores obtidos para a componente polar e dispersiva foram 40,19 e 25 m.J.m^{-2} respectivamente. Na qual pode-se verificar uma mudança muito grande na componente polar da superfície. Com estes resultados conclui-se que o ataque a plasma de oxigênio promove apenas uma modificação química da superfície.

O ângulo de contato de um NTC conforme crescido é de aproximadamente 144° , após ser adicionado o plasma de oxigênio verifica-se que o AC mudou para 0° devido a mudança da energia de superfície, principalmente em termos do aumento da componente polar presente no cálculo da energia de superfície. Aplicando o laser de CO_2 sobre as superfícies dos NTC e dos NTC- O_2 verificamos que para a água o AC varia significativamente a medida que aumenta-se a intensidade de irradiação, este comportamento pode ser verificado na Figura 10.

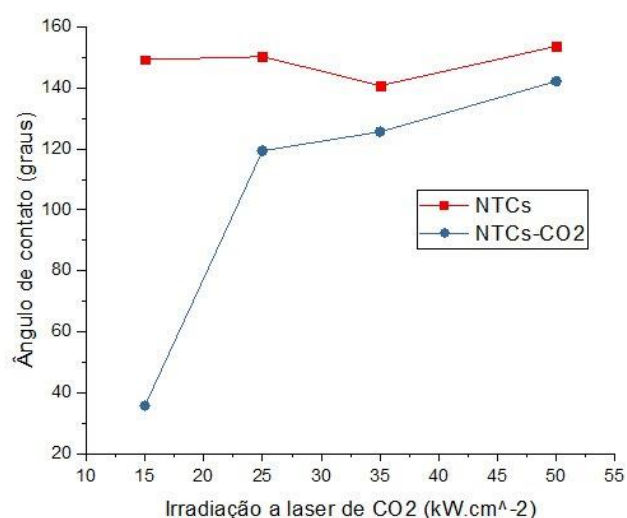


Figura10: Valor do ângulo de contato para a água em função da intensidade do laser de CO_2 para amostras de NTC e NTC- O_2 .

A partir da Figura 10 pode-se verificar que não ocorreram mudanças bruscas no valor do ângulo de contato para a superfície de NTC, no entanto para os NTC- O_2 observou-se que o ângulo de contato varia de $35,7^\circ$ para o laser de 15 kW.cm^{-2} , a $142,2^\circ$ para o laser de 50 kW.cm^{-2} , de forma que há uma restauração da superhidrofobicidade da superfície, desse modo pode-se observar que o laser de CO_2 remove gradativamente as camadas superficiais onde está presente o plasma de oxigênio, e assim, no laser de 50 kW.cm^{-2} ocorre a remoção quase total da superfície tratada a plasma.

A Figura 11 apresenta uma relação entre a energia total da superfície e suas componentes dispersivas e polares.

\pagebreak

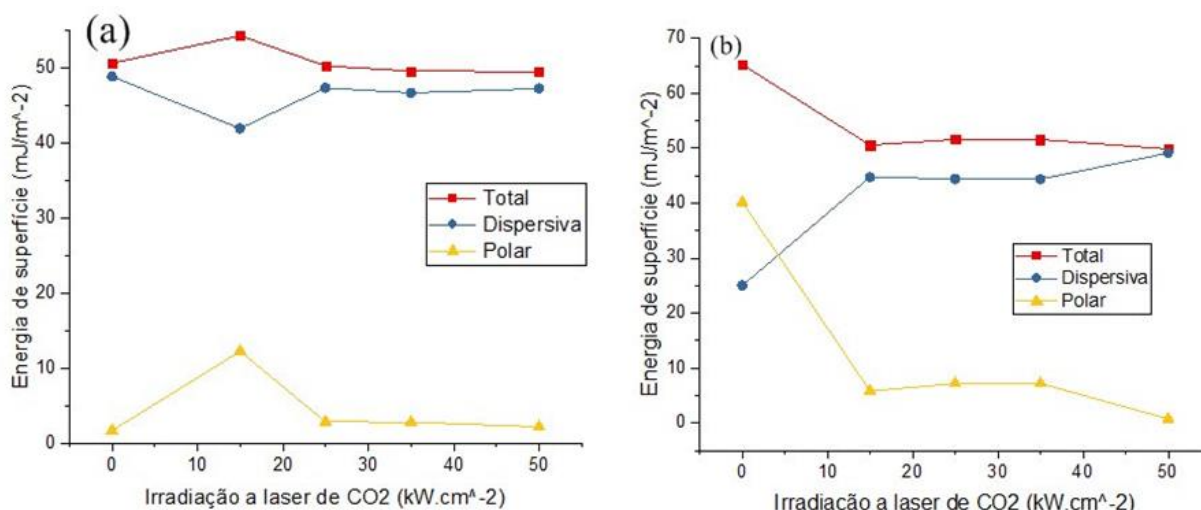


Figura 11: Correlação entre a energia total da superfície, a energia polar e a dispersivas, (a) NTC e (b) NTC- O_2 .

Nesta Figura 11 verifica-se que o valor da energia total é praticamente constante, já a energia dispersiva possui uma variação crescente enquanto que a energia polar possui um comportamento decrescente.

Enfatiza-se também que a energia de superfície dos nanotubos está relacionada com a molhabilidade da superfície, pois à medida que a energia de superfície diminui a hidrofobicidade da superfície aumenta, isso ocorre devido a diminuição da energia polar, havendo assim uma diminuição na interação intermolecular dipolo-dipolo entre a superfície e o líquido.

Considerações Finais

Este trabalho apresentou um estudo teórico e experimental sobre o controle da molhabilidade dos nanotubos de carbono utilizando o método de Owens e Wendt para o cálculo da energia de superfície. Este estudo mostrou duas características da molhabilidade, sendo elas a superhidrofobicidade e a superhidrofilicidade. Para tal estudo utilizou-se dados de amostras tratadas e funcionalizadas a plasma de oxigênio e a laser de CO_2 .

Os nanotubos conforme crescidos são superhidrofóbicos. No entanto, essa superhidrofobicidade não é estável, de modo que pode-se verificar uma transição entre os estados de molhabilidade de Cassie-Baxter para o estado de Wenzel. Esta instabilidade é devido ao alinhamento dos nanotubos, pois nas superfícies do substrato conforme crescidos, as forças de Van der Waals são fracas de modo que os nanotubos ficam desalinhados, além disso, temos a pressão exercida pelo líquido sobre a superfície.

Podemos dizer que quando funcionalizados a plasma de oxigênio, os nanotubos de carbono aproximam mais do estado de Wenzel, enquanto que os nanotubos conforme crescidos e tratados a laser de dióxido de carbono, aproximam-se do estado de Cassie e Baxter.

Este estudo mostrou-se muito promissor e com grande aplicabilidade, além de ser interdisciplinar envolvendo áreas como a da física, química e engenharia de materiais.

Referências Bibliográficas

- [1] Bharat BHUSHAN, Kerstin KOCH, and Young Chae JUNG. Fabrication and characterization of the hierarchical structure for superhydrophobicity and self-cleaning. *Ultramicroscopy*, 109(8): 1029-1034, 2009
- [2] Ezequiel BURKATER. Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbica de politetrafluoretileno. 2010.
- [3] ABD CASSIE and S BAXTER. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 40:546-551, 1944.
- [4] Frederick M FOWKES. Attractive forces at interfaces. *Industrial e Engineering Chemistry*, 56(12): 40-52, 1964.
- [5] AP LUZ, S RIBEIRO, and VC PANDOLFELLI. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. *Cerâmica*, 54(330): 174-183, 2008.
- [6] S NURIEL, L LIU, AH BARBER, and HD WAGNER. Direct measurement of multiwall nanotube surface tension. *Chemical Physics Letters*, 404(4-6): 263-266, 2005.
- [7] Daniel K OWENS and RC WENDT. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*, 13(8): 1741-1747, 1969.
- [8] Wagner de Jesus PINTO and Marcelo Castanheira da SILVA. *Bioenergética*. PhD thesis.
- [9] SC RAMOS. Controle da molhabilidade de nanotubos de carbono verticalmente alinhados. *Doutorado-INPE, São José dos Campos*, 2011.
- [10] Robert N WENZEL, Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial e Engineering Chemistry*, 28(8):988- 994, 1936.
- [11] Robert N WENZEL. Surface roughness and contact angle. *The Journal of Physical Chemistry*, 53(9):1466- 1467, 1949.