

Ezequiel Burkarter

CONSTRUÇÃO DE IMAGENS POR PADRÕES
HIDROFÓBICO/HIDROFÍLICO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós- Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner

Curitiba

2006

RESUMO

Por conta de suas muitas aplicações e da quantidade de conceitos físicos envolvidos, o fenômeno da molhabilidade tem sido alvo de muitas pesquisas. Basicamente, a molhabilidade é um parâmetro que indica o quanto um líquido pode se espalhar sobre uma superfície. Quando uma gota líquida é depositada sobre uma superfície horizontal, a molhabilidade estará ligada ao comportamento do ângulo de contato entre a linha tangente à superfície do líquido e esta superfície horizontal. Quando este ângulo de contato está acima de 90 graus, a superfície não molha, e a chamamos hidrofóbica; se o ângulo fica abaixo de 90 graus a superfície molha, caso em que é chamada de hidrofílica. Neste trabalho é feito um estudo de variações do ângulo de contato na interação da água com a superfície de um vinil auto-adesivo comercial. A superfície das amostras foi tratada com plasma de diferentes gases. Os resultados mostraram maior eficácia no uso do plasma de argônio, em cujo tratamento obteve-se um ângulo de contato de zero graus, característica chamada de superhidrofílica. A estabilidade do tratamento também é analisada com a realização de medidas de ângulo de contato ao longo de períodos subseqüentes ao tratamento, apresentando uma tendência de estabilização do ângulo de contato em 30 graus. Com o uso de uma máscara, em que estava vazada uma figura, o tratamento das amostras de vinil foi feito, de modo a modificar somente algumas partes de sua superfície, levando ao estabelecimento de regiões hidrofóbicas e hidrofílicas. A condensação de umidade nessas regiões deu origem à figura impressa na máscara. A figura formada na superfície do vinil pelo crescimento das gotas, manifesta o sucesso do tratamento por plasma na variação da molhabilidade das amostras.

ABSTRACT

The technological applications and scientific concepts employed in wetting phenomena have motivated a wealth of investigations. Wetting involves spreading of a liquid over a surface measured by a quantity called the contact angle (θ) liquid/surface. If θ is below zero degrees, we have a hydrophilic surface. If θ is near and above to ninety degrees, we have a hydrophobic surface. In this work, the change of contact angle on commercial vinyl polymer sheets has been investigated. The samples were treated by plasma immersion with different types of gases. With argon gas we obtained a zero degree contact angle, which means that immediately after treatment the polymer becomes superhydrophylic. The stability of the surface modified by the plasma was analyzed through contact angle measurements after treatment. The measurements show a clear tendency to stabilization at 30 degrees. A mask allows modifications of parts of the sample, to establish hydrophobic/hydrophilic surface structures. The formation of dew on this treated surface shows breath figures, the successful achievement of the mayor objective of this work.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são devidos ao Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner (meu orientador). Seu trabalho e paciência, manifestaram o mais amplo e elevado sentido da palavra *orientação*. Ao concluir este trabalho, lembro-me da obra de Leonardo Boff, “A águia e a Galinha”, e penso que meu orientador me ajudou a dar os primeiros vãos.

Também agradeço aos meus pais, Arthur e Valdomira, pois se atingi mais uma etapa de minha formação, foi pelo seu apoio e incentivo. Esta etapa concluída também é resultado da luta de vocês. Não poderia deixar de lembrar de meus irmãos e irmãs: o apoio de vocês foi incondicional, do início ao fim.

Agradeço aos colegas da Pós-Graduação, pelo grande companheirismo manifestado, particularmente os mais próximos (da sala B da pós), Jiusandro Kuhn, Jane Rosa, Cezar Manchein e Camila Tonezer. Como medir o tamanho da ajuda que vocês me deram no processo de editoração? O que dizer da amizade e do ótimo “clima” de convivência?

Manifesto um agradecimento especial ao Armando Heilmann, Fabiano Thomazi, André Carlos Lehum e Gustavo Baldissera, grandes amigos desde a graduação. O companheirismo de vocês foi especialmente importante.

Agradeço ao Prof. Dr. Nilson Cruz e à Prof. Dra. Elidiane Rangel, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Unidade Diferenciada da UNESP, em Sorocaba. A disposição e orientação de vocês foi substancial. Os trabalhos realizados no laboratório de plasmas foram marcantes, tanto pelo sucesso dos resultados, quanto pelo aprendizado.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Jorge Klein, do Laboratório de Superfícies e Interfaces da UFPR, tanto pelo trabalho no XPS, quanto pelas orientações no tratamento de dados e editoração.

Não posso deixar de agradecer aos Professores Dr. Paulo Cezar Camargo e Dra. Lucimara Stolz Roman, ambos da UFPR pelas orientações durante a pré-defesa. Aos Professores Dr. Mario Bica de Moraes, da UNICAMP, e Dr. Carlos Eugênio Foerster, da UEPG, pelas orientações na defesa da dissertação. As orientações dadas por estes professores, na pré-defesa e na defesa, representaram num aprendizado muito rico.

Agradeço, ainda, aos professores Dr. Gilberto Medeiros Kremer, Dr. José Arruda de Oliveira Freire, Dr. Dante Homero Mosca Junior e Dr. Ney Pereira Mattoso Filho pelas significativas contribuições na parte bibliográfica. Também ao Prof. Dr. Carlos de Carvalho pelo suporte na área computacional e aos professores Dr. Marcus Werner Beims e Dr. Irineu Mazzaro pelo incentivo, especialmente no início dos trabalhos.

Minha gratidão, também, aos colegas professores do Departamento de Ensino Médio da SEED/PR, pelo apoio, pela paciência e pela frutífera amizade desenvolvida no ano de 2005.

Um especial agradecimento é devido à Denise Baganha. Conhecer você foi, certamente, uma das melhores coisas que já me aconteceram.

A maior gratidão é dedicada a Deus, criador e doador da vida, criador e doador da sabedoria.

Ezequiel Burkarter

Abril, 2006

SUMÁRIO

1	Introdução	8
2	Introdução Teórica	10
2.1	Tensão Superficial	10
2.2	Equação de Young	14
2.3	Energia de Superfície	19
2.4	Natureza das Forças Envolvidas no Fenômeno da Molhabilidade	21
2.4.1	Moléculas Polares	22
2.4.2	Interação Dipolo-Dipolo	22
2.4.3	Interação Dipolo-Dipolo Induzido	24
2.4.4	Interação entre Moléculas Apolares	26
2.4.5	Potencial de Lennard-Jones	27
2.4.6	Forças de Van der Waals entre Superfícies	27
2.5	Condensação	29
2.5.1	Equilíbrio Termodinâmico e Estados Metaestáveis	31
2.5.2	Aspectos Termodinâmicos da Nucleação Homogênea	32
2.5.3	Nucleação Heterogênea em um Vapor	37
2.5.4	Condensação por Gotas - Dropwise	40
3	Algumas Aplicações de Estudos Envolvendo Molhabilidade	43
4	Processo Experimental	53
4.1	Materiais e Métodos	53
4.2	Resultados e Discussão	69
5	Conclusões	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
A	CATÁLOGO DESCRITIVO 3M SCOTCHCAL - BR3700	93

Introdução

A idéia de molhabilidade está associada à interação de um líquido com uma superfície sólida. Tal interação pode levar ao espalhamento do líquido sobre a superfície, a penetração do líquido nos poros do meio ou ainda o seu escoamento sobre essa superfície sob a forma de gotas [1]. O fenômeno da molhabilidade tem lugar em aplicações tecnológicas que passam pela indústria química, automobilística, culinária, construção civil e até na oftalmologia [2], daí o fato de seu estudo despertar bastante interesse.

Por conta das suas muitas aplicações, o contato entre um líquido e uma superfície sólida tem sido alvo de muitos estudos, que passam a receber especial destaque a partir do séc. XIX. Em 1805, Thomas Young, em um estudo com base em conceitos da termodinâmica e equilíbrio de forças, obteve uma equação que associa parâmetros relevantes no efeito de interação sólido-líquido. Esse resultado é mostrado na Equação (1.1), a chamada *Equação de Young*, que relaciona o ângulo de contato θ , entre um líquido e uma superfície sólida, através das tensões superficiais líquido-vapor (σ_{LV}), sólido-vapor (σ_{SV}) e sólido-líquido (σ_{SL}). Em 1830, Gauss introduziu o conceito de balanço de energia de superfície aplicado ao fenômeno da capilaridade [1-3]. Já em 1880, Gibbs deu importantes contribuições à termodinâmica de sistemas sólido-líquido-vapor, propiciando uma base matemática mais sólida à equação de Young [3,4], expressa na Equação (1.1).

$$\sigma_{LV} \cos \theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (1.1)$$

O ângulo de contato, θ na Equação (1.1), é definido entre a tangente da superfície do líquido e uma superfície horizontal. A Figura (1.1) ilustra o ângulo de contato, utilizado no estudo da molhabilidade da superfície [1-3,5]. Para uma superfície de molhabilidade considerável, θ fica abaixo de 90 graus, e esta superfície é chamada *hidrofílica*. Se este ângulo for zero a superfície molha completamente, como é mostrado na Figura (1.1a). Neste caso a superfície é chamada de *superhidrofílica*. Quando θ é maior que 90 graus a superfície

não molha, e é chamada de *hidrofóbica*. Se esse ângulo é, contudo, superior a 165 graus ou igual a 180 graus, como mostra a Figura (1.1c), a superfície é chamada *superhidrofóbica* [5].

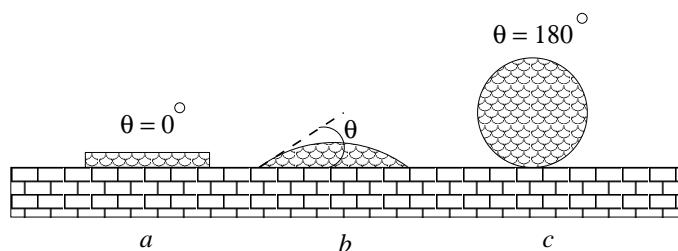


Figura 1.1: Condições de molhabilidade de uma superfície: a) superfície superhidrofílica $\theta = 0^\circ$, b) superfície com molhabilidade parcial $180^\circ > \theta > 0^\circ$ e c) superfície superhidrofóbica $\theta = 180^\circ$

Assim, no presente trabalho é proposto um estudo com vistas à implementação do controle e variação da molhabilidade da superfície de um vinil comercial, através de um processo de tratamento via plasma [6,7].

Por se tratar da superfície de um material comercial, são realizados estudos por espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) para a caracterização das amostras, tanto antes do tratamento como depois dele. Também são feitos estudos da rugosidade e da energia de superfície do vinil, com o objetivo de verificar a influência destes parâmetros na molhabilidade.

O desenvolvimento de uma máscara para o tratamento das amostras, permitiu o controle das regiões onde a superfície é modificada, estabelecendo regiões onde o caráter hidrofílico é incrementado. A idéia é que, com estabelecimento dessas regiões, o contraste entre partes hidrofóbicas e hidrofílicas leve ao aparecimento de figuras formadas pelo crescimento de gotas de água, quando da condensação da umidade na superfície do vinil fria e exposta ao ar ambiente. A obtenção dessas figuras constitui-se como objetivo principal do presente trabalho.

Introdução Teórica

Um bom ponto de partida para se compreender a molhabilidade e a relação desta com o ângulo de contato, é um estudo com base na termodinâmica. Nesse sentido, uma vez que o fenômeno está relacionado ao comportamento das tensões superficiais e da energia de superfície dos materiais envolvidos, conforme a equação de Young, (Equação (1.1)), um breve estudo dessas grandezas, relacionando-as ao ângulo de contato, é pertinente. Esse estudo aparece nas seções 2.1, 2.2 e 2.3.

Na medida em que se busca uma melhor compreensão dos processos físicos envolvidos na molhabilidade, propõe-se na seção 2.4, um estudo das forças envolvidas na interação entre moléculas. Tal estudo se deve ao fato de a equação de Young envolver o equilíbrio de forças. No presente trabalho as atenções estão voltadas para a interação entre as moléculas de um líquido e as moléculas de uma superfície sólida; e a compreensão da natureza das forças envolvidas, permitirá uma melhor interpretação física dos processos.

Neste trabalho, a variação da molhabilidade se manifestará pelo “aparecimento” de figuras quando da condensação da umidade na superfície estudada, assim a compreensão de processos de condensação é pertinente. Um estudo envolvendo aspectos termodinâmicos da condensação aparece na seção 2.5.

2.1 Tensão Superficial

O fenômeno da tensão superficial pode ser explicado com a hipótese de que a superfície externa de um líquido é formada por uma camada com espessura de algumas moléculas. Como as propriedades dessa camada diferem das da massa líquida em seu interior, é como se fossem duas fases em equilíbrio [8]. Pode-se dizer que a superfície do líquido comporta-se como uma membrana elástica, de tal maneira que quando uma molécula da superfície é ligeiramente elevada, as ligações moleculares entre ela e as moléculas vizinhas são alongadas e há uma força

restauradora que tende a recolocar a molécula deslocada de novo na superfície [8,9]. A essa força chamamos *tensão superficial*. Um exemplo desse fenômeno é mostrado na Figura (2.1), que mostra uma gota de água sob a ação da força da gravidade e presa a um fio. A gota não cai por causa do efeito da tensão superficial. Além disso, a gota tende a ser esférica, porque a tensão superficial “puxa” toda a parte superficial para dentro, minimizando sua área [9]. Do ponto de vista da termodinâmica, entretanto, a tensão superficial pode ser interpretada em termos da energia das moléculas na região da superfície. Tanto a interpretação *mecânica* (em termos de forças) quanto a interpretação *termodinâmica* (baseada na energia) se presta à compreensão dos fenômenos de interface, particularmente a tensão superficial [10].



Figura 2.1: *Gota presa a um fio sob a ação da gravidade*

A Figura (2.2), mostra o comportamento da distribuição de densidades das moléculas nas proximidades de uma interface líquido-vapor (*LV*). Nota-se que a densidade é mais baixa na região interfacial do que no restante do volume líquido [10].

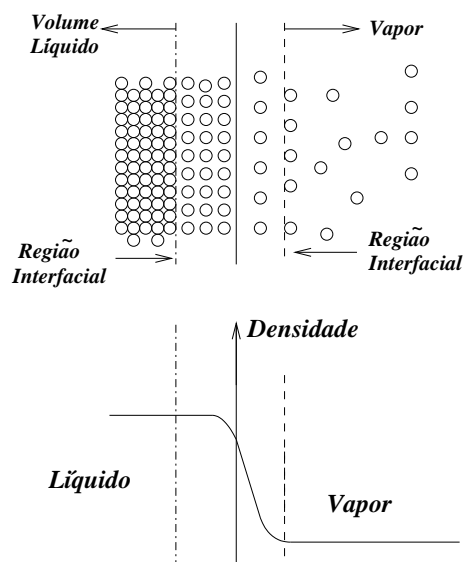


Figura 2.2: *Comportamento da densidade de moléculas ao longo da direção normal à superfície líquido-vapor. Figura adaptada de [10].*

De maneira geral, as forças de interação entre duas moléculas são caracterizadas por um potencial do tipo:

$$\phi_{lj}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Este é o *potencial de Lennard-Jones*, repulsivo para distâncias muito pequenas (da ordem das órbitas dos elétrons) na molécula, e atrativo para distâncias maiores [10]. Os parâmetros ϵ e r_0 estão ligados ao tipo de molécula, enquanto que r está ligado ao espaçamento entre as moléculas. Um ligeiro aumento no espaçamento pode acarretar num enfraquecimento substancial nas forças repulsivas, mas produziria uma pequena variação nas forças atrativas [10]. O potencial de Lennard-Jones recebe um discussão adicional na Seção 2.4.5.

A região interfacial, por outro lado, apresenta um comportamento diferente. Na direção normal à interface as forças não estão balanceadas, efeito, que combinado ao comportamento do potencial de Lennard-Jones, leva a uma *drenagem* de moléculas para o interior do volume líquido [10]. Essa combinação de efeitos faz com que a densidade de moléculas seja menor na região interfacial, conforme mostra a Figura (2.2).

Nas direções paralelas à interface, por outro lado, mesmo com o decréscimo nas forças repulsivas, produzido pelo aumento do espaçamento entre as moléculas, temos um balanceamento de forças por causa da simetria radial das forças de interação. Não há, portanto, uma tendência a que se diminuam os espaçamentos nesta direção. O comportamento das forças, ligado ao comportamento do potencial de Lennard-Jones, pode levar ao surgimento de uma rede de tensão entre moléculas em todas as direções paralelas à interface [10]. Os mecanismos dessas forças serão discutidos ainda na Seção 2.4.

Voltando ao caso da gota presa no fio, o que ocorre, não é o esticar de uma película pela ação da gravidade, mas um incremento dA de sua área [8]. O trabalho necessário para se incrementar a área de uma superfície em um elemento de área dA , é dado pela Equação (2.1)[3,8-10]. A constante de proporcionalidade σ , nessa equação, é a tensão superficial, que pode ser compreendida como uma força por unidade de comprimento da fronteira [3,8].

$$dW = -\sigma dA \tag{2.1}$$

Pela primeira lei da termodinâmica, a energia da superfície, escrita em termos da temperatura T , da entropia S , da pressão P , da área A , do volume V , do potencial químico μ , do número de moléculas N e da tensão superficial σ , é dada por [3,9,10]:

$$U = TS - PV + \sigma A + \mu N$$

Para um sistema em que a energia é dada por essa equação, a função (ou energia livre) de Gibbs será escrita como na Equação (2.2) [3,9,10].

$$G = \sigma A - PV \quad (2.2)$$

A Equação (2.2) nos leva a uma definição da tensão superficial (σ), em termos de energia, a partir do conhecimento da função de Gibbs. Esse resultado é mostrado na Equação (2.3)[1-4,9,10].

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,V,P,N} = \sigma \quad (2.3)$$

Um fator que influencia decisivamente a tensão superficial é a temperatura. Para um líquido em contato com um vapor por exemplo, esta dependência surge pelo menos nas vizinhanças do ponto crítico. Dependendo de como a temperatura crítica é alcançada, as propriedades dos dois fluidos tornam-se iguais e a tensão interfacial se anula [10]. Isto indica que a tensão superficial decresce à medida que a temperatura cresce, anulando-se à temperatura crítica.

Jasper, citado por Carey [10], aponta para um decréscimo linear da tensão superficial com a temperatura. Estudando o gráfico da tensão superficial para um intervalo de temperatura, obteve, para o caso da água [10]:

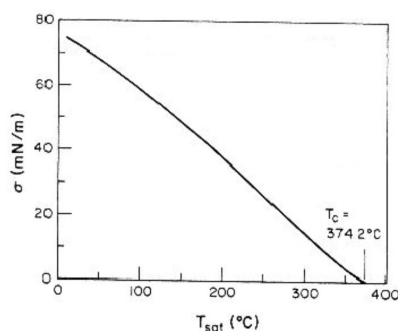


Figura 2.3: *Variação linear da tensão superficial com a temperatura de saturação da água em contato com vapor, obtida por Jasper. Figura adaptada de [10].*

$$\sigma = C_0 - C_1 T$$

onde C_0 e C_1 são constantes para a tensão superficial, que variam de material para material. No caso da água, por exemplo, C_0 vale $75,83 mN/m$ e C_1 vale $0,1477 nN/m^\circ C$.

O gráfico obtido por Jasper, para o caso da água em contato com vapor, mostrado na Figura (2.3), aponta para uma variação linear da tensão superficial com a temperatura.

Note-se que o gráfico não é uma reta, a equação precedente, é apenas uma aproximação dos resultados obtidos por Jasper. Ambos os resultados, inclusive a inspeção da Figura (2.3), confirmam a dependência da tensão superficial com a temperatura.

Em 1805, Thomas Young propôs que quando um líquido entra em contato com uma superfície sólida, a linha de contato segue um ângulo diedral θ , o que chamamos de ângulo de contato, Figura (1.1). Segundo os trabalhos de Young, esse ângulo obedece a uma relação de equilíbrio de forças, que se manifestam através das tensões superficiais. Faz-se necessária, uma relação entre as tensões superficiais e o ângulo de contato. Tal relação foi obtida pelo próprio Thomas Young, em 1805, resultado que aparece na Equação (2.4), que é conhecida como *equação de Young* [1,2,3]. A Equação (2.4) relaciona a tensão superficial nas interfaces líquido-vapor (LV), sólido-vapor (SV) e sólido-líquido (SL), através do ângulo de contato.

$$\sigma_{LV}\cos\theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (2.4)$$

A Equação (2.4) será discutida mais cuidadosamente na próxima seção.

2.2 Equação de Young

Os trabalhos de Willard Gibbs [3,4,10], em 1880, mostraram que a tensão superficial resulta de uma energia livre que pode ser associada aos átomos da superfície. A forma da superfície líquida é governada por uma condição de mínima energia. Assim, a equação de Young (Equação (2.4)), pode ser deduzida a partir desta condição [3,4,10]. A análise de Gibbs é válida para qualquer geometria e inclui a ação da gravidade. Entretanto, como seu objetivo não era estritamente a obtenção da equação de Young [3], é conveniente utilizar os argumentos do próprio Young, segundo o qual, a Equação (2.4) revela um equilíbrio de três forças: uma na direção da superfície do fluido σ_{LV} , uma segunda força na superfície comum ao sólido e ao fluido σ_{SL} e uma terceira força sobre a superfície do sólido σ_{SV} [3,10].

Neste texto a derivação da equação de Young será feita com base no balanço de energia do pequeno volume compreendido pela pequena linha de contato entre sólido e líquido. O sistema é esquematizado na Figura (2.4). Consideraremos o comprimento l do elemento de volume, na direção ortogonal ao papel, como sendo bastante pequeno, assim como a altura h , no elemento do fluido. Na interface das fases sólida e líquida, atua uma pressão hidrostática. Por se tratar de um processo reversível, não aparecerão forças de viscosidade. A força F_{LV} , ao redor da superfície líquido-vapor, é tangencial à superfície [3], além disso, essa força é proporcional a σ_{LV} . Tal raciocínio pode ser usado para identificar as forças nas superfícies sólido-vapor, F_{SV} , e sólido-líquido, F_{SL} [3], g é a aceleração da gravidade.

Se a linha de contato sofre um deslocamento Δx_1 , como é mostrado na Figura (2.5),

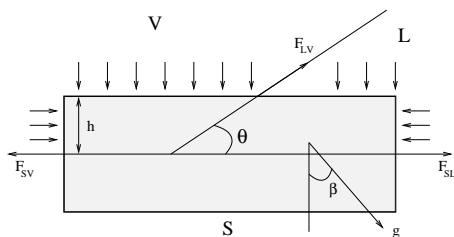


Figura 2.4: Definição do elemento de volume associado a descrição do balanço de energia num sistema Sólido-Líquido-Vapor. Figura extraída de [3].

uma fração de líquido sofre uma deformação Δs na interface LV . Análises microscópicas têm mostrado [3,10] que, para sistemas sólido-líquido não-molháveis, é possível realizar um razoável deslocamento da coluna, como o que é ilustrado na Figura (2.5).

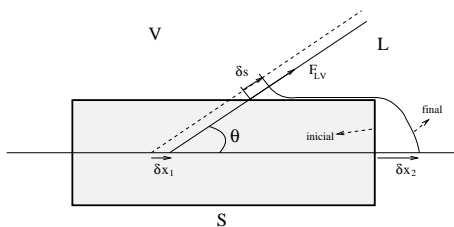


Figura 2.5: Deslocamento da linha de contato - deformação do elemento de volume de um fluido. Figura extraída de [3].

Depois do deslocamento da linha de contato, a energia interna do elemento de volume V sofrerá uma variação, e, de acordo com a primeira lei da termodinâmica essa variação está relacionada ao calor cedido, ΔQ , e ao trabalho realizado pelas forças que atuam na fronteira, ΔW . Como o processo é reversível e se dá a temperatura constante, podemos escrever a função de Gibbs para este sistema, utilizando a primeira lei da termodinâmica ($\delta U = \delta W - \delta Q$), através da Equação (2.5) [11].

$$\delta G = \delta W + P\delta V + V\delta P \quad (2.5)$$

As funções termodinâmicas da Equação (2.5) referem-se à fase líquida, pois as variações de energia da fase de vapor são negligenciadas e a fronteira sólida não se move.

Podemos escrever a função de Gibbs do sistema em termos de três componentes pela Equação (2.6). Sendo uma associada ao próprio líquido (L), outra associada à interface (σ) e ainda uma associada à *energia livre gravitacional* (g). Essas componentes são definidas pelas e Equações (2.7a, 2.7b, 2.7c).

$$\delta G = \delta G_L + \delta G_\sigma + \delta G_g \quad (2.6)$$

$$\delta G_L = V\delta P \quad (2.7a)$$

$$\delta G_\sigma = l\sigma_{LV}\delta s + l(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})\delta x_1 + l\delta x_2\sigma_{SL} \quad (2.7b)$$

$$\delta G_g = \frac{1}{2}\rho gh^2l(\delta x_1 - \delta x_2)\cos\beta \quad (2.7c)$$

Na Equação (2.7c), ρ é a densidade do líquido, os demais parâmetros aparecem nas figuras (2.4, 2.5).

O trabalho feito pelas forças externas nas fronteiras, é dado pela Equação (2.8). Os termos δW_σ e δW_P são o trabalho feito pelas forças superficiais e pela pressão, respectivamente.

$$\delta W = \delta W_\sigma + \delta W_P \quad (2.8)$$

O trabalho feito pela força F_{LV} pode ser obtido através das componentes normal e paralela da superfície sólida, a partir da Figura (2.5). Assim, escrevemos as equações (2.9a, 2.9b), como segue:

$$\delta W_x = (F_{LV}\cos\theta)(\delta x_1 + \delta s\cos\theta) \quad (2.9a)$$

$$\delta W_y = (F_{LV}\sin\theta)(\delta s\sin\theta) \quad (2.9b)$$

Com as equações precedentes escrevemos o trabalho realizado pela força F_{LV} pela Equação (2.10)[3]:

$$\delta W_{LV} = \delta W_x + \delta W_y = F_{LV}\delta s + F_{LV}\delta x_1\cos\theta \quad (2.10)$$

O trabalho feito pela força F_{SL} é:

$$\delta W_{SL} = F_{SL}\delta x_2 \quad (2.11)$$

Finalmente, o trabalho feito pela pressão é [3]:

$$\delta W_P = -P\delta V + hl(P_V - P)\delta x_1 \quad (2.12)$$

Na Equação (2.12), P_V e P são as pressões nas fases de vapor e líquida, respectivamente.

Nesta derivação consideramos que cada fase é homogênea e contínua ao longo da interface correspondente e que a interface é definida pela superfície. Além disso, a energia livre por unidade de volume de alguma região não depende de sua proximidade com a interface [3]. Diante dessas considerações podemos fazer h , nas equações (2.7c e 2.12), arbitrariamente pequeno. No limite quando h tende a zero, a substituição das equações (2.10, 2.11 e 2.12) na Equação (2.6), obtemos uma nova equação para as variações de energia:

$$\delta G = F_{SL}\delta x_2 + F_{LV}\delta x_1 \cos\theta + F_{LV}\delta s + V\delta P \quad (2.13)$$

Tomando o mesmo limite, a substituição das equações (2.7a, 2.7b e 2.7c) na equação (2.6), obtemos:

$$\delta G = V\delta P + l\sigma_{LV}\delta s + l(\sigma_{SV} - \sigma_{SL})\delta x_1 + l\delta x_2\sigma_{SL} \quad (2.14)$$

As equações (2.13) e (2.14) podem ser interpretadas como equações de balanço de energia, através da Equação (2.15) [3]:

$$\delta G_\sigma = \delta W_\sigma \quad (2.15)$$

Uma análise da Equação (2.13) mostra que, no limite quando a fronteira da superfície LV tende à linha de contato, a gravidade e a pressão têm contribuições desprezíveis no balanço de energia do elemento de volume. Essa aproximação aponta para o fato de que a equação de Young é válida inclusive sob a ação da gravidade [3].

Finalmente, a comparação das equações (2.13) e (2.14), termo a termo, leva a:

$$F_{LV} = l\sigma_{LV} \quad (2.16)$$

$$F_{SL} = l\sigma_{SL} \quad (2.17)$$

$$F_{LV}\cos\theta = l(\sigma_{SV} - \sigma_{SL}) \quad (2.18)$$

As equações (2.16) e (2.17) mostram as forças ligadas aos efeitos da energia de superfície [3]. A combinação das equações (2.16) e (2.18) leva diretamente à equação de Young, Equação (2.19), o que mostra ser essa equação, uma relação de equilíbrio de forças.

$$\sigma_{LV}\cos\theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (2.19)$$

A Equação (2.19) pode ser obtida também, a partir de uma discussão com base na variação na energia livre ou função de Helmholtz do sistema. Consideraremos que ocorrem

pequenas perturbações nas superfícies das interfaces da gota descrita pela Figura (2.6), e que a temperatura e o volume de cada fase permanecem constantes. A variação total na função de Helmholtz é igual à soma de todas as variações em cada fase na região interfacial [3], como mostra a Equação (2.20).

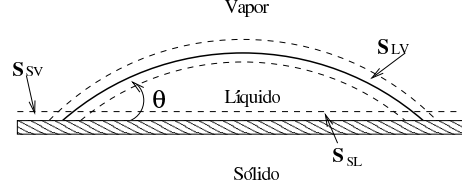


Figura 2.6: Regiões interfaciais associadas a uma gota líquida em uma superfície sólida. Figura extraída de [10].

$$dF = dF_v + dF_l + dF_s + dF_e^{lv} + dF_e^{sl} + dF_e^{sv} \quad (2.20)$$

Para a região interfacial a variação na função de Helmholtz pode ser escrita pela Equação (2.21), enquanto que para a uma fase a escrevemos pela Equação (2.22).

$$dF_e = -S_e dT + \mu dN_e + \sigma dA_i \quad (2.21)$$

$$dF = -S dT + \mu dN + P dV \quad (2.22)$$

Nas equações (2.21) e (2.22) consideramos $dT = 0$, $dV = 0$ e μ constante ao longo de toda a fase. Além disso, o número de mols no sistema permanece constante, assim reescrevemos a Equação (2.20) como:

$$dF = \sigma_{lv} dA_{lv} + \sigma_{sl} dA_{sl} + \sigma_{sv} dA_{sv} \quad (2.23)$$

Para uma gota como a mostrada na Figura (2.6), mudanças na interface que aumentam a área da interface sólido-líquido, resultarão de igual redução na área da superfície sólido-vapor [10]. Isto implica em:

$$dA_{sv} = -dA_{sl} \quad (2.24)$$

Através de argumentos geométricos, na Figura (2.6), pode-se mostrar que $dA_{LV} = dA_{SL} \cos \theta$. Com a substituição desta relação e da Equação (2.24) na Equação (2.23) obtemos:

$$\frac{\partial F}{\partial A_{sl}} = \sigma_{lv} \cos \theta + \sigma_{sl} - \sigma_{sv} \quad (2.25)$$

Para um sistema mantido a temperatura e volume constantes, o equilíbrio corresponde à minimização da função de Helmholtz [10]. Uma vez que na condição de mínimo $dF/dA_{SL} = 0$, a Equação (2.25) nos conduz à equação de Young com base na condição de minimização da energia livre de Helmholtz.

Na presente derivação foram feitas aproximações, considerando casos ideais e ignorado alguns aspectos físicos do sistema, como por exemplo, a existência de um filme líquido na superfície sólida. Na prática, sobre uma superfície sólida existe um filme líquido, por causa da umidade do ambiente onde está colocada, mas aqui, não se considerou esse fato. Foram tratadas interfaces sólido-vapor e sólido-líquido bem definidas. A existência desse filme pode afetar o balanço de energia ou de forças, dependendo da abordagem. Outro aspecto considerado, é que as tensões interfaciais permanecem constantes, o que nem sempre é verdade, embora essas variações sejam pequenas e praticamente não afetam os valores de ângulo de contato [10]. Deve-se ressaltar, portanto, que por causa dessas aproximações a equação de Young não é uma representação absolutamente completa do sistema, mas uma boa aproximação.

2.3 Energia de Superfície

Neste trabalho estamos interessados na interação da água com a superfície sólida de um polímero, assim, cabe uma breve exposição sobre o conceito de energia de superfície.

Da discussão anterior sobre tensão superficial, uma das conclusões é a de que as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido. Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. É justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial. A adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas.

O trabalho de adesão, W_a , entre um sólido e o líquido pode ser escrito em função da energia da superfície sólida σ_S , da tensão interfacial sólido/líquido, σ_{SL} , e da tensão superficial do líquido σ_L , pela equação de Dupré [12]:

$$W_a = \sigma_{LV} + \sigma_S - \sigma_{SL}$$

A combinação da equação de Dupré com a equação de Young nos leva a Equação (2.26), conhecida como a equação de Young-Dupré:

$$W_a = \sigma_{LV}(\cos\theta + 1) \tag{2.26}$$

A equação (2.26) é assim, bastante útil, pois permite conhecer o trabalho de adesão por meio dos valores de apenas duas grandezas, a tensão superficial do líquido (σ_{LV}) e o ângulo de contato (θ).

Em seu trabalho Fowkes [13] propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas (σ_d) e não dispersivas, também chamadas de polares, σ_p , como mostra a Equação (2.27):

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (2.27)$$

Segundo Fowkes, apenas interações dispersivas eram importantes através da interface e contribuiriam para o trabalho de adesão, que é expresso pela média geométrica da energia de superfície dispersiva [13], como mostra a equação (2.28):

$$W_a = 2(\sigma_S^d \sigma_{LV}^d)^{1/2} \quad (2.28)$$

Com isto, a equação de Young-Dupré pode ser escrita como:

$$\sigma_{LV}(\cos\theta + 1) = 2(\sigma_S^d \sigma_{LV}^d)^{1/2}$$

A equação acima fornece então, um método para estimar o valor de σ_S^d e não da energia total σ_S , a partir de uma única medida do ângulo de contato, onde apenas forças dispersivas atuam no líquido, como é o caso de hidrocarbonetos líquidos, por exemplo.

A equação de Fowkes, Equação (2.28), pode ser estendida para uma forma mais geral [14], como na Equação (2.29), onde se está relacionada também, a contribuição polar da energia de superfície:

$$W_a = 2(\sigma_S^d \sigma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\sigma_S^p \sigma_{LV}^p)^{1/2} \quad (2.29)$$

Combinando a Equação (2.29) com a equação de Young-Dupré, escrevemos a Equação (2.30), que também envolve as componentes polar e dispersiva da energia de superfície [14]:

$$\sigma_{LV}(\cos\theta + 1) = 2(\sigma_S^d \sigma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\sigma_S^p \sigma_{LV}^p)^{1/2} \quad (2.30)$$

A Equação (2.30) é conhecida como aproximação da média geométrica e fornece uma maneira de estimar a energia de superfície de um sólido. Usando dois líquidos com σ_{LV}^d e σ_{LV}^p conhecidos, pode-se determinar σ_S^d e σ_S^p , com uma medida de ângulo de contato e com a resolução da Equação (2.30).

Baseado em média harmônica e adição de forças, Wu propôs a seguinte equação [15]:

$$\sigma_{LV}(\cos\theta + 1) = \frac{4(\sigma_S^d \sigma_{LV}^d)}{\sigma_S^d + \sigma_{LV}^d} + \frac{4(\sigma_S^p \sigma_{LV}^p)}{\sigma_S^p + \sigma_{LV}^p} \quad (2.31)$$

Wu afirmou [15] que este método, conhecido como harmônico, pode ser aplicado com sucesso no caso da interação entre um polímero e um líquido qualquer, como é o caso estudado neste trabalho.

2.4 Natureza das Forças Envolvidas no Fenômeno da Molhabilidade

As forças que atuam no processo de interação da gota com a superfície, e que aparecem particularmente na equação de Young, têm origem eletrônica, pois surgem de uma interação eletrostática entre nuvens de elétrons e núcleos atômicos. Essas forças são fracas, se comparadas às ligações covalentes ou iônicas.

O primeiro tratamento detalhado das fracas forças entre átomos e moléculas conhecidas como *forças de van der Waals*, baseia-se na idéia de que essas forças resultam da polarização de uma molécula no campo de um momento de dipolo ou quadripolo permanente de uma outra molécula; ou da interação entre momentos dipolo ou quadripolo permanentes com eles mesmos. A polarização de uma molécula ocorre com a rápida variação do campo produzido por uma instantânea configuração dos elétrons e núcleos da outra molécula. Com o desenvolvimento da mecânica quântica percebeu-se que para muitas moléculas estas interações são pequenas comparadas com outras interações [11].

As forças de van der Waals têm um papel importantíssimo em físico-química. São praticamente responsáveis pelas diferenças entre o comportamento de um gás ideal em relação a um gás real, além disso, estão também ligadas à estabilidade de colóides [16].

De maneira geral, a força de interação entre duas moléculas é caracterizada por um potencial $\phi(r)$, que engloba o comportamento repulsivo a pequenas distâncias (menores que os raios atômicos) e o comportamento atrativo a distâncias maiores ($100nm$). Esse potencial é definido como a energia necessária para trazer duas moléculas, inicialmente separadas por uma distância infinita, para uma distância finita r . Claramente, a variação do potencial com r , depende da natureza das forças de interação entre as moléculas. Em distâncias bastante curtas, duas moléculas exercem forças repulsivas umas sobre as outras. Essa repulsão é consequência da interferência das órbitas dos elétrons de uma molécula sobre a órbita daqueles pertencentes à outra. Em geral, assume-se que as forças repulsivas crescem rapidamente à medida que r cai [10]. O potencial repulsivo pode então ser representado por:

$$\phi_R(r) = \frac{\lambda_0}{r^x}$$

com

$$9 \leq x \leq 15$$

onde λ_0 e x são constantes que variam com tipo de molécula.

A distâncias maiores, as forças que atuam entre moléculas, são geralmente de natureza eletrostática, e surgem a partir de três tipos de interação: interação dipolo-dipolo, forças de indução interação dipolo-dipolo induzido (forças de indução) e interação entre moléculas apolares (dipolo induzido-dipolo induzido ou forças de dispersão). Juntas, estas forças contribuem para a interação de van der Waals. No tocante ao fenômeno da molhabilidade, o ângulo de contato dependerá da intensidade dessas interações.

2.4.1 Moléculas Polares

Muitas moléculas não possuem carga elétrica global, mas algumas possuem um *momento de dipolo elétrico*. Tais moléculas são chamadas de *moléculas polares*. O momento de dipolo \vec{u} , de uma molécula polar é definido como:

$$\vec{u} = q\vec{l}$$

onde \vec{l} é a distância entre as duas cargas $+q$ e $-q$ associadas às moléculas.

A unidade de medida do momento de dipolo é o *Debye* e $1Debye = 1D = 3.336 \times 10^{-30}Cm$. Momentos de dipolo permanente ocorrem somente em moléculas assimétricas. Para moléculas isoladas, surgem de deslocamentos de elétrons ao longo de ligações covalentes. Como exemplo, o momento de dipolo da molécula H_2O no estado gasoso, onde a ligação $H - O - H$ forma um ângulo $104,5^\circ$, pode ser calculado por:

$$\vec{u}_{H_2O} = 2\cos(1/2\theta)\vec{u}_{OH} = (2 \times 1,51)\cos(52,25) = 1,85D$$

Vetorialmente, o momento de dipolo da molécula da água pode ser visualizado na Figura (2.7). Note-se pela figura, que se as linhas que ligam os átomos de Hidrogênio ao átomo de Oxigênio forem consideradas vetores, a soma dos dois vetores será diferente de zero, o que qualifica essa molécula como polar [17].

2.4.2 Interação Dipolo-Dipolo

Quando duas moléculas polares estão próximas ocorre uma interação dipolo-dipolo, que resulta em uma força de interação eletrostática.

Para duas moléculas com momentos de dipolo permanente u_1 e u_2 , separadas por uma distância r , a energia de interação, é dada por:

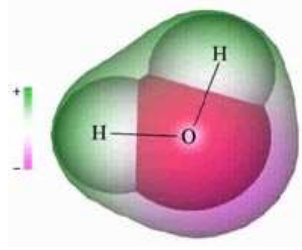


Figura 2.7: Modelo da molécula da água. Se as linhas que ligam os átomos de Hidrogênio ao átomo de Oxigênio forem consideradas vetores, a soma dos dois vetores será diferente de zero, o caracterizará a existência de um momento de dipolo

$$w(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\frac{u_1 u_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} [2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \text{sen}\theta_1\text{sen}\theta_2\cos\phi] \quad (2.32)$$

A energia da interação dipolo-dipolo não é tão forte quanto às ligações iônicas, e no vácuo, é menor que kT . A interação dipolo-dipolo não é forte o suficiente para provocar um forte alinhamento de moléculas polares no estado líquido. A exceção é justamente a molécula da água, que tem um pequeno tamanho e um grande momento de dipolo, fazendo associações de curto alcance (forte alinhamento) em líquidos [17]. Israelachvili [17] aponta para o fato de que ligações do tipo O^-H^+ , N^-H^+ e F^-H^+ são usualmente extensas, formam grupos altamente polares e resultam em intensas forças atrativas, podendo alinhar-se com as moléculas vizinhas.

Em se tratando de grandes distâncias de separação entre as moléculas, ou em um meio com alto valor de permissividade elétrica (ϵ), quando a dependência angular da energia de interação, mostrada na Equação (2.32), cai abaixo de kT , os dipolos podem rotacionar mais ou menos livremente, podendo, teoricamente, adquirir todas as orientações em θ_1 , θ_2 e ϕ . Para uma interação dipolo-dipolo, o valor médio da energia, tomado em todas as orientações dos ângulos, é:

$$w(r) = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 kT r^6} \quad \text{para } kT > \frac{u_1 u_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} \quad (2.33)$$

Frequentemente, a interação entre dois dipolos permanentes é chamada de orientação ou interação de Keesom [11,17]. A Equação (2.33) mostra a energia livre associada a interação, particularmente, a energia livre de Helmholtz, se a interação ocorre a volume constante. A energia livre de Helmholtz (F) está relacionada à energia interna total pela equação de Gibbs-Helmholtz, dada por:

$$U = F - TS = F - T(\partial F/\partial T)_v = -T^2\partial(F/T)/\partial T$$

Assim, o valor médio da energia de interação dipolo-dipolo no vácuo é [11,17]:

$$U = \frac{-2u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 kT r^6} \quad (2.34)$$

Notemos a dependência da energia de interação com r^{-6} , fator esse que servirá para caracterizar esse tipo de interação como um dos elementos da interação de van der Waals.

2.4.3 Interação Dipolo-Dipolo Induzido

Nesta categoria de interação teremos que considerar o efeito da *polarização molecular*, que é a indução de momentos de dipolo em moléculas por meio do campo elétrico gerado pelas moléculas vizinhas.

Todos os átomos e moléculas são *polarizáveis*, e neste sentido, definimos a *polarizabilidade* α de uma molécula em termos da intensidade do momento de dipolo induzido, adquirido mediante a aplicação de um campo elétrico de modulo E . Tal definição é apresentada na forma da Equação (2.35). A unidade de medida da polarizabilidade é o $C^2 m^2 J^{-1}$, no Sistema Internacional [11,17,18].

$$u_{ind} = \alpha E \quad (2.35)$$

Para uma molécula não polar (apolar), a polarizabilidade surge do deslocamento de suas nuvens de cargas negativas relativamente aos seus núcleos positivos, por efeito da aplicação do campo elétrico, efeito também conhecido como *polarizabilidade eletrônica*. A nova distribuição de cargas, não mais uniforme, leva a uma configuração de dipolo. A polarizabilidade de moléculas apolares será aqui escrita como α_0 [17].

Moléculas com dipolos livres para rotacionar, com média temporal do momento de dipolo zero, também têm uma *polarizabilidade orientacional*, que pode também surgir por influência de um campo externo E . As orientações surgidas por esse efeito, terão média temporal próxima de zero, entretanto, serão importantes quando da aplicação do campo. Por exemplo, se um momento de dipolo permanente u faz um ângulo θ com um campo elétrico E , o momento de dipolo ao longo do campo será $u \cos(\theta)$, sua energia será $-uE \cos(\theta)$ [17], e a média angular do dipolo induzido será:

$$u_{ind} = \langle u \cos \theta e^{[uE \cos(\theta)/kT]} \rangle$$

$$u_{ind} = \frac{u^2 E}{kT} \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{u^2}{3kT} E$$

onde $uE \ll kT$.

Como o fator u_{ind} é proporcional ao campo E , vê-se que o fator $u^2/3kT$ advém da contribuição da polarizabilidade molecular. Este efeito é, então, devido à *polarizabilidade orientacional* [17], como mostra a Equação (2.36).

$$\alpha_{orient} = u^2/3kT \quad (2.36)$$

Finalmente, a consideração desses efeitos leva a um equação geral para a polarizabilidade total de uma molécula polar, trata-se da equação de Debye-Langevin [17]:

$$\alpha = \alpha_0 + u^2/3kT$$

Diante de campos altos e a temperaturas suficientemente baixas, tais que $uE \gg kT$, uma molécula dipolar se alinhará completamente com o campo. Quando isso acontece, como é o caso de moléculas de água próximas a pequenos íons, o conceito de polarizabilidade orientacional finda, mas a polarizabilidade eletrônica ainda se aplica [17].

Voltando à interação entre moléculas polares e apolares, cabe a observação de que ela está fortemente ligada ao conceito de polarizabilidade. De fato, o campo elétrico da molécula polar induz um momento de dipolo na molécula apolar. Para um dipolo fixo, u , orientado segundo um ângulo θ em relação à linha em que se localiza a molécula polarizável, a expansão em multipolos do campo elétrico de um dipolo leva a [17]:

$$E = \frac{u(1 + 3\cos^2\theta)^{1/2}}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} \quad (2.37)$$

A energia de interação é dada por:

$$w(r, \theta) = -(1/2)\alpha_0 E^2 = \frac{-u^2\alpha_0(1 + 3\cos^2\theta)}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (2.38)$$

A combinação das equações (2.37) e (2.38) leva a energia de interação dipolo-dipolo induzido [11,17]:

$$w(r, \theta) = -(1/2)\alpha_0 E^2 = \frac{-u^2\alpha_0(1 + 3\cos^2\theta)}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (2.39)$$

Para valores típicos de u e α_0 , a intensidade dessa interação não é suficiente para orientar moléculas mutuamente, como ocorre na interação dipolo-dipolo.

Considerando o valor médio de \cos^2 , a Equação (2.39) pode ser escrita como:

$$w(r) = -\frac{u^2\alpha_0}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (2.40)$$

A Equação (2.40) pode ainda ser generalizada para o caso de duas diferentes moléculas, as quais possuem momentos de dipolo u_1 e u_2 e polarizabilidades α_{01} e α_{02} , respectivamente, quando o resultado será [17]:

$$w(r) = -\frac{[u_1^2\alpha_{02} + u_2^2\alpha_{01}]}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2r^6} \quad (2.41)$$

Esse resultado é conhecido como *Interação de Debye* ou *Interação de Indução*. As equações (2.40) e (2.41), assim como a equação (2.33), variam com o inverso da sexta potência da distância entre as moléculas, resultado que caracteriza esta interação como uma daquelas que contribui para a interação van der Waals [17].

2.4.4 Interação entre Moléculas Apolares

Consideraremos agora um tipo de força que atua entre moléculas apolares, como Dióxido de Carbono ou hidrocarbonetos. Essas forças são conhecidas como Forças de Dispersão, Forças de London ou ainda Forças de Dipolo Induzido-Dipolo Induzido.

As forças de dispersão têm papel importante em fenômenos como adesão, tensão superficial, adsorção, molhabilidade, além de outros que fogem da abordagem deste texto. Dentre as características dessas forças destacamos que são forças de longo alcance, e dependendo da situação, seus efeitos são percebidos desde longos espaçamentos, maiores que $10nm$, até a distâncias interatômicas (perto de $0.2nm$). Outra característica é que essas forças podem ser repulsivas ou atrativas e, em geral, não seguem uma lei de potência. As forças de dispersão não só podem ajuntar moléculas, como também, em alguns casos, podem alinhá-las ou orientá-las, embora esse efeito seja fraco [17].

As forças de dispersão têm origem quântica, e encontram na eletrodinâmica quântica o seu mais rigoroso tratamento teórico. Para átomos neutros, a média temporal do momento de dipolo é zero, embora flutuações na posição (posições instantâneas) dos elétrons em torno do núcleo façam com que hajam momentos de dipolo em alguns instantes. Estes dipolos instantâneos geram campos elétricos que induzem momentos de dipolo em algum átomo vizinho. A interação resultante entre os dois dipolos dá origem a uma força atrativa instantânea entre os dois átomos [17]. O modelo atômico de Bohr pode ser usado na ilustração semiquantitativa desde efeito.

No modelo de Bohr [17], quando um elétron é posto a orbitar em torno de um próton, a menor distância entre este elétron e o próton é chamada de *raio de Bohr* a_0 . Para este raio, a energia Colombiana ($e^2/4\pi\epsilon_0$) é igual às $2h\nu$ [17], e portanto:

$$a_0 = \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)h\nu} = 0,053nm \quad (2.42)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da órbita do elétron. Para um elétron “localizado” no raio de Bohr, $h\nu$ é a energia I necessária para ionizar o átomo (o *primeiro potencial de ionização*).

O átomo de Bohr não tem um momento de dipolo permanente, mas é possível a existência de um momento de dipolo instantâneo ($u = a_0 e$), cujo campo polariza algum átomo vizinho, provocando uma interação atrativa. Fazendo uso da Equação (2.40), podemos escrever a energia desta interação como [17]:

$$u = \alpha_0 e \quad (2.43)$$

onde α_0 é a polarizabilidade do segundo raio de Bohr do átomo ($4\pi\epsilon_0 a_0^3$). Usando a Equação (2.42) reescrevemos a Equação (2.43) como:

$$w(r) \approx \frac{-\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2.44)$$

Para dois átomos a equação pode ser escrita como [17]:

$$w(r) = (-3/2) \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} = (-3/2) \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (2.45)$$

Notamos também nas equações (2.44) e (2.45) a dependência com r^{-6} , tal qual nos outros tipos interação discutidos até aqui.

Os resultados apresentados nas equações (2.33), (2.40), (2.41), (2.44) e (2.45) caracterizam a interação de van der Waals como fortemente ligada a um fator de varia com o inverso da sexta potência da distância entre as moléculas.

2.4.5 Potencial de Lennard-Jones

As características do potencial repulsivo e as características do potencial atrativo, apontadas pelas equações (2.33), (2.40), (2.41), (2.44) e (2.45), estão associadas a um modelo geral de potencial $\phi(r)$. Vários modelos para $\phi(r)$ têm sido propostos, o mais conhecido é o *Potencial de Lennard-Jones*, mostrado na Equação (2.46) e cujo comportamento é mostrado na Figura (2.8). Esse modelo engloba o comportamento repulsivo a pequenas distâncias (menores que os raios atômicos), que na equação se manifesta pelo termo em r^{-12} ; e o comportamento atrativo a distâncias maiores ($100nm$), que na equação se manifesta pelo termo em r^{-6} [17]. Os parâmetros ϵ e r_0 variam de acordo com o tipo de molécula.

$$\phi_{lj}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.46)$$

2.4.6 Forças de Van der Waals entre Superfícies

Para que se tornem mais claros os efeitos das forças de Van der Waals, serão feitos breves comentários sobre as energias de interação no vácuo, para pares de corpos com diferentes

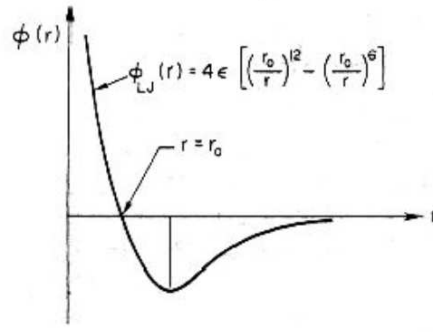


Figura 2.8: Gráfico característico do Potencial de Lennard-Jones

geometrias.

De maneira geral, para um potencial interatômico de van der Waals na forma $w(r) = -C/r^6$, a soma (integral) das energias para todos os átomos em um corpo e de todos os átomos no outro corpo, fornece o potencial de dois corpos sobre um átomo próximo à superfície. Tal cálculo pode ser aplicado a uma esfera próxima à superfície, ou para duas superfícies finas, por exemplo [11,17]. Esse procedimento pode ser aplicado a outras geometrias, inclusive na obtenção da dependência da interação com a distância entre os objetos. A interação entre duas superfícies planas, por exemplo, é escrita como $w = -A/12\pi r^2$, manifestando uma dependência com r^{-2} . O que mostra que devemos ter muito cuidado e que a dependência da distância com r^{-6} , para pares de moléculas, pode ser de longo alcance para aglomerados de moléculas.

Para duas cadeias paralelas de moléculas a dependência com a distância se dá com r^{-6} . Entre um átomo e uma superfície, temos uma dependência com r^{-3} [17].

Os valores para as energias de interação, em geral, são escritos em função da chamada *constante de Hamaker* (A) [17], dada pela Equação (2.47).

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad (2.47)$$

onde ρ_1 e ρ_2 são o número de átomos por unidade de volume em cada corpo e C é o coeficiente do potencial entre dois átomos $W = -C/r^6$.

O nome Hamaker é devido ao trabalho desenvolvido por ele em 1937 (e na verdade antecedido por Bradley em 1932, Derjaguin em 1934 e de Boer em 1936) no sentido de se compreender as forças entre corpos macroscópicos.

Os valores típicos para a constante de Hamaker, quer para sólidos ou líquidos, são da ordem de $10^{-19} J$ para interações no vácuo [17].

O cálculo de A e da interação entre dois átomos, entretanto, ignora a influência de

átomos das vizinhanças. Algumas considerações devem, portanto, ser feitas. Primeiramente, a polarizabilidade de um átomo pode variar quando este átomo está rodeado por outros átomos; em segundo lugar, quando ocorre uma interação de dispersão entre dois átomos, um terceiro átomo, nas vizinhanças, também sob a ação do campo de um dos átomos, poderá sofrer um processo de polarização instantânea e ainda gerar um campo de polarização sobre os dois primeiros átomos. Esses efeitos podem alterar o comportamento das forças envolvidas no sistema, o que indica que o modelo de Hamaker não é válido para alguns casos limite [17].

Um tratamento mais rigoroso do comportamento dessas forças está na *teoria de Lifshitz* [17], onde a estrutura atômica é ignorada e as forças entre corpos grandes, tratados como meios contínuos, são derivadas em termos de propriedades como constantes dielétricas e índices de refração. A teoria de Lifshitz requer um tratamento através da teoria quântica de campos, o que foi provavelmente ignorado no estudo de Hamaker. Trabalhos de Langbein, Ninham, Parsegian, Van Kampen e outros, têm mostrado, por outro lado, que as equações essenciais podem ser derivadas por meio de técnicas mais simples. Um tratamento mais aprofundado desses modelos foge dos objetivos deste trabalho, mas alguns textos sobre esse assunto podem ser encontrados em: Israelachivili e Tabor, 1973; Parsegian, 1973; Israelachivili, 1974 ou Mahanty e Ninham, 1976 [17].

2.5 Condensação

Além de estar ligado a processos de interação entre moléculas, o fenômeno da molhabilidade influencia o processo de condensação.

Pelo que foi exposto na seção anterior, duas moléculas interagem através das forças de Van der Waals, que são de natureza eletrostática, descritas em termos do Potencial de Lennard Jones, cujo comportamento aparece na Figura (2.8). Este potencial é definido em termos da energia necessária para aproximar duas moléculas. Como se nota pela Figura (2.8), o comportamento do potencial indica que se aproximarmos duas moléculas precisamos remover energia. Ao contrário, para afastarmos duas moléculas, precisamos fornecer energia.

As variações de energia nesses processos estão ligadas ao fornecimento ou remoção de calor latente de vaporização (para afastar as moléculas) durante um processo de vaporização, ou de condensação (para aproximar moléculas) [10]. Muitos desses eventos estão ligados às variações de temperatura. Portanto, é conveniente estabelecer uma relação entre temperatura e energia.

O tratamento com a teoria cinética dos gases aponta para o que chamamos de *distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann* para moléculas em um gás, dada por:

$$dn_c = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right) c^2 e^{-mc^2/2kT} dc \quad (2.48)$$

onde dn_c indica o número de moléculas com velocidades entre c e $c + dc$. A energia cinética de uma molécula é $\epsilon_0 = (1/2)mc^2$, e pode ser invertida [10], de tal maneira que:

$$c = \left(\frac{2\epsilon}{m} \right)^{1/2} \quad (2.49)$$

A forma diferencial da Equação (2.49) é:

$$dc = \left(\frac{1}{2m} \right)^{1/2} \epsilon^{-1/2} d\epsilon \quad (2.50)$$

A substituição das equações (2.50) e (2.49) na Equação (2.48), leva a distribuição de energia [10]:

$$dn_\epsilon = 2\pi n (\pi kT)^{-3/2} \epsilon^{-1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon \quad (2.51)$$

onde a dn_ϵ é o número de moléculas com energia entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$ [10].

O número de moléculas do gás, cuja energia é próxima de ϵ^* , $n(\epsilon^*)$, é dado por:

$$n(\epsilon^*) = \int dn_\epsilon \quad (2.52)$$

Finalmente, a fração de moléculas com energia próxima de ϵ^* , $n(\epsilon^*)/n$, sendo obtida a partir das duas últimas equações [10]. Uma vez substituídos os limites de integração obtemos:

$$\frac{n(\epsilon^*)}{n} = \left(\frac{4\epsilon^*}{\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\epsilon^*/kT} + \operatorname{erfc} \left(\frac{\epsilon^{*1/2}}{kT^{1/2}} \right)$$

Se ϵ^* for muito maior que kT , a função erro poderá ser negligenciada, por ser muito pequena, comparada com os demais termos [10]. Assim obtemos:

$$\frac{n(\epsilon^*)}{n} = \left(\frac{4\epsilon^*}{\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\epsilon^*/kT} \quad (\epsilon^* \gg kT) \quad (2.53)$$

A Equação (2.53) mostra que a fração de moléculas com energia próxima a ϵ^* cresce rapidamente com a temperatura. Esse comportamento é característico tanto de gases como de líquidos [10].

A pressão de vapor no equilíbrio e a sua variação com a temperatura num sistema que contém um líquido saturado e um vapor, também são conseqüências do fato de a distribuição de energia, nas fases líquida e vapor, ser similar a uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. Por causa da distribuição de energia, mesmo a baixas temperaturas, uma fração de moléculas

num líquido, pode escapar das forças exercidas pelas outras moléculas do líquido, na interface líquido vapor [10]. De acordo com a Equação (2.53), essa fração cresce rapidamente com a temperatura.

Na mesma linha de raciocínio, a uma dada temperatura, um líquido com uma pequena energia de coesão, terá uma pressão de vapor mais alta do que um líquido com uma baixa energia de coesão. Uma medida macroscópica da energia de coesão é o calor latente de vaporização, e a uma mesma temperatura, um líquido com um alto calor latente de vaporização, terá uma pressão de vapor mais baixa do que um líquido com baixo calor latente [10]. Assim, as variações de energia estão fortemente ligadas ao fornecimento de calor ao sistema.

Particularmente, ao estudar a molhabilidade, estamos interessados na condensação de líquidos em superfícies, e uma vez estabelecida a relação entre energia e fornecimento de calor, podemos discutir alguns aspectos que envolvem os processos de condensação.

2.5.1 Equilíbrio Termodinâmico e Estados Metaestáveis

Quando ocorrem mudanças nas vizinhanças de um sistema termodinâmico, o próprio sistema sofre alguma mudança. É o caso, por exemplo, do bulbo de um termômetro colocado num recipiente onde a água está sendo aquecida. O mercúrio do bulbo passará por um processo de expansão. Depois de certo tempo, o sistema chegará a um estado em que não ocorrem mais mudanças, trata-se do *equilíbrio termodinâmico*. Se dois sistemas estão em contato térmico, geralmente as mudanças ocorrem em ambos os sistemas até que atinjam o equilíbrio termodinâmico [8-10].

Os sistemas termodinâmicos apresentam algumas classes de equilíbrio, e é nesse sentido que se define o que chamamos de *estabilidade do equilíbrio*. Um sistema está em equilíbrio, se mesmo depois de ligeiramente deslocado de seu estado, retorna à condição inicial. O *equilíbrio metaestável* ocorre se o sistema mantém-se em equilíbrio estável para pequenos deslocamentos, e é instável para deslocamentos maiores. Se o sistema é instável para deslocamentos infinitesimais, dizemos que se trata de um *equilíbrio instável* [8-10].

A Figura (2.9) mostra um diagrama P-V-T, que representa os estados de equilíbrio estável de uma substância pura. Se no ponto *a* a substância está no estado de vapor, e se a temperatura for diminuída a volume constante, na ausência de um núcleo de condensação, a temperatura pode ser reduzida consideravelmente abaixo do ponto *b*, onde a isoterma intercepta a linha de saturação, sem o aparecimento da fase líquida. O estado de vapor é representado pelo ponto *c*, acima da superfície. Se não houver núcleo de condensação, ele permanecerá neste estado por um longo período de tempo, e estará em equilíbrio metaestável. No caso de haver alguma flutuação de densidade, ou se um núcleo de condensação for

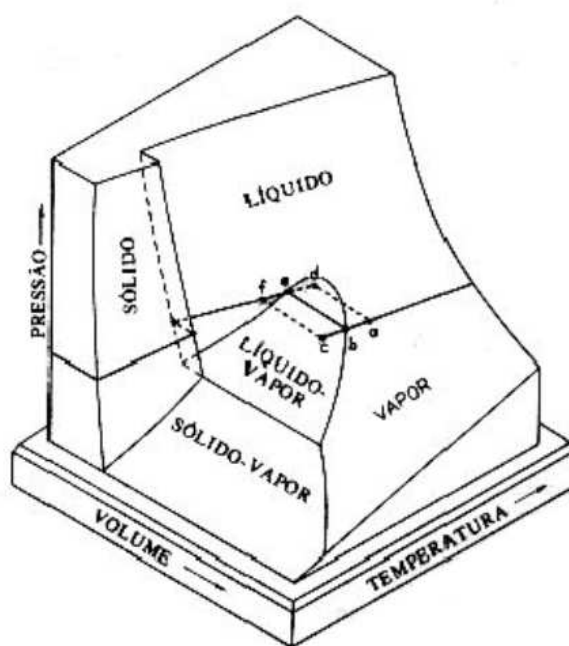


Figura 2.9: Diagrama P - V - T representando estados de equilíbrio estável para uma substância pura. Figura extraída de [8].

introduzido, sendo mantidas constantes a temperatura e a pressão, o vapor se passará espontaneamente à fase líquida no ponto f . O vapor no ponto c é chamado *vapor super-resfriado* [5].

Um vapor super-resfriado também pode ser produzido por um processo de expansão adiabática de um vapor saturado. Em um processo destes, o volume aumenta, enquanto a pressão (rapidamente) e a temperatura diminuem [8-10].

2.5.2 Aspectos Termodinâmicos da Nucleação Homogênea

Flutuações de densidade num vapor super-resfriado podem levar a formação de gotículas (núcleos de condensação), e um processo de condensação pode ser iniciado. Um processo de condensação dependerá também da cinética de formação da gotícula [10].

Consideremos um sistema como o mostrado na Figura (2.10), o qual contém uma gotícula de raio r em equilíbrio com o vapor à sua vizinhança, mantido a temperatura e pressão constantes.

Num estado de equilíbrio, a temperatura e o potencial químico são iguais ($\mu_l = \mu_v$), além disso, as pressões nas duas fases estarão relacionadas pela equação de Young-Laplace [10], Equação (2.54).

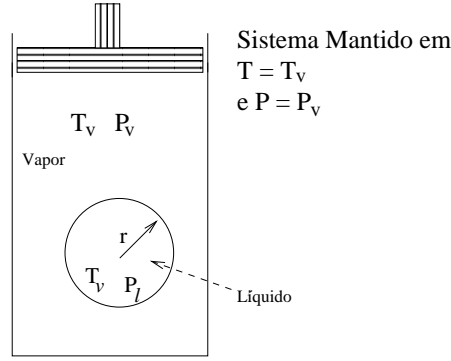


Figura 2.10: Modelo de sistema termodinâmico para a formação de uma gotícula, num processo de condensação homogênea. Figura extraída de [10].

$$P_{le} = P_v + \frac{2\sigma}{r_e} \quad (2.54)$$

Usando a forma integral da equação de Gibbs-Duhem para um processo a temperatura constante, obtemos:

$$\mu - \mu_{sat} = \int_{P_{sat}(T_v)}^P v dP \quad (2.55)$$

Substituindo a equação dos gases ideais ($Pv = RT$) na Equação (2.55), obtemos para o vapor:

$$\mu_{ve} = \mu_{sat,v} + RT_v \ln \left[\frac{P_v}{P_{sat}(T_v)} \right] \quad (2.56)$$

Se o líquido é incompressível, para $P = P_{le}$ a Equação (2.55) pode ser reescrita como:

$$\mu_{le} = \mu_{sat,l} + v_l [P_{le} - P_{sat}] \quad (2.57)$$

A combinação das equações (2.56) e (2.57) na Equação (2.54) leva a:

$$P_v = P_{sat}(T_v) \exp \left[\frac{v_l (P_{le} - P_{sat}(T_v))}{RT_v} \right] \quad (2.58)$$

A Figura (2.11) um diagrama $\mu \times P$. No ponto *a* da Figura (2.11), o vapor está num estado metaestável super-resfriado, o estado líquido corresponderá ao mesmo valor do potencial químico e aparecerá no ponto *b* da linha associada a um líquido super-resfriado. A Equação (2.58), revela que se P_v é maior que $P_{sat}(T_v)$, então P_{le} também será maior do que $P_{sat}(T_v)$, conforme indica a Figura (2.11) [10].

Através da substituição da Equação (2.54) na Equação (2.58), eliminamos P_{le} desta última, obtendo:

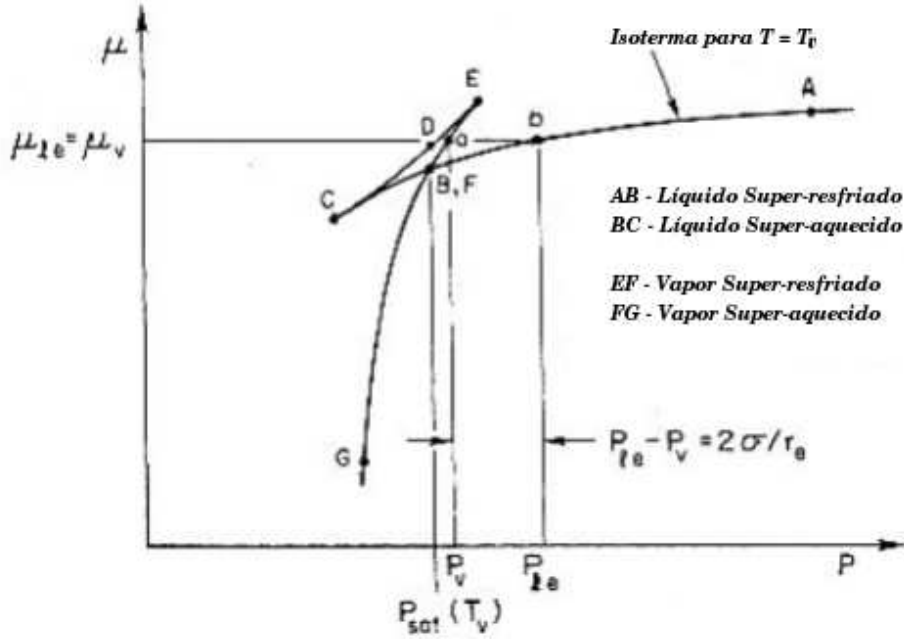


Figura 2.11: Estados líquido e vapor para uma gotícula em equilíbrio com o vapor às suas vizinhanças. Figura adaptada de [10].

$$P_v = P_{sat}(T_v) \exp \left[\frac{v_l(P_{le} - P_{sat}(T_v) + 2\sigma/r_e)}{RT_v} \right] \quad (2.59)$$

Em muitas situações, a suave inclinação da linha de vapor super-resfriado, na Figura (2.11), se deve ao fato de P_v estar mais próxima de $P_{sat}(T_v)$ do que de P_{le} , quando isso acontece $P_v - P_{sat}(T_v)$ é pequeno comparado a $2\sigma/r_e = P_{le} - P_v$, e a Equação(2.59) pode ser reescrita como [10]:

$$P_v = P_{sat}(T_v) \exp \left(\frac{2v_l\sigma}{r_e RT_v} \right) \quad (2.60)$$

Finalmente, aplicando as funções inversas nas equações (2.59) e (2.60), obtemos, nas equações (2.61) e (2.62), o raio de equilíbrio de uma gota, para uma dada condição de temperatura e pressão.

$$r_e = \frac{2\sigma}{(RT_v/v_l) \ln[P_v/P_{sat}T_v] - P_v + P_{sat}(T_v)} \quad (2.61)$$

$$r_e = \frac{2v_l\sigma}{RT_v \ln[P_v/P_{sat}T_v]} \quad (2.62)$$

A estabilidade de uma gotícula formada nessas condições pode ser analisada pelo comportamento da chamada *função disponibilidade do sistema* Ψ , associada a sua formação [10]. Para um sistema mantido a uma pressão P_0 e a temperatura T_0 , a função disponibilidade é igual a função de Gibbs, e é mostrada na Equação (2.63). A função disponibilidade está ligada ao máximo trabalho reversível que pode ser extraído do sistema, para que atinja um estado de equilíbrio. Uma condição de equilíbrio requer $d\Psi = 0$, e em particular Ψ será um mínimo para um equilíbrio estável [10].

$$\Psi = U - T_v S + P_v V \quad (2.63)$$

Após a formação da gota, a função disponibilidade será a soma de três componentes, como na Equação (2.64):

$$\Psi = \Psi_v + \Psi_l + \Psi_i \quad (2.64)$$

onde Ψ_l , Ψ_v e Ψ_i são as contribuições associadas à gota líquida, ao vapor das vizinhanças e da interface (resultante da tensão interfacial), respectivamente. A partir da definição de Ψ_i , Ψ_v é dado por:

$$\Psi = m_v(u_v - T_v s_v + P_v v_v) = m_v g_v(T_v, P_v) \quad (2.65)$$

onde m_v é a massa do vapor nas vizinhanças da gotícula e g_v é a função de Gibbs específica para o vapor. A contribuição da tensão interfacial é igual ao trabalho feito para criar a interface de uma gota com raio r :

$$\Psi_i = 4\pi r^2 \sigma \quad (2.66)$$

A gota líquida está a uma temperatura T igual à das vizinhanças, mas para satisfazer a equação de Young-Laplace $P_l = P_v + 2\sigma/r$, a pressão P_l é bem diferente [10]. A função disponibilidade para o líquido, será:

$$\Psi_l = m_l [g_l(T_v, P_l) + (P_v - P_l)v_l] \quad (2.67)$$

onde $g_l(T_v, P_l) = u_l - T_v s_l + P_l v_l$. Como o sistema está em um vapor super-resfriado, a função disponibilidade será:

$$\Psi_0 = (m_l + m_v) g_v(T_v, P_v) \quad (2.68)$$

O que se busca é uma condição de equilíbrio, portanto se faz necessária uma variação na função disponibilidade $\Delta\Psi$, associada à formação da gotícula, definida como:

$$\Delta\Psi = \Psi - \Psi_0 = \Psi_v + \Psi_l + \Psi_i - \Psi_0 \quad (2.69)$$

Substituindo as equações (2.64) a (2.68) na Equação (2.69), obtemos [10]:

$$\Delta\Psi = m_l[g_l(T_v, P_l) - g_v(T_v, P_v) + (P_v - P_l)v_l] + 4\pi r^2\sigma \quad (2.70)$$

Se a gotícula (núcleo de condensação) está em equilíbrio com o vapor à sua vizinhança, então $P_l = P_{le} = P_v + 2\sigma/r_e$, e a variação na função disponibilidade será igual a:

$$\Delta\Psi = m_l \left[g_l(T_v, P_l) - g_v(T_v, P_v) + \frac{2\sigma v_l}{r_e} \right] + 4\pi r_e^2\sigma$$

Para uma substância pura, o potencial químico é igual à função de Gibbs específica ($u = g$). Porque $u_v = g_v$, temos também $u_l = g_l$, no equilíbrio. Assim os termos g_v e g_l se cancelam na última equação [10]. Finalmente, para simplificar a equação, usamos o fato de o volume total da gotícula ser $m_l v_l$ e obtemos:

$$\Delta\Psi = \left(\frac{4}{3} \right) \pi r_e^2 \sigma \quad (2.71)$$

Em nossa argumentação, temos considerado T_v e P_v fixas, e portando a Equação (2.70) indica que, na verdade, $\Delta\Psi$ só depende P_l . Se considerarmos que o sistema obedece a lei dos gases ideais, está em equilíbrio mecânico e satisfaz a equação de Young-Laplace, a dependência de $\Delta\Psi$ com P_l e v_l , dá lugar a uma dependência com o raio da gotícula tão somente.

Diante dessas idealizações, exploraremos a estabilidade da gotícula com raio próximo ao raio de equilíbrio r_e , expandindo $\Delta\Psi$ em séries de Taylor para $r = r_e$ [10]:

$$\Delta\Psi = \Delta\Psi_e + \left(\frac{d\Delta\Psi}{dr} \right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\Delta\Psi}{dr^2} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (2.72)$$

Com esses resultados e a partir da definição de g obtemos:

$$\left(\frac{d\Delta\Psi}{dr} \right)_{r=r_e} = 0 \quad (2.73)$$

$$\left(\frac{d^2\Delta\Psi}{dr^2} \right)_{r=r_e} = - \left(\frac{8\pi\sigma}{3} \right) \left(2 + \frac{P_v}{P_{le}} \right) \quad (2.74)$$

Substituindo as equações (2.73) e (2.74) na Equação (2.72) e usando a Equação (2.71) para $\Delta\Psi$ chegamos a:

$$\Delta\Psi = \frac{4}{3}\pi r_e^2\sigma - \frac{4}{3}\pi\sigma \left[2 + \frac{P_v}{P_{le}} \right] (r - r_e)^2 + \dots \quad (2.75)$$

Se $P_v \ll P_{le}$, o termo entre colchetes na Equação (2.75) é igual a 2.

A Equação (2.73), indica que $\Delta\Psi$ tem um máximo local em $r = r_e$, como indica a Figura (2.12). No limite, quando r for muito grande (tender ao infinito), todo o vapor metaestável sofrerá uma transição para líquido super-resfriado, resultando num decréscimo em u e na função disponibilidade. A Figura (2.12) mostra ainda que $\Delta\Psi$ é negativo para grandes r 's e vai a zero quando r vai à zero.

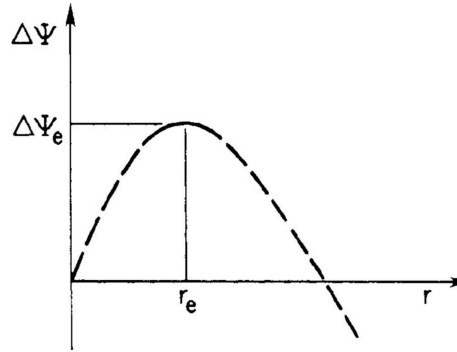


Figura 2.12: *Varição da função disponibilidade do sistema, quando da formação de uma gotícula num vapor super-resfriado. Figura extraída de [10].*

O equilíbrio estável corresponde a um mínimo na função disponibilidade, mas com $r = r_e$, esta função tem um máximo, o que indica que esse raio corresponde a um equilíbrio instável. Se uma molécula escapar da gota, ocorrerá um decréscimo no raio dessa última, de tal maneira que $0 < r < r_e$. Nessa região, como mostra a Figura (2.12), $d\Delta\Psi/dr$, é positivo, e uma adicional redução no tamanho da gota é favorecida pelo decréscimo de $\Delta\Psi$. Esse processo acaba favorecendo o desaparecimento da gota [10].

Se a gota com $r = r_e$, ganha uma molécula, temos uma condição em que $r > r_e$, onde $d\Delta\Psi/dr$ decresce (enquanto r cresce). Tal processo favorece o crescimento da gota, e portanto o processo de condensação em si. Nessas circunstâncias, concluímos que, se as flutuações de densidade num vapor metaestável resultam na formação de uma gota com $r < r_e$, esta tende a desaparecer. Por outro lado, se $r > r_e$, a gota crescerá espontaneamente, iniciando o processo de condensação [10].

2.5.3 Nucleação Heterogênea em um Vapor

Quando se fala em molhabilidade tem-se em mente, em geral, a idéia de condensação sobre uma superfície, o que trataremos agora sob a ótica de um processo de nucleação heterogênea.

De maneira geral, um processo de condensação inicia-se pela remoção de calor através das paredes da estrutura que contém o vapor a ser condensado. Se uma quantidade suficiente

de calor for removida, o vapor pode ser resfriado abaixo da temperatura de equilíbrio de saturação, a uma dada pressão. Se a remoção de calor estabelece, no vapor uma temperatura mais baixa que aquela das paredes do recipiente, um processo de condensação na superfície sólido-vapor pode ter lugar. Este processo é um tipo de condensação heterogênea.

Do ponto de vista da termodinâmica, a discussão da seção anterior, sobre nucleação homogênea, pode ser estendida ao caso da nucleação heterogênea. Cabem entretanto, algumas considerações sobre a cinética do processo. Se a superfície sólida é idealizada como sendo perfeitamente lisa, em geral a forma da gota estará ligada à forma da superfície, à tensão interfacial e ao ângulo de contato. Para uma superfície fina, a gota líquida terá a forma mostrada na Figura (2.13).

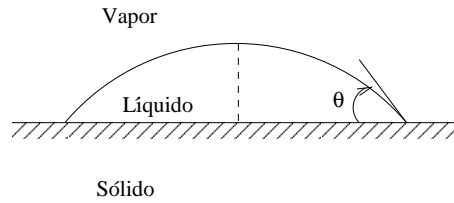


Figura 2.13: *Gotícula líquida formada em um interface sólido-líquido. Figura adaptada de [10].*

Consideraremos o processo de nucleação heterogênea no qual a formação da gotícula ocorre num sistema mantido a temperatura T_v e pressão P_v constantes, como mostra a Figura (2.15). Se a gotícula for idealizada como a porção de uma esfera, sua geometria, num processo de nucleação heterogênea, implica que o volume V_l e as áreas das interfaces líquido-vapor (A_{lv}) e sólido-líquido (A_{sl}) [7], são dadas por:

$$V_l = \frac{\pi r^3}{3}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (2.76)$$

onde θ é o ângulo de contato e r é o raio da esfera indicada na Figura (2.13).

$$A_{lv} = 2\pi r^2(1 - \cos\theta) \quad (2.77)$$

$$A_{sl} = \pi r^2(1 + \cos\theta) \quad (2.78)$$

onde θ é o ângulo de contato e r é o raio da esfera indicada na Figura (2.15).

Para um sistema que contenha somente um vapor supersaturado, como o mostrado na Figura (2.13), a função disponibilidade inicial Δ_0 , é dada por:

$$\Psi_0 = m_T g v(T_v, P_v) + (A_{sv})_i \sigma_{sv} \quad (2.79)$$

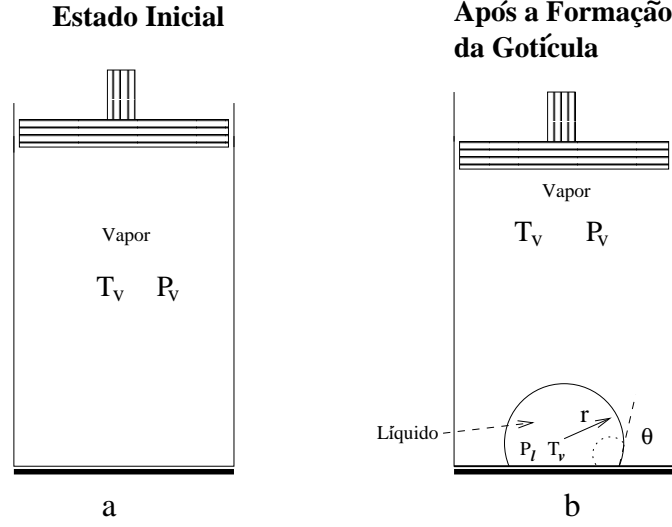


Figura 2.14: Sistema considerado na análise da formação de uma gotícula líquida por um processo de nucleação heterogênea. Figura adaptada de [10].

onde, por definição, $g_v(T_v, P_v) = u_v - T_v s_v + P_v v_v$. Depois da formação da gotícula, a função disponibilidade total será a soma das contribuições associadas ao líquido Δ_l , ao vapor Δ_v e às interfaces Δ_i , como mostra a Equação (2.80) [10].

$$\Psi = \Psi_l + \Psi_v + \Psi_i \quad (2.80)$$

A função disponibilidade para cada componente do sistema é dada por:

$$\Psi_l = m_l [g_l(T_v, P_l) + (P_v - P_l)v_l] \quad (2.81)$$

$$\Psi_v = (m_T - m_l)g_v(T_v, P_v) \quad (2.82)$$

$$\Psi_i = A_{lv}\sigma_{lv} + [(A_{sv})_i - A_{sl}]\sigma_{sv} + A_{sl}\sigma_{sl} \quad (2.83)$$

Fazendo uso da equação de Young ($\sigma_{lv}\cos\theta = \sigma_{sl} - \sigma_{sv}$), combinando as equações (2.76) e (2.83), podemos obter a seguinte expressão para a variação da função disponibilidade $\Delta\Psi$, associada à formação da gotícula [10]:

$$\Delta\Psi = \Psi - \Psi_0 = m_l [g_l(T_v, P_l) - g_v(T_v, P_v) + (P_v - P_l)V_l] + 4\pi r^2 \sigma_{lv} F \quad (2.84)$$

onde:

$$F = \frac{(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{4} \quad (2.85)$$

A Equação (2.84) é idêntica a expressão (2.70), do processo homogêneo, exceto pelo fator F , que aparece na Equação (2.84). Se a gotícula tem raio $r = r_e$, então está em equilíbrio termodinâmico com as vizinhanças, como discutido na seção anterior. Nesse caso, os termos g_l e g_v são iguais e a Equação (2.84) se reduz a:

$$\Delta\Psi_e = (4/3)\pi r_e^2 \sigma_{lv} F \quad (2.86)$$

Da mesma maneira que para a nucleação homogênea, $\Delta\Psi$ pode ser expandido em séries de potência para $r - r_e$. Os dois primeiros termos da expansão aparecem na Equação (2.87).

$$\Delta\Psi = \frac{4}{3}\pi r_e^2 \sigma_{lv} F - 4\pi\sigma_{lv} F (r - r_e)^2 + \dots \quad (2.87)$$

Claramente, continuam a valer os argumentos usados no caso da nucleação homogênea. A condição de equilíbrio corresponde a um máximo na variação da função disponibilidade, sendo portanto um equilíbrio instável. Também como naquele caso, gotículas que tenham raio menor que r_e desaparecerão espontaneamente, enquanto que aquelas cujos raios sejam maiores que r_e , crescerão espontaneamente [10].

2.5.4 Condensação por Gotas - Dropwise

Em muitas circunstâncias, um filme do líquido pode ser absorvido por toda, ou por parte da superfície sólida. No caso da água, por exemplo, que tem uma natureza polar, a tendência de suas moléculas se ligarem a porções da superfície sólida é maior. As porções de moléculas ligadas à superfície, podem servir de núcleo de condensação quando o vapor está num estado supersaturado, e assim, a condensação na superfície pode começar pela formação de gotas muito pequenas. Trata-se de um processo que na literatura tem sido chamado de *Condensação Dropwise* (por gotas). Tal processo é considerado bastante eficiente, pois a transferência de calor resultante pode ser muito maior do que em outros processos.

A condensação “dropwise” pode, portanto, ocorrer numa superfície sólida resfriada abaixo da temperatura de saturação do vapor das vizinhanças, sobre tudo em regiões onde *contaminantes molháveis* estão presentes, ou onde a superfície sofreu alguma alteração que favoreça a deposição das moléculas do fluido na superfície. Na prática esse processo pode ser obtido pela introdução de alguma substância, como um óleo na superfície sólida ou pela cobertura da superfície com algum polímero de baixa energia de superfície ou algum metal nobre. O primeiro processo é, em geral, temporário, pois o óleo pode se dissolvido ou mesmo escorrer para fora da superfície. O segundo processo é alvo de particular interesse, pois seus efeitos têm maior probabilidade de serem permanentes [10].

Durante o processo de condensação “dropwise”, o condensado aparece sob a forma de gotículas, as quais crescem na superfície e juntam às gotículas vizinhas. Quando as gotículas tornam-se suficientemente grandes (r approx $1mm$), podem ser removidas da superfície, pela ação da gravidade, se a superfície for inclinada ou por forças de drenagem devidas ao movimento do gás nas vizinhanças; ao se terminar o processo de remoção das gotas, a condensação inicia-se outra vez. Esse ciclo é responsável pela alta transferência de calor que caracteriza o processo [10]. A Figura (2.15) dá uma idéia visual do processo.



Figura 2.15: *Ilustração do processo de condensação dropwise.*

Apesar de muitos estudos, a condensação “dropwise” ainda é alvo de muitos debates. Dois diferentes modelos têm sido propostos. O primeiro modelo, proposta em 1937 por Eucken [10], é baseado na premissa de que a formação das gotículas se dá por meio de um processo de nucleação heterogênea, como o descrito na seção anterior. As gotículas são formadas e crescem em sítios de nucleação, enquanto que regiões da superfície, entre esses sítios, permanecem secas. As densidades típicas desses sítios ficam em torno de 10^7 a 10^9 sítios/ mm^2 [13].

Do ponto de vista experimental, McCormick e Baer apresentaram resultados que dão suporte à idéia de que gotas microscópicas crescem em uma superfície resfriada. Ainda os trabalhos de Umur e Griffith, mostraram que para pequenas diferenças de temperatura, a área entre gotículas permanece seca. Esses resultados indicam que não há um filme maior do que uma monocamada entre as gotículas, e que não ocorre condensação nessas áreas [10,20].

O segundo modelo para a condensação “dropwise”, proposto por Jakob em 1936 [10], supõe que a condensação ocorre através da formação de um filme extremamente fino na superfície sólida. Na continuidade do processo, este filme pode alcançar uma espessura crítica, em torno de $1\mu m$, na qual ocorrem rupturas e formam-se gotículas. A condensação continua na superfície entre as gotas, e o condensado produzido nessas regiões se junta às gotas por efeitos de tensão superficial. Na verdade, as gotículas também crescem pela ocorrência de condensação sobre elas mesmas. Trabalhos experimentais de Welch, Westwater, Sugawara

e Katsuda, indicam que a condensação ocorre entre gotículas e em filmes líquidos muito finos [10,20]. Tais resultados justificam a existência de debates em torno dos processos de condensação.

De acordo ainda com o segundo modelo, a taxa de condensação em gotas é menor quanto maiores forem essas gotas, pois oferecem maior resistência à transferência de calor. A razão entre o tamanho das gotas maiores e menores é, tipicamente, da ordem de 10^6 . O modelo indica que a maior parte do calor transferido durante a condensação dropwise, se transfere pelas porções da superfície cobertas por gotas menores.

Algumas Aplicações de Estudos Envolvendo Molhabilidade

Como já dito anteriormente, os estudos envolvendo molhabilidade têm lugar em várias aplicações tecnológicas. Assim, são mostradas a seguir, algumas pesquisas nessa área. Claramente, o propósito é de apontar para a atualidade desses estudos, e não se pretende, com esta exposição, abordar todos os exemplos de aplicações.

O primeiro exemplo é descrito por Beysens [5], que ao apresentar um estudo a respeito da formação do orvalho, em que são abordados aspectos da nucleação heterogênea, aponta para a “produção” de água limpa pela atmosfera. A condensação do vapor de água na atmosfera, ocorre nas proximidades da superfície da terra de duas formas diferentes: por nevoeiro ou por orvalho [23].

Uma vez postos os problemas com a falta de água que a humanidade pode vir a enfrentar, a umidade do ar (atmosfera) pode ser, em princípio, uma fonte alternativa de água limpa, especialmente para regiões áridas e semi-áridas [23]. Acredita-se que os antigos gregos atuavam, e com sucesso, no aproveitamento da água do orvalho para o abastecimento da cidade de Teodosia (atual Feodosia, Ucrânia) [5,23]. Essa informação histórica por vezes tem sido questionada, contudo, existe em Feodosia um grande condensador de umidade, esquematizado na Figura (3.1). Essa construção foi descoberta no início do século XX por F. I. Zibold, um engenheiro russo.

Segundo Zibold, aquele condensador chegou a fornecer mais de 350 litros de água por dia em 1912, enquanto que outros condensadores fornecem pouco mais de um litro por dia. Entretanto, escavações arqueológicas em mais de 80 montanhas não revelaram a existência desse condensador [23]. Essa controvérsia acabou despertando bastante interesse em pesquisas sobre condensadores.

Desde 1950, a formação do orvalho tem sido extensivamente investigada, tanto por

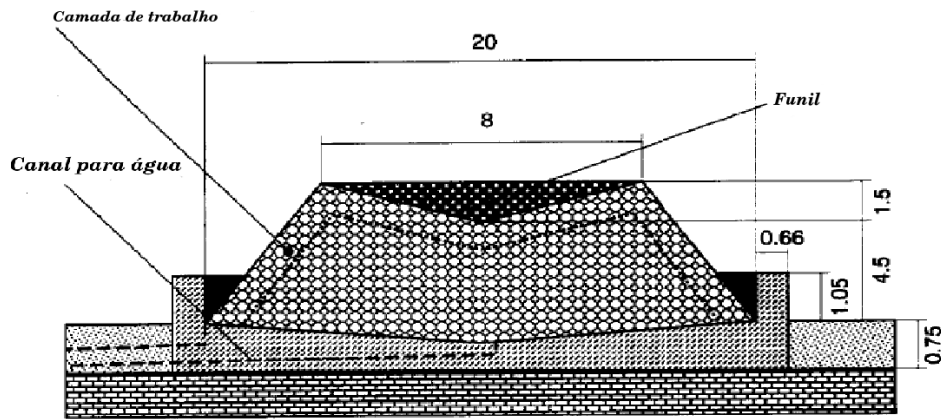


Figura 3.1: Esquema do condensador encontrado por F. I. Zibold (medidas em metros). Figura extraída de [23].

físicos, como por hidrologistas, sendo que estes estudam sua formação na natureza, e aqueles estudam sua formação em superfícies [23]. A formação do orvalho em superfícies ocorre particularmente com o resfriamento de superfícies, particularmente por irradiação térmica durante a noite [23,24].

De maneira geral, os condensadores têm como parâmetros relevantes: a temperatura T_s do substrato, seu calor específico c_c e sua massa M , a qual serve como indicativo de sua inércia térmica; outros parâmetros importantes são ainda, o calor específico c_a e a massa da água condensada m_a , a taxa de resfriamento por radiação a noite R_i , a taxa de aquecimento por radiação durante o dia R_s (sob o Sol) e a taxa de aquecimento ligada ao calor latente de condensação da água R_{cond} . Outro parâmetro relevante no processo, é a taxa de condensação, dm/dt , que é função da temperatura da atmosfera, da temperatura do substrato, velocidade do vento e umidade relativa do ar. Note-se a quantidade de parâmetros relevantes ligados ao comportamento do substrato e vizinhanças.

Um exemplo de estudo em que o comportamento do substrato e vizinhanças é considerado aparece no trabalho de Muselli *et al* [24]. Neste trabalho o comportamento de dois condensadores, como o que é mostrado na Figura (3.2), é comparado [24]. Um dos protótipos foi exposto à atmosfera e elevado em relação ao solo, enquanto que outro ficou próximo do solo mas fechado em relação à atmosfera. Ambos inclinados 30° em relação à horizontal. Segundo descrevem Muselli *et al* [24], o primeiro protótipo acabou tendo um rendimento ligeiramente maior do que o segundo, o que foi atribuído à influência da radiação térmica do

solo.



Figura 3.2: *Um dos protótipos estudado por Muselli et al. Figura extraída de [24].*

Além dos parâmetros listados, destaca-se também que heterogeneidades químicas ou geométricas do substrato, podem também alterar o rendimento do condensador. Uma gota que surge da coalescência de duas outras gotas, pode por efeitos das heterogeneidades do substrato não ser hemisférica. Sua área pode inclusive ser menor que a soma das áreas de duas gotas vizinhas ainda separadas. Beysens aponta para o fato que a condensação aumenta quando ocorre um decréscimo no ângulo de contato.

Essas características mostram que um bom condensador não é um condensador massivo. Um condensador “ideal” tende a ser como a grama, uma folha leve isolada termicamente de partes massivas e da terra, e em uma área aberta à energia radiante, embora a sua superfície seja hidrofóbica. Contudo, uma pequena massa, pode ser aquecida pelo ar das vizinhanças, limitando seu rendimento. Segundo Nikolayev et al [23], uma folha de polietileno pode ser um material que ofereça condições de “imitar” o comportamento da grama, no tocante à coleta de orvalho. Com um trabalho de simulações, em que se considerou, além dos parâmetros já listados, também a inclinação da folha em relação à horizontal, esse pesquisador e seus colaboradores (inclusive o próprio Beysens), apontou para o fato de que na ausência de evaporação, uma folha de polietileno pode fornecer até 1lm^{-2} de água [23].

Os parâmetros listados por Beysens levam a conclusão de que a formação (e coleta) do orvalho pode ser controlada, em resumo, por dois parâmetros chave: a temperatura e a

molhabilidade do substrato. Esses parâmetros podem influenciar a forma e o crescimento das gotas. As propriedades do substrato, no que diz respeito à molhabilidade, podem ser modificadas mediante tratamentos de superfície de maneira a incrementar a coleta do orvalho.

A coleta do orvalho atende não só ao objetivo de obter água, mas também se presta a questões estratégicas ligadas a agricultura. Sentelhas *et al* [22], num trabalho publicado em uma revista ligada a agricultura e meteorologia, trata da eficiência da coleta da umidade através de sensores.

Na verdade a questão tratada por Sentelhas está ligada à duração de umidade de folhas (LWD - que em inglês se escreve *leaf wetness duration*). A LWD é um dos mais importantes parâmetros agrometeorológicos no estudo de doenças em plantas. Em geral, a presença de umidade na superfície das folhas de plantas acaba fornecendo água para o desenvolvimento de patogenias que infectam o tecido foliar. Este parâmetro (o LWD) é, então, usado em muitos sistemas de prevenção de doenças, os quais fazem uso de fungicidas spray.

Algumas dificuldades surgem quando se propõe medidas de LWD, tais como a falta de um padrão de medida em função da exposição e do tipo de sensor. Estimativas por modelos físicos são, em geral, complexas, pois necessitam de muitas variáveis meteorológicas. Neste sentido, são desenvolvidos sensores com o objetivo de se imitar o comportamento de folhas na coleta de umidade, para e melhorar as possibilidades de medida de LWD.

Utilizando como sensor uma chapa lisa, contendo um circuito impresso, como ilustra a Figura (3.3). Sentelhas *et al*, fizeram medidas de LWD em alguns tipos de plantação: grama e trigo, em Elora, Canadá; grama e algodão em Piracicaba, Brasil.



Figura 3.3: Modelo de sensor para medida de LWD usado por Sentelhas *et al*.

Os sensores utilizados por Sentelhas *et al*, foram tratados com duas a três camadas

de tinta látex e, o que, segundo os próprios autores aumenta a habilidade dos sensores na detecção de pequenas quantidades de umidade (gotas menores que $1mm$ de diâmetro). Durante os experimentos os sensores foram colocados em várias posições, várias distâncias e vários ângulos em relação às plantas. Essas variações são em distância e em ângulo com a horizontal [22], sempre com o objetivo de aproximar as condições de funcionamento do sensor em relação ao comportamento das folhas.

Através de observações visuais, Sentelhas *et al*, mostram que a altura e ângulo do sensor LWD têm efeito nas medidas de coleta. Os melhores resultados foram obtidos em distâncias de $30cm$ e em ângulos de 30^0 a 45^0 em relação à horizontal. Sentelhas *et al*, contudo, apontam para a possibilidade de se melhorar a eficiência dos sensores na coleta da umidade, por meio de tratamento das chapas coletoras, como foi também indicado por Beysens [22].

As aplicações dos estudos da molhabilidade vão, ainda, além da coleta de orvalho. Outras possibilidades surgem quando se trata do controle de parâmetros ligados à molhabilidade através da aplicação de um campo elétrico, por exemplo. Trata-se de mais uma frente de pesquisa, a *eletromolhabilidade*.

Dois líquidos num tubo podem formar uma lente de alta qualidade óptica [21] e no trabalho de Kuiper e Hendriks, por exemplo, é apresentado um estudo sobre o movimento e variação na curvatura (e portanto da distância focal) desse tipo de lente, mediante a aplicação de um campo elétrico [21]. Particularmente, no caso dessas lentes, a focalização é encontrada pelo movimento e variação na curvatura das mesmas, e a fricção entre os componentes, nas partes moveis, é um dos principais agentes limitadores. A eletromolhabilidade surge como uma alternativa, na solução deste tipo de problema, uma vez que fornece uma possibilidade de controle eletrostático das tensões interfaciais entre sólido e líquido. Há na literatura [21], resultados que apontam para o uso da eletromolhabilidade na variação da forma de gotas líquidas, influenciando em suas propriedades ópticas.

Na figura (3.4) aparece um corte transversal das lentes estudadas por Kuiper e Hendriks. Um invólucro cilíndrico contém dois líquidos imiscíveis com diferentes índices de refração. Um dos líquidos é condutor, por exemplo uma solução salina, enquanto que o outro é isolante, como um óleo não polar. Se ambos os líquidos tem densidades iguais, a forma do menisco é esférica. Para se estudar a forma das lentes, os dois pesquisadores cobriram (o exterior) o invólucro com um eletrodo transparente. O interior do invólucro foi coberto com um isolante hidrofóbico. O eletrodo está em contato com o líquido condutor.

A aplicação da voltagem entre os eletrodos, Figura (3.4) resulta num campo elétrico que varia ao longo da seção transversal do isolante, o qual reduz a tensão interfacial entre os dois líquidos. Tal efeito se manifesta por uma variação do ângulo de contato entre o líquido

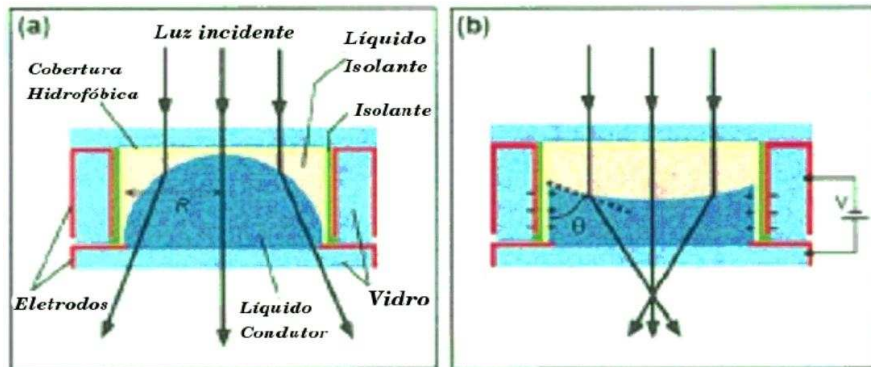


Figura 3.4: Corte transversal das Lentes estudadas por Kuiper e Hendriks a) sistema ainda sem a aplicação da diferença de potencial, b) sistema submetido a uma diferença de potencial. Figura adaptada de [21].

condutor e a parede do invólucro, o que se traduz pela alteração da forma do menisco e da distância focal da lente.

A Figura (3.5) mostra a variação na forma do menisco com o aumento na voltagem aplicada. Desta figura pode-se notar a variação suave na forma da lente, de convexa para a côncava.



Figura 3.5: Variação na forma do menisco mediante o aumento da voltagem aplicada. Figura extraída de [21].

No caso de lentes de 3mm de diâmetro, Kuiper e Hendriks puderam controlar a potencia das lentes, possibilitando uma variação entre -100 e 50 dioptrias [21]. Este alcance em variação é, por exemplo, muito maior que o alcance do olho humano que pode oferecer uma variação entre 20 e 24 dioptrias.

Do ponto de vista de aplicação, um dos destaques, é que as condições de operação

para essas lentes podem ser severas, chegando a trabalhar numa faixa de temperaturas que vai de -40 a $85^{\circ}C$.

A qualidade óptica das lentes obtidas por eletromolhabilidade está fortemente ligada à simetria radial do menisco. Nesse sentido, Kuiper e Hendriks, apontam para algumas limitações ainda existentes no processo, tais como a possibilidade de aberrações devidas a não-uniformidades decorrentes de rugosidades nas superfícies ou variações na espessura do isolante. Por outro lado, o controle dessas limitações, permite a implementação de processos de miniaturização dessas lentes, permitindo inclusive, a aplicação em câmeras de telefones celulares.

Quanto à resolução e ajuste focal, a eficiência dessas lentes é mostrada pelas imagens da Figura (3.6), que mostra três estruturas. A primeira imagem é de uma câmera de foco fixo, e as duas seguintes são de lentes líquidas focalizadas em $50cm$ e $2cm$ respectivamente. Testes de durabilidade mostraram bons resultados. Num ensaio em que as lentes foram expostas a acelerações da ordem de 10^3 vezes a aceleração da gravidade, não houve nenhum deslocamento permanente dos líquidos.



Figura 3.6: *Estrutura usada para ilustrar a eficiência das lentes líquidas na variação da focalização: a) imagem obtida com uma lente de foco fixo, b) imagem obtida com uma lente líquida focalizada a 50 cm, c) imagem obtida com uma lente líquida focalizada a 2 cm. Figura extraída de [21].*

Mas não é só na produção de lentes que a eletromolhabilidade aparece, Hayes e Feenstra [25], apresentam num trabalho de 2003, o uso desse fenômeno na produção de

papeis eletrônicos.

Os papeis eletrônicos têm seu funcionamento baseado no movimento controlado (via campo elétrico) de partículas, mas a velocidade de resposta desses sistemas tem sido limitada pela velocidade das partículas. Assim a manipulação de líquidos em microescala surge como uma alternativa para melhorar a resposta desses sistemas. Trata-se da produção de displays por meio da eletromolhabilidade.

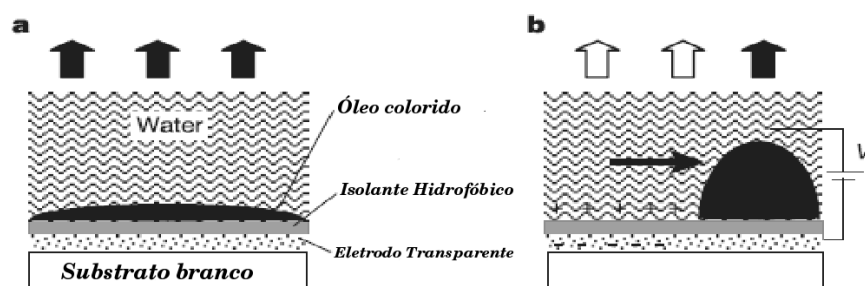


Figura 3.7: a) Princípio de funcionamento do display produzido por eletromolhabilidade: a) estrutura antes da aplicação da voltagem; b) ilustração da aplicação da voltagem ao sistema. Figura adaptada de [25].

O papel de Hayes e Feenstra utiliza o movimento de uma interface água-óleo, como mostra a Figura (3.7). Numa condição de equilíbrio, a influência das tensões interfaciais faz com que um óleo colorido se espalhe entre a água e o isolante hidrofóbico que cobre o eletrodo. Quando uma voltagem é aplicada entre o eletrodo e a água, Figura (3.7), o estado inicial não é mais energeticamente favorável. A energia do sistema pode ser baixada pelo movimento água em contato com o isolante, acarretando também o movimento do óleo.

O desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas, importantes no desenvolvimento de microfluidos em biotecnologia, também tem sido alvo de muitas pesquisas. Como confirmam Nakajima et al [26], o estudo de filmes cujo ângulo de contato é maior do que 150° , tem despertado grande interesse e entusiásticos estudos. Esses filmes, cujas superfícies são superhidrofóbicas são fabricados pela combinação apropriada da rugosidade e da baixa energia de superfície.

Segundo Nakajima et al [26], recentes trabalhos a respeito do escoamento em superfícies superhidrofóbicas, demonstraram que a adsorção de uma pequena quantidade de ar num filme como esse, pode formar um filme de ar, ao longo da superfície que interage com a água [26]. Este efeito remove cerca de 55 a 80% da fricção num ensaio de escoamento na superfície. Esse resultado pode ter aplicação no tratamento da superfície do pára-brisa de

um automóvel (o que pode aposentar o limpador), no caso de barcos ou no escoamento de líquidos em tubos ou canos.

Huang *et al* [27], por exemplo, relatam a formação de superfícies superhidrofóbicas estáveis por meio nanotubos de carbono alinhados (CNTs), cobertos com um filme fino de óxido de zinco (ZnO).

Medidas de ângulo de contato revelam a superhidrofobicidade da superfície estudada por Huang *et al* [27]. O ângulo de contato na interação com a água foi de 159° . Esse efeito, segundo os autores do trabalho, permaneceu por um longo período [27].

Huang *et al* mencionam ainda que a molhabilidade da superfície de *CNT* coberta com ZnO pode ter a sua molhabilidade alterada pela alternada exposição à radiação ultravioleta (UV) e armazenagem escura. Num processo como esse o ângulo de contato foi reduzido a 37° .

O estudo de superfícies superhidrofóbicas também tem lugar no desenvolvimento de sistemas auto-limpantes, em particular na imitação da superfície de algumas plantas que têm essa propriedade.

Otten e Herminghaus [28] descrevem o fantástico sistema de repulsão da água de algumas plantas, que combinado com a propriedade auto-limpante, dá origem ao que ficou conhecido como *efeito Lotus* (porque essas propriedades são vistas na planta *Nelumbo Nucifera Lotus*). Otten e Herminghaus, também observaram essas características, o efeito Lótus, no *Tropaeolum Majus*, o agrião indiano.

Os resultados do trabalho de Otten e Herminghaus [28], obtidos a partir de medidas de ângulo de contato e microscopia eletrônica, associam a hidrofobicidade da superfície das folhas dessas plantas, à rugosidade e a algumas estruturas elásticas, como cabelos, presentes nestas superfícies [28]. Com vistas a aplicações tecnológicas, o modelo de descrição usado por Otten e Herminghaus associa essas estruturas a nanotubos de carbono.

O efeito Lotus é também mencionado no trabalho de Fürstner *et al* [29], em que é apresentado um estudo, com base em medidas de ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura, de três tipos de superfícies superhidrofóbicas: amostras de Silício com diferentes tipos de arranjos regulares hidrofobizados por tratamento químico, réplicas de folhas de plantas auto-limpantes, feitas de polímeros hidrofóbicos, e folhas de metais comerciais. Os resultados de Fürstner *et al* [29] apontam para a viabilidade de tratamentos de superfícies, no desenvolvimento de estruturas hidrofóbicas auto-limpantes.

Onda *et al* [30], apresentaram um trabalho teórico e experimental, a molhabilidade de superfícies com estruturas fractal. Nesse trabalho o ângulo de contato foi estudado em função do comportamento fractal da superfície.

Os resultados de Onda *et al*, mostram que certas superfícies com estrutura fractal

podem ser superhidrofóbicas. O ângulo de contato da água com uma superfície polimérica, feita de Alkieteno por exemplo, pode chegar a 174° .

Num recente trabalho ligado à Lucent Technologies e aos Laboratórios Bell, Lifton e Simom [31] apresentaram detalhes sobre um novo modelo de bateria, baseada em materiais superhidrofóbicos nanoestruturados.

Ambos os eletrodos da bateria de Lifton e Simom, são formados em superfícies de silício nanoestruturadas, tratadas para se tornarem superhidrofóbicas. Tal configuração leva a separação do líquido eletrolítico em relação aos eletrodos. Quando a bateria é posta a fornecer energia, a eletromolhabilidade promove a penetração dos eletrólitos nos eletrodos, iniciando a reação eletroquímica [31]. Essa configuração, segundo Lifton e Simom, reduz o volume inutilizado da bateria.

De fato, como já foi dito, não é o objetivo de a presente seção esgotar a quantidade de aplicações dos estudos da molhabilidade, mas apontar para atualidade e relevância de seu estudo. Note-se a presença desses fenômenos tanto no desenvolvimento de tecnologia de ponta na área eletrônica, como também nas áreas ambientais e de agricultura. Outras aplicações podem ainda ser encontradas na medicina, em processos de esterilização; na botânica, em que alguns micro-organismos têm um comportamento hidrofílico e adição de bactericidas à água pode prover sistemas de esterilização ou ainda em genética, onde a molhabilidade pode ser usada na identificação de certas proteínas, por conta de suas interações de adsorção.

Processo Experimental

4.1 Materiais e Métodos

Como já dito na introdução do presente trabalho, o objetivo principal é um estudo do controle e variação da molhabilidade da superfície de um material comercial. Particularmente, a construção de imagens nessa superfície por meio do controle da molhabilidade, dito de outra forma, pelo estabelecimento de padrões hidrofóbico/hidrofílico.

Neste trabalho a construção de imagens atende a um interesse de cunho científico, mas não pode ser esquecido o caráter comercial que o projeto pode adquirir, pois carrega a idéia da comunicação visual, muito presente nas estratégias de “marketing” de nosso tempo. Portanto a superfície estudada e utilizada no trabalho foi escolhida em meio a essa perspectiva. Buscou-se um material comercial, de qualidade e já estabelecido no mercado.

Por conta da tradição, qualidade e consolidação no mercado foi escolhida uma película de vinil auto-adesiva da marca $3M^{MR}$. Esta película pertence à linha $3M\ Scotchcal^{MR}$ e da série $BR3700$, cujo catálogo descritivo aparece em Anexo. Este material foi adquirido junto ao distribuidor $3M^{MR}$ em Curitiba, que forneceu também um guia de cores, mostrado na Figura (4.1). Note-se pela Figura (4.1) que a variedade de cores indica um cuidado adicional. Por se tratar de um processo em que a comunicação visual é importante, se fez necessária a escolha de uma cor que oferece um contraste suficientemente capaz de evidenciar a imagens a serem construídas. Tal processo requer ainda uma análise adicional da molhabilidade das películas de difentes cores, com o objeto se determinar a invariância dos desse parâmetro mediante as mudanças de cores.

A caracterização do vinil, no que diz respeito à sua composição química, tanto antes dos processos de tratamento quanto depois destes, foi feita por espectroscopia fotoelétrica de raios-x (XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*), usando um equipamento *Microtech* modelo $ESCA3000$ que trabalha com uma pressão de base de $2 \times 10^{-10}mbar$, ou seja,



Figura 4.1: *Guia de cores disponíveis para o vinil utilizado, fornecido pelo distribuidor 3M em Curitiba.*

ultra alto vácuo. Este nível de pressão é sustentado por um sistema de bombas iônicas e turbomoleculares, para que durante a análise, a superfície esteja livre de contaminantes. O sistema ainda possui uma fonte de raios-x de e um analisador semi-hemisférico. Estes estudos foram realizados no Laboratório de Superfícies e Interfaces (*LSI*) da própria Universidade Federal do Paraná (*UFPR*). Este sistema é esquematizado na Figura (4.2).

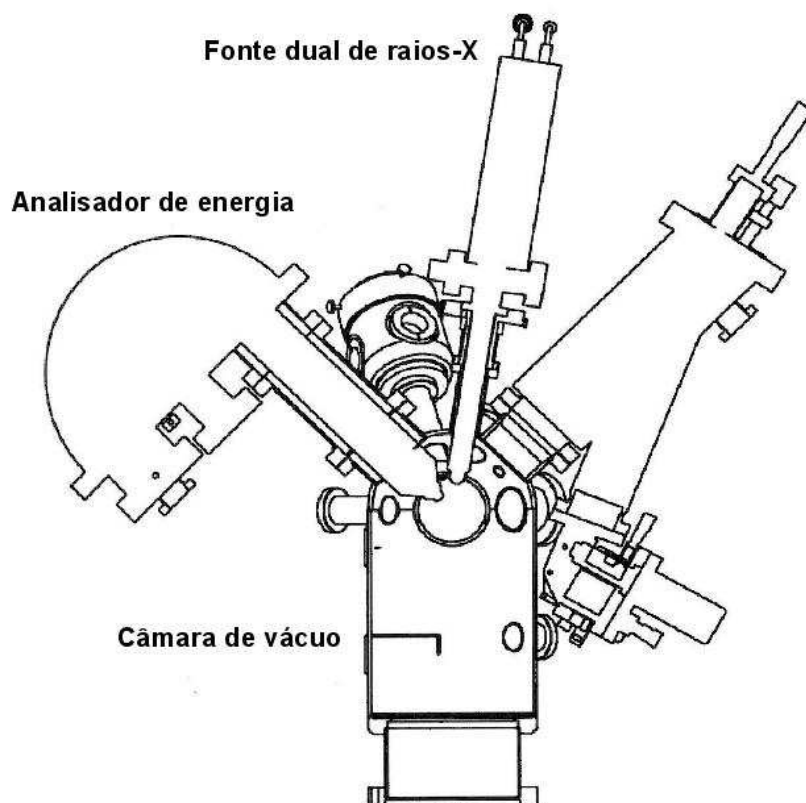


Figura 4.2: Esquema de um sistema XPS utilizado na caracterização de amostras. Figura adaptada de [32]

Também conhecido como *ESCA* (*electron spectroscopy for chemical analysis*, do inglês espectroscopia de elétrons para análise química, *XPS*) tem seu funcionamento baseado no efeito fotoelétrico, descoberto em 1887 por Heinrich Hertz. O efeito fotoelétrico se manifesta quando a luz incide sobre uma superfície, provocando a emissão de elétrons dessa superfície[32,33]. Thomson e Lenard, demonstraram, independentemente, que a luz provoca a emissão de cargas livres e negativas da superfície de um metal. Num de seus trabalhos publicados em 1905, Einstein propôs que a energia luminosa não era emitida num espectro contínuo, mas quantizada. Esse *quantum* de energia foi denominado fóton. A equação associada a esse quantum de energia, no efeito fotoelétrico é [32,33]:

$$E_K = h\nu - \phi$$

onde E_K é a energia cinética dos fotoelétrons, h é a constante de Plank, ν é a frequência de oscilação de fóton incidente, e ϕ é a função trabalho do material. A energia associada ao quantum de energia é dada por $h\nu$ [33].

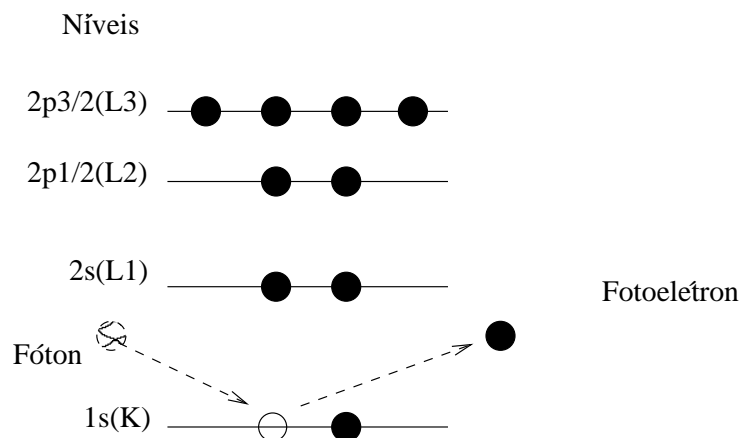


Figura 4.3: Diagrama de níveis de energia que ilustra o processo de excitação de fotoelétrons na técnica de XPS.

A Figura (4.3) ilustra o processo de excitação de um fotoelétron quando se irradia a amostra com raios-x. A interação dos fótons com os átomos, causa, por efeito fotoelétrico, a emissão de elétrons. Os elétrons de um átomo estão em órbitas de energia bem definida, características de cada elemento [32,33]. A técnica de XPS reproduz diretamente a estrutura a nível eletrônico, particularmente da superfície da amostra, revelando os elementos presentes nesta superfície [32].

A energia cinética dos elétrons emitidos é dada por:

$$E_K = h\nu - E_b - \phi$$

onde E_K é a energia do fotoelétron emitido e E_b é a energia de ligação do elétron, considerada como a diferença de energia entre o estado final e inicial, depois de o fotoelétron ter partido do material [32,33].

O espectro XPS é obtido como um gráfico do número de elétrons detectados contra a energia de ligação, como será visto na próxima seção. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação das linhas de emissão dos fotoelétrons emitidos. A intensidade dos picos de energia encontrados pela técnica, é proporcional ao número de átomos no volume detectado. Além de identificar

os elementos presentes na superfície, a técnica permite verificar como esses elementos estão ligados no material [32].

Os átomos superficiais das amostras são excitados com fontes de raios-x, utilizando-se as linhas principais do $MgK\alpha$ ($1253,6eV$) ou $AlK\alpha$ ($1486,6eV$) com larguras de linhas respectivamente de $0,7eV$ e $0,8eV$. Essas linhas são mais intensas e frequentemente as mais utilizadas, porque suas energias são suficientes para excitar pelo menos um fotoelétron ao nível de caroço, de praticamente todos os elementos da tabela periódica [32,33].

O tratamento da superfície foi feito em duas localidades. Primeiramente o tratamento foi feito pelo próprio autor do presente trabalho, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Unidade Diferenciada da Universidade Estadual Paulista (*UNESP*) em Sorocaba-SP. Este tratamento foi feito pelo processo de imersão em plasma. O aparato experimental deste sistema é esquematizado na Figura (4.4).

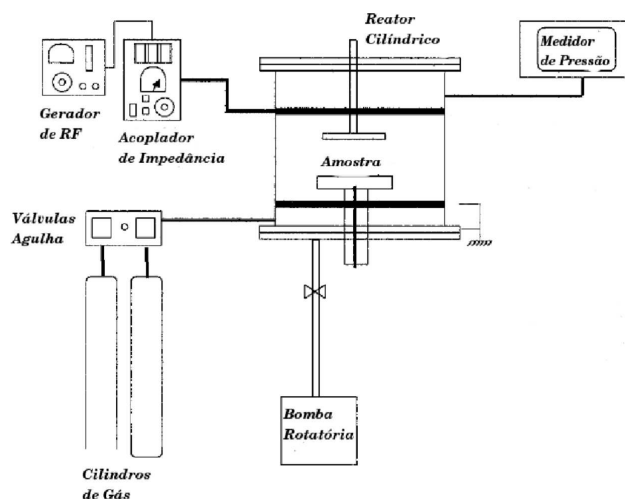


Figura 4.4: Esquema do aparato experimental para o processo de imersão em plasma. Figura adaptada de [6].

O aparato mostrado pela Figura (4.4), é composto por um reator cilíndrico de vidro, com cerca de $15cm$ de diâmetro, fechado por discos de alumínio. No interior do reator, estão os eletrodos e o porta amostras. Esses eletrodos estão conectados a um gerador de sinal em radiofrequência *RF Tokyo Hy – Power* ($RF – 150 - 13.56MHz$) com um sistema acoplador de impedância da mesma marca (*Matching Box MB – 300, 13.56MHz*). A potência nominal do gerador *RF* tem uma faixa de $30 – 70W$ para a potência de excitação e de $2 – 5W$ para o acoplamento de impedância.

A pressão de base, no interior do reator, foi mantida a $8,0 \times 10^{-3}torr$ antes da exposição ao gás, e a $1,5 \times 10^{-1}torr$ com a presença do gás (pressão de excitação), por uma

bomba de vácuo rotativa *Edwards* (*E2M18*), sendo as medidas de pressão, feitas por um equipamento da mesma marca (*Active Pirani Gauge*).

No interior de reator, o gás é ionizado pelo campo elétrico fornecido pela fonte *RF*. O plasma pode ser visualizado pela “coloração” no interior do reator, que é característica de cada gás. A amostra, que no presente trabalho é a superfície do vinil, é bombardeada com esses íons. Esse bombardeio acaba “arrancando” alguns átomos da superfície, modificando-a. Neste trabalho, pretende-se que essas modificações aumentem a quantidade de grupos polares na superfície do vinil. Foram utilizados três diferentes gases para a imersão em plasma: Oxigênio (*White Martins 4.0 analítico*), Nitrogênio (*White Martins 5.0 analítico*) e Argônio (*White Martins 5.0 analítico*). Na próxima seção serão mostrados os resultados obtidos com cada um destes gases. A Figura (4.5) mostra aspecto do plasma durante o tratamento da amostra.



Figura 4.5: *Aspecto do plasma de argônio utilizado no tratamento do vinil no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Unidade Diferenciada da Universidade Estadual Paulista, UNESP, em Sorocaba-SP*

As medidas de ângulo de contato foram feitas pelo método da gota séssil, em um goniômetro (*Ramé-Hart 100 – 00*). Este equipamento, mostrado na Figura (4.6), possui uma câmera (*CCD*) que grava a imagem da gota. Essa imagem é tratada num algoritmo que

determina o ângulo de contato.

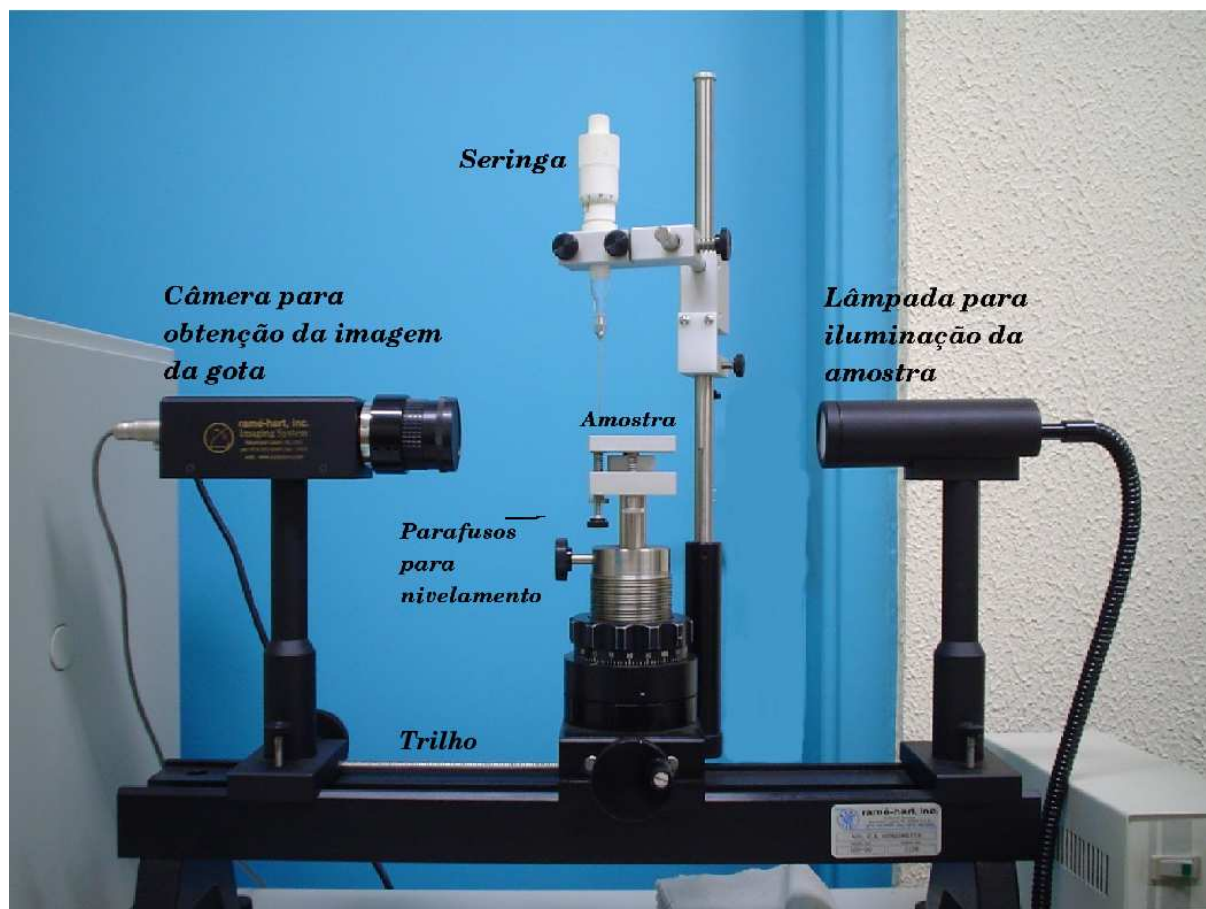


Figura 4.6: Foto do conjunto associado ao goniômetro utilizado nas medidas de ângulo de contato. Este sistema também se localiza no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Unidade Diferenciada da Universidade Estadual Paulista, UNESP, em Sorocaba-SP

O material a ser estudado no goniômetro é colocado no porta amostra, na superfície deste material é depositada a gota para a que o sistema obtenha a imagem e faça a medida de ângulo de contato. A gota é depositada por meio de uma seringa conta-gotas, que também aparece na Figura (4.6). Esta seringa permite que seja depositada apenas uma gota na superfície, em cada medida. A posição dessa seringa é ajustável, tanto para uma maior aproximação da amostra, quanto para um afastamento ou um descolamento no plano da amostra. Após os ajustes a seringa permanece fixa através de suportes. A Figura (4.7) mostra uma foto das duas seringas utilizadas.

O objetivo do presente trabalho é a construção de imagens com gotas de água na superfície de um vinil, por meio da variação da molhabilidade desta superfície. Assim, medidas de ângulo de contato com água são imprescindíveis. Além do processo de destilação

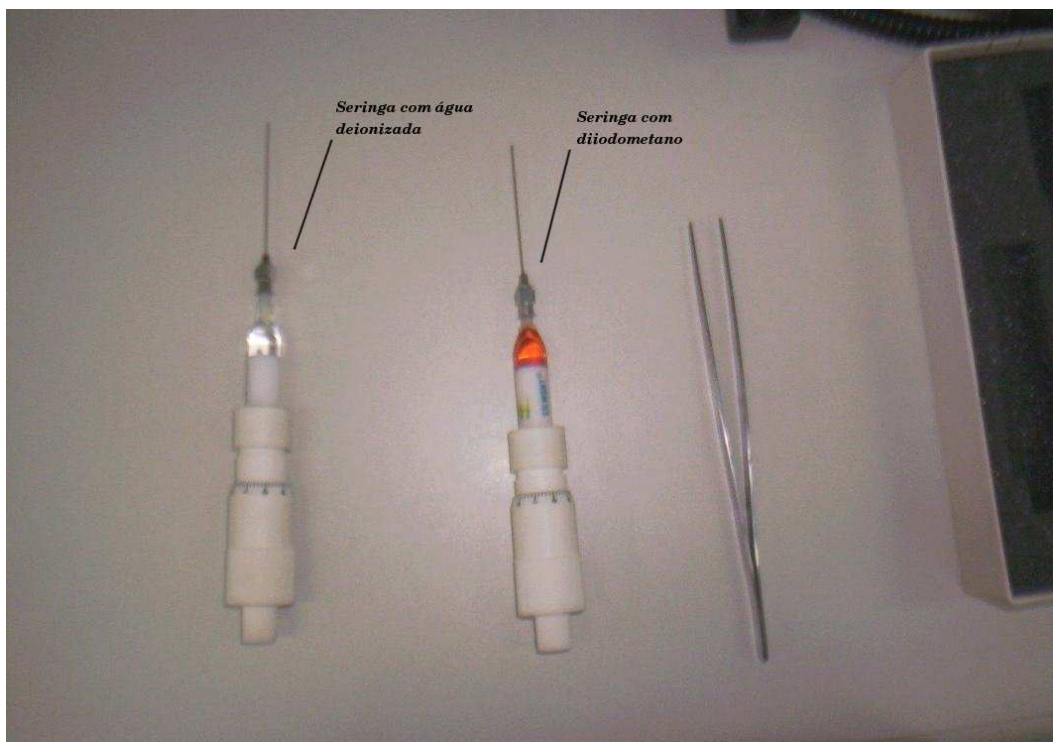


Figura 4.7: *Seringas utilizadas para a deposição das gotas na superfície do material para a medida do ângulo de contato. Uma delas possui água deionizada e a outra possui diiodometano.*

é importante que a água utilizada também esteja livre de íons adicionais. Portanto, nessas medidas utilizou-se água deionizada.

A Figura (4.7) mostra também uma seringa que contém diiodometano. Esse fluido é apolar e interage com os componentes dispersivos da superfície do material onde é depositado. Este fluido é útil para medidas de energia de superfície. Em princípio, espera-se que o tratamento com plasma pode alterar a energia das superfícies. O programa ligado ao goniômetro permite que se faça essa medida também.

Como apontado na seção 2.3, a energia de uma superfície pode ser descrita pela soma de componentes dispersivos (d) (associados aos grupos apolares presentes) e polares (p) (associados aos grupos polares presentes na superfície). O programa possui em seu algoritmo, as tensões superficiais da água deionizada (σ_1) e do diiodometano (σ_2). Com o uso da Equação (2.31) para cada líquido, o programa pode montar um sistema de equações (4.1 e 4.2) e calcular as componentes polar e dispersiva da energia de superfície, a partir de medidas de ângulo de contato.

Reescrevendo a Equação (2.31) para a água deionizada e para o diiodometano, obtemos:

$$\sigma_1(\cos\theta_1 + 1) = \frac{4(\sigma_S^d\sigma_1^d)}{\sigma_S^d + \sigma_1^d} + \frac{4(\sigma_S^p\sigma_1^p)}{\sigma_S^p + \sigma_1^p} \quad (4.1)$$

para a água deionizada, e

$$\sigma_2(\cos\theta_2 + 1) = \frac{4(\sigma_S^d\sigma_2^d)}{\sigma_S^d + \sigma_2^d} + \frac{4(\sigma_S^p\sigma_2^p)}{\sigma_S^p + \sigma_2^p} \quad (4.2)$$

para o diiodometano.

Os ângulos θ_1 e θ_2 , são os ângulos de contato medidos com água deionizada e diiodometano respectivamente. A solução desse sistema de equações fornece então as duas componentes da energia de superfície. Este procedimento é chamado de método harmônico, que segundo Wu [15], pode ser aplicado com sucesso no caso de interações entre um polímero e um líquido qualquer.

Para que as medidas ao goniômetro sejam eficazes, todo o sistema precisa estar alinhado, nivelado e com uma iluminação adequada, do contrário a medida pode ser “falseada”. Por isso, o sistema oferece a possibilidade de ajuste da intensidade da iluminação, que é monitorada através da câmera. Um exemplo de medida em que a iluminação não está adequada é mostrado na Figura (4.8). Note-se que a pela figura, que os cantos da parecem estar suspensos, com uma iluminação adequada esse efeito não deve aparecer.

Como se vê pela Figura (4.6), o sistema de medida de ângulo de contato possui na base do porta amostras um conjunto de parafusos. Esses parafusos permitem que o

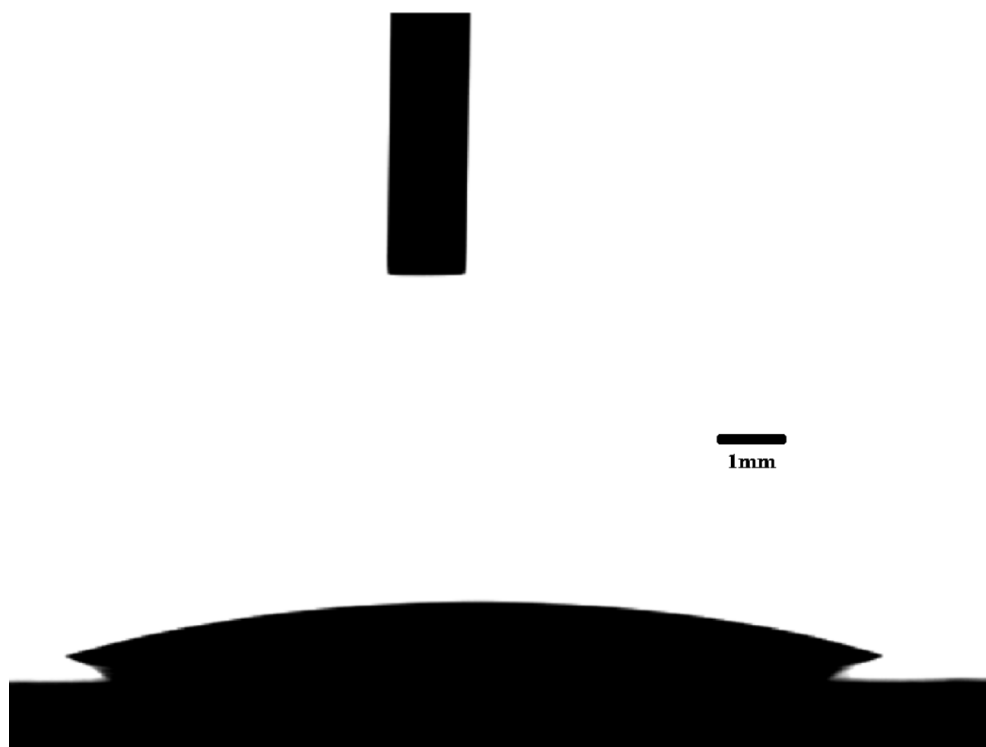


Figura 4.8: *Imagem de uma gota, obtida ao goniômetro, sob uma iluminação não adequada.*

porta amostras tenha quatro graus de liberdade, sendo três nos eixos cartesianos e um em inclinação.

Tanto o suporte da câmera, como os suportes do porta amostra e da lâmpada podem, através do manuseio dos parafusos, ser transladados ao longo do trilho, mostrado na Figura (4.6), que sustenta o sistema. Essa possibilidade é importante, pois a posicionamento da amostra em relação à câmera e em relação à lâmpada, pode, em cada caso, melhorar ou piorar a imagem. A melhor posição para medida, neste eixo pode ser encontrada pelo ajuste dos parafusos.

Outros dois graus de liberdade, estão associados ao ajuste dos parafusos para o movimento do porta amostra no eixo vertical em relação ao trilho, e para um movimento horizontal perpendicular ao trilho. Neste caso o movimento no eixo vertical permite que a amostra seja aproximada ou afastada da seringa tanto para a deposição da gota, quanto para se melhorar a imagem. A possibilidade de movimento no eixo horizontal perpendicular ao trilho, além de também permitir uma melhor localização da imagem da gota, oferece também a possibilidade de deposição de gotas em pontos diferentes de superfície da amostra.

Outros três parafusos, mostrados na Figura (4.9), permitem que se ajuste a inclinação do porta amostras. A amostra não pode estar inclinada, pois o efeito gravidade pode levar a um escoamento, ou uma pequena deformação da gota, o que também pode afetar as medidas.

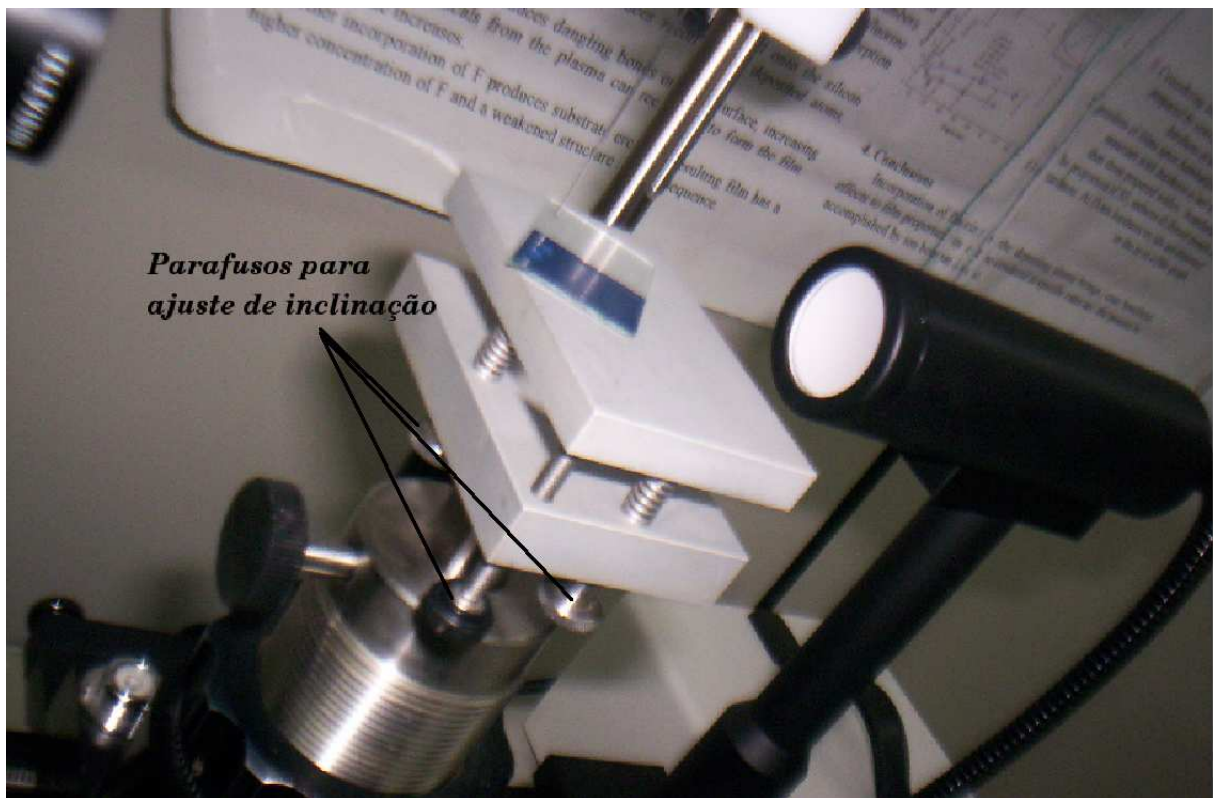


Figura 4.9: Foto do conjunto associado ao goniômetro utilizado nas medidas de ângulo de contato. Este sistema também se localiza no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Unidade Diferenciada da Universidade Estadual Paulista, UNESP, em Sorocaba-SP

Também foram feitas análises da rugosidade das amostras no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da *UNESP* em Sorocaba. Este trabalho teve a colaboração da Professora Dra. Elidiane C. Rangel, que fez as análises. O equipamento utilizado foi um Nanoindentador Hysitron Triboindenter. Este equipamento é utilizado na determinação de propriedades mecânicas, como dureza, rigidez e módulo de elasticidade, de superfícies e filmes finos através de nanoindentação. Com ele é possível caracterizar-se, por exemplo, camadas superficiais modificadas por tratamentos químicos, térmicos, nitretação a plasma, etc., ou ainda avaliar-se a qualidade de revestimentos protetivos aplicados sobre ferramentas e dispositivos ópticos. Além disto, ele possibilita a avaliação da adesão de revestimentos (como filmes finos, tintas e vernizes), do coeficiente de atrito, da rugosidade e das resistências a risco e a desgaste de superfícies sólidas.

O princípio de funcionamento do Nanoindentador é baseado na interação de uma sonda com a amostra presa a um suporte. O raio desta sonda é de $100nm$. O sistema opera mediando as forças de interação entre a sonda e a amostra, que dependem de fatores como a rugosidade da superfície. Essas forças são descritas pelo potencial de Lennard Jones, estudado na seção 2.4.5 deste trabalho.

Neste trabalho, as deflexões da sonda quando da interação com a amostra, caracterizam a rugosidade da superfície, por meio de medidas das forças de interação entre a sonda e a amostra. Um algoritmo associado ao sistema, traduz essas medidas em imagens bidimensionais ou tridimensionais.

Para as análises das amostras deste trabalho, foram varridas áreas de $50\mu m^2$, com uma frequência de varredura de $0,7Hz$. O sistema trabalhou mantendo uma força normal de $2,5\mu N$.

Uma segunda etapa de tratamento da superfície do vinil foi feita no Laboratório de Nanoestruturas e Sensores (*LANSEN*) da Universidade Federal do Paraná (*UFPR*), em um sistema parecido com o anterior, mas com o uso de um plasma a uma voltagem de $7KV$, em corrente contínua (*DC*) e pressão de $0,1torr$. Este trabalho foi feito apenas com o objetivo de se testar a técnica para amostras maiores.

Voltando à questão da comunicação visual, foi escolhido o símbolo da Universidade Federal do Paraná (*UFPR*) como modelo de imagem a ser gerada através das gotas nos padrões hidrofóbico/hidrofílico. Assim foi construída uma máscara metálica com o símbolo da UFPR, pela *STAMPGRAF* - Serigrafia Técnica e Artes Gráficas LTDA. Um modelo para a máscara foi desenhado nos computadores da *UFPR* e a *STAMPGRAF* o implementou. O diagrama com as especificações e dimensões da máscara aparece no Anexo B.

A figuras (4.10) e (4.11) mostram fotos da máscara pronta para utilização. Esta máscara é composta de três partes, duas destinadas à sustentação da amostra e uma terceira

com a imagem a ser tratada a plasma. Na Figura (4.10) são mostradas duas destas chapas sendo comparada com o projeto feito pela *STAMPGRAF*. Na Figura (4.11) as três chapas estão montadas de maneira a ilustrar a sua composição. Note-se que a chapa que contém o símbolo da UFPR fica entre as duas outras. A primeira chapa tem vazados retangulares e a terceira não possui vazados. A amostra fica entre a segunda chapa e a terceira.

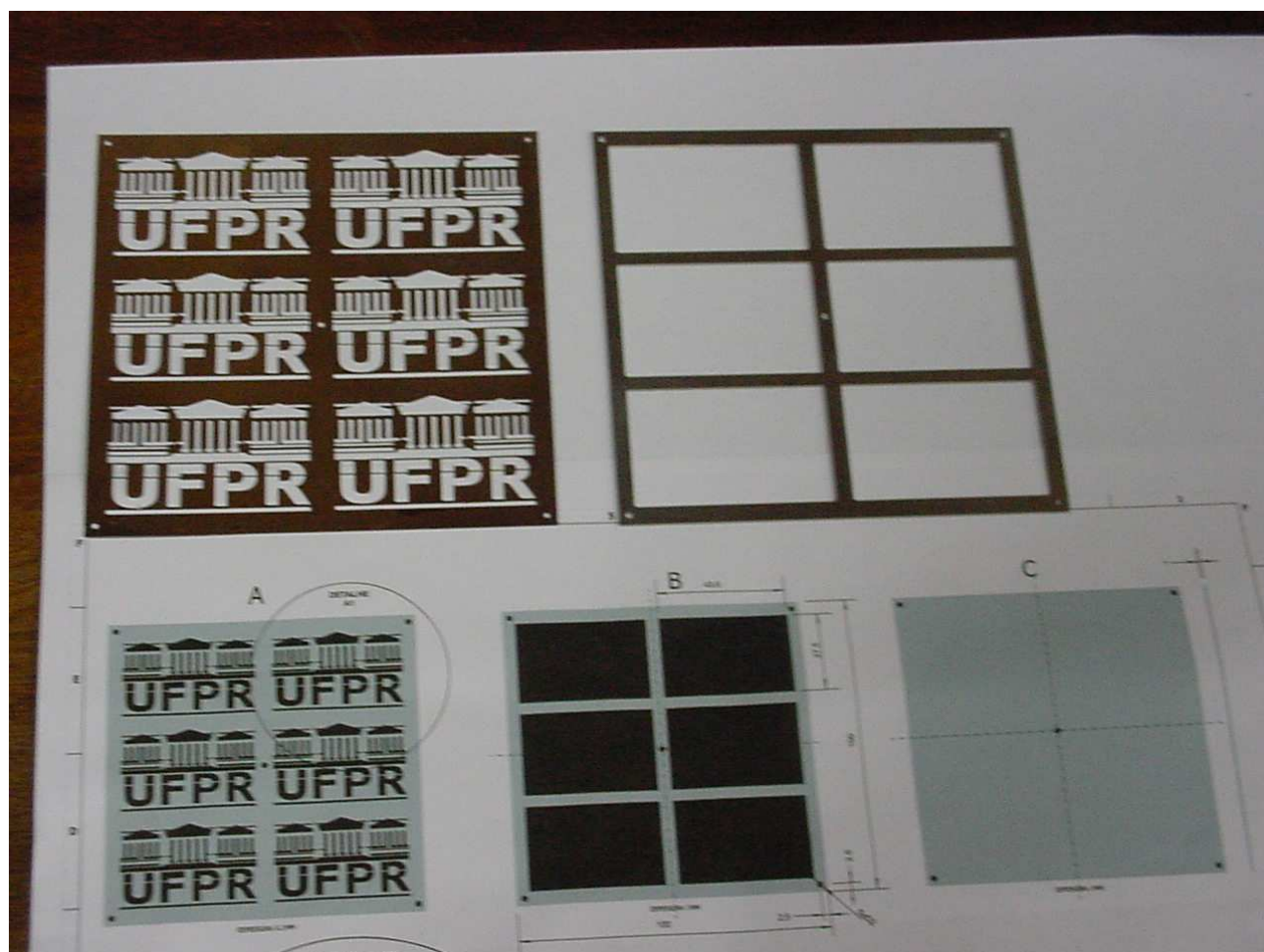


Figura 4.10: *Máscara utilizada no processo de tratamento das amostras sendo comparada com o projeto feito pela STAMPGRAF.*

Diante da variedade de cores disponíveis foram realizados estudos em amostras de oito cores diferentes: azul marinho, branco, verde, amarelo, vermelho, preto, cinza e transparente. Em cada uma das cores foram realizadas medidas de ângulo de contato e energia de superfície, antes e depois do tratamento. A realização dos estudos em variadas cores, se deve à necessidade de constatação da invariabilidade dos efeitos de molhabilidade com as mudanças de cor.

Do ponto de vista de aplicação em comunicação visual, o critério para escolha de uma



Figura 4.11: *As três chapas que compõem a máscara juntas.*

cor foi o contraste oferecido pela presença de gota de água na superfície. De maneira geral a presença de gotas de água é mais evidente em superfícies de cores escuras. Assim, foram escolhidas, junto ao guia de cores do fornecedor 3M, algumas cores mais fortes para alguns testes. Os testes consistiram em colar alguns pedaços dessas películas (um pedaço de cada cor escolhida) em latas de cerveja cheias de água. Essas latas foram escolhidas por serem de uso comercial, e um dos objetivos do trabalho é justamente o uso comercial das películas desenvolvidas.

Já com as películas, as latas foram colocadas num refrigerador, de tal maneira a resfriar a água. Depois de retiradas do refrigerador, as latas foram colocadas à temperatura ambiente para a coleta da umidade das vizinhanças. A cor da película escolhida deveria ser aquela que oferecesse o melhor contraste com o crescimento das gotas.

Pelas imagens das Figuras (4.12), (4.13) e (4.14), percebe-se que as cores mais escuras oferecem um contraste maior, em outras palavras, as gotas aparecem melhor. Por essa razão, a cor escolhida para a apresentação das imagens nas sequências do trabalho, foi o azul marinho.

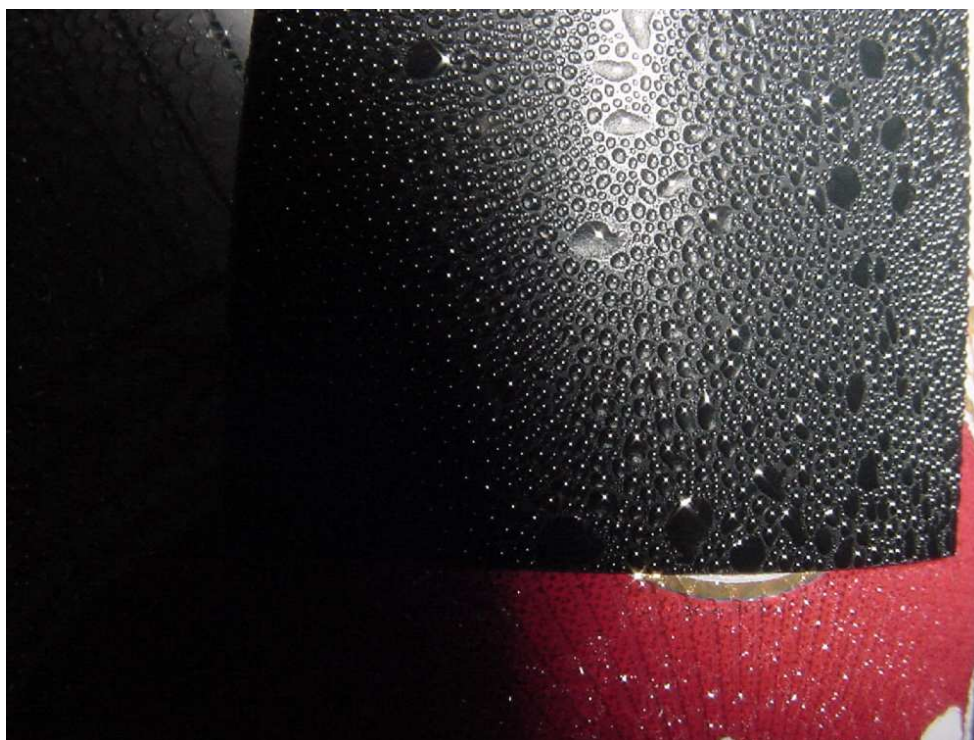


Figura 4.12: *Condensação de gotas numa amostra da cor preta.*

Um ensaio de modificação da superfície do vinil também foi feito. Com uma pequena haste de algodão, umedecida em detergente líquido, foram desenhadas letras na superfície das películas. O comportamento esperado para uma película de vinil (um material polimérico)



Figura 4.13: Condensação de gotas numa amostra da cor azul marinho.



Figura 4.14: Condensação de gotas numa amostra da cor branca.

estaria bastante próximo de hidrofóbico, e as regiões inscritas com detergente teriam um comportamento mais próximo de hidrofílico, o que se manifestaria pela presença das letras quando do crescimento das gotas.

Novamente as latas (cheias de água e com as películas inscritas com detergente) foram colocadas no refrigerador. Depois de colocadas à temperatura ambiente, o crescimento das gotas na superfície das latas, revelou a presença das letras, evidenciando a mudança na superfície pela presença do detergente líquido.

4.2 Resultados e Discussão

A amostra escolhida foi caracterizada por meio de uma análise em *XPS*. O espectro, obtido é mostrado na Figura (4.16), onde é mostrado um gráfico dos picos de intensidade contra as energias de ligação dos estados eletrônicos da superfície do vinil.

A figura (4.16) mostra a posição de cada elemento no espectro. Estas posições diferem cerca de 3, 5eV dos valores de energia de ligação tabelados, pois a amostra é isolante e durante a análise, fica carregada, o que acaba se traduzindo num deslocamento em energia na posição dos elementos no espectro obtido. É o caso do Carbono, por exemplo, cuja posição, em condições normais, é em 284, 5eV [32], mas no espectro levantado é de 288eV.

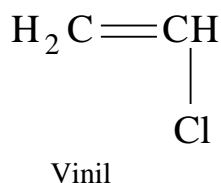


Figura 4.15: *Fórmula química do monômero do vinil.*

A análise do espectro do *XPS* mostra a forte presença de Cloro e Carbono, elementos característicos da fórmula do vinil, como mostra a Figura (4.15), onde aparece a fórmula química do vinil tal qual a da literatura.

A análise em *XPS* também revelou a presença de contaminantes como Cádmiio (*Cd* 3d^{5/2}), Bário (*Ba* 3d^{5/2}) e Zinco (*Zn* 2p^{3/2}) na amostra, elementos considerados tóxicos para uso em embalagens de alimento. Esse comportamento manifestou-se mesmo após uma limpeza cuidadosa da superfície com álcool isopropílico.

Desde o início do processo de caracterização e tratamento das amostras, foi estabelecido um contato com a central de atendimento ao consumidor da 3M. Poucas informações foram divulgadas a respeito do vinil, por conta do que se costuma chamar de *segredo industrial*, no Anexo A aparece um descritivo com algumas informações do processo de produção

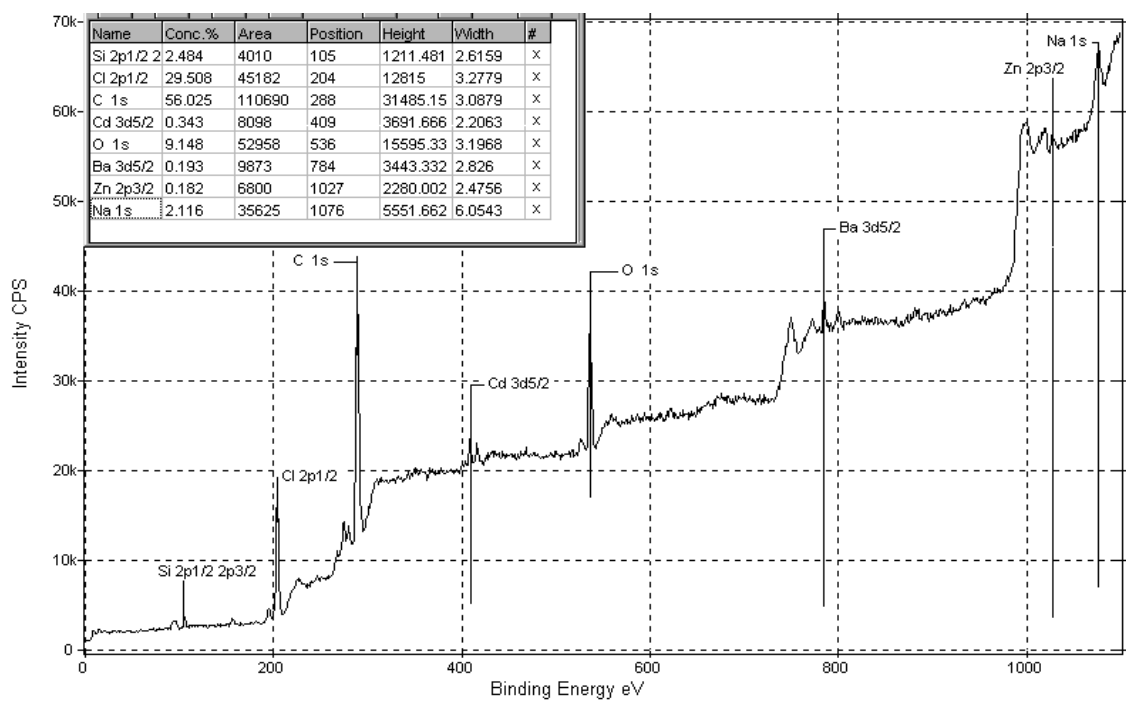


Figura 4.16: *Espectro da amostra obtido por XPS antes do tratamento.*

do vinil, mas sem referência a presença de Cádmiio, Bário e Zinco, situação que levou a um contato com a divisão de pesquisa e desenvolvimento da 3M do Brasil. As informações cedidas, em caráter informal, limitaram-se a dar conta de que esses elementos são utilizados apenas como estabilizantes térmicos durante o processo de calandragem do vinil.

O processo de calandragem é utilizado para a confecção de filmes planos, chapas e laminados que são posteriormente termoformadas dando origem a produtos para a indústria de embalagens alimentícia, farmacêutica, automobilística e outras. A principal vantagem é obter um material com espessura constante e com um excelente acabamento.

O processo de calandragem consiste em extrusar o composto de polimérico formando um cordão ou uma fita que será depositado em um sistema de cilindros aquecidos que formam a calandra. Dependendo da tecnologia utilizadas as calandras podem ter números diferentes de cilindros. Normalmente, a calandra tem quatro rolos de tamanhos disitintos, que giram a velocidades ligeiramente diferentes para formar os filmes, chapas ou laminados.

No caso do vinil utilizado calandragem é feita, para que o vinil seja comercialmente disponibilizado em rolos, e o aquecimento durante este processo industrial pode degradar o material. Essa degradação é, segundo a divisão de pesquisa e desenvolvimento da 3MR do Brasil, controlada com a adição, em pequenas concentrações, de elementos como Cádmiio, Bário e Zinco ao vinil.

O tratamento das amostras no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Unidade Diferenciada da Universidade Estadual Paulista (*UNESP*) em Sorocaba-SP foi feito utilizando-se inicialmente três tipos de gases disponíveis: Nitrogênio, Oxigênio e Argônio.

Entende-se que a imersão em plasma [6,7] deve aumentar a população de grupos polares na superfície da amostra, por causa do bombardeio de íons. O processo de imersão em plasma consiste na geração de íons, que são acelerados por um campo eletrostático e bombardeiam a amostra. Esse bombardeio, pode produzir deslocamentos de núcleos em relação às suas posições originais e a emissão de espécies atômicas e moleculares. No caso da amostra polimérica utilizada nesta trabalho, o bombardeio pode resultar num aumento da quantidade de grupos polares na superfície da amostra.

O aumento na quantidade de grupos polares na superfície, aproximaria a amostra de uma característica hidrofílica, pois a existência desses grupos polares facilitaria o contato com a água, uma molécula polar. Essa modificação na superfície implica, portanto, numa redução do ângulo de contato na interação com a água.

Inicialmente foram feitas medidas do ângulo de contato θ , ao goniômetro, nas amostras sem tratamento. Os valores dos ângulos medidos para cada uma das cores estudadas aparecem na Tabela 4.1. Os valores dos ângulos medidos confirmaram a previsão inicial da característica levemente hidrofóbica da superfície do vinil, considerando o desvio padrão das

medidas os valores ficaram próximos a 80 graus para a água deionizada. Outro fato a ser destacado dessas medidas, é que o ângulo de contato praticamente não varia com as mudanças de cor. Dadas as condições experimentais, como ajuste de iluminação, posicionamento e nivelamento da amostra, os resultados apontam para o fato de que antes do tratamento a molhabilidade do vinil, não depende da cor.

Cor	Ângulo de Contato (θ) em graus
Azul	$81,8 \pm 1,1$
Branco	$81,1 \pm 1,1$
Transparente	$81,6 \pm 1,1$
Verde	$80,0 \pm 0,3$
Amarelo	$81,5 \pm 0,7$
Vermelho	$80,5 \pm 1,2$
Preto	$80,1 \pm 1,5$
Cinza	$79,3 \pm 0,3$

Tabela 4.1: *Resultados de medidas de ângulo de contato para diferentes cores do vinil.*

A Figura (4.17) mostra a imagem de uma gota, depositada numa das superfícies sem tratamento. Essa imagem foi obtida no goniômetro quando da medida de θ .

Foram feitas medidas de energia de superfície nas amostras sem tratamento, e os resultados que aparecem na Tabela 4.2, também mostraram uma invariância deste parâmetro com a mudança na cor da amostra. Além disso os resultados mostraram que no vinil estudado, a componente dispersiva da energia é maior que a componente polar, o que mais uma vez evidencia o caráter levemente hidrofóbico da amostra.

Cor	Polar ($dina/cm$)	Dispersivo ($dina/cm$)	Total ($dina/cm$)
Azul	$7,7 \pm 0,5$	$44,9 \pm 0,3$	$52,6 \pm 0,8$
Branco	$8,1 \pm 0,5$	$44,4 \pm 0,4$	$52,5 \pm 0,9$
Transparente	$8,7 \pm 0,4$	$45,0 \pm 0,6$	$53,7 \pm 1,0$
Verde	$8,9 \pm 0,3$	$43,7 \pm 0,6$	$52,6 \pm 0,9$
Amarelo	$9,1 \pm 0,2$	$44,7 \pm 1,1$	$53,8 \pm 1,3$
Vermelho	$8,7 \pm 0,1$	$42,8 \pm 1,3$	$51,5 \pm 1,4$
Preto	$9,0 \pm 0,1$	$45,3 \pm 0,4$	$54,3 \pm 0,5$
Cinza	$8,2 \pm 0,5$	$45,3 \pm 0,3$	$53,5 \pm 0,8$

Tabela 4.2: *Medidas de energia de superfície nas amostras sem tratamento.*

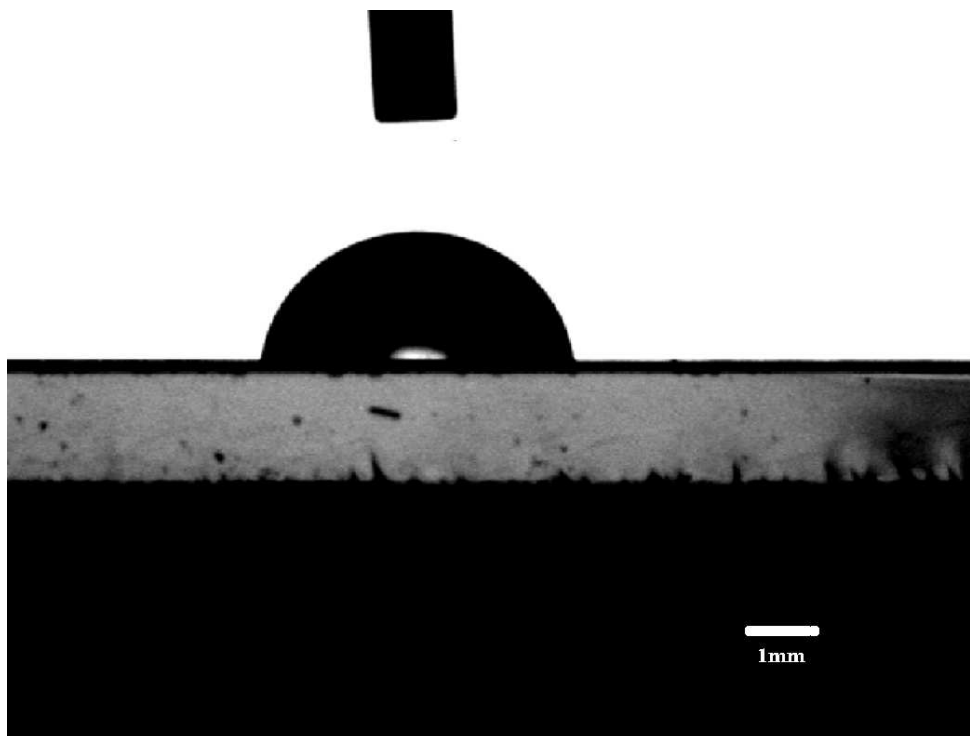


Figura 4.17: Imagem da gota de água na superfície do vinil sem o tratamento.

Com o objetivo de se verificar qual gás forneceria o melhor resultado em ângulo de contato, submeteu-se um conjunto de amostras da cor azul marinho, a tratamentos com plasma de diferentes gases. Em todos os experimentos a potência de excitação em RF , foi de $50W$ e o tempo de exposição foi de 1 minuto. Após o tratamento, foi feita uma medida do ângulo de contato (θ) em cada amostra. O resultado destas medidas aparece na Tabela 4.3. Na Tabela 4.3, o valor associado ao tratamento com Argônio não aparece com desvio padrão porque quando o ângulo é zero, o sistema não capta a imagem da gota para a leitura do valor. O valor do ângulo é obtido pela inspeção visual do comportamento da gota na superfície da amostra.

Gás	Ângulo de Contato (θ) em graus
Oxigênio	$53,4 \pm 0,5$
Nitrogênio	$21,9 \pm 0,8$
Argônio	0^0

Tabela 4.3: Medidas de ângulo de contato para plasma de diferentes tipos de gases. Cada amostra foi submetida a 1 minuto de exposição.

Os resultados mostrados na Tabela 4.3 indicaram que o uso do Argônio forneceria

resultados que podem até ser considerados espetaculares, pois imediatamente após o tratamento o vinil passou a ter característica superhidrofílica. O ângulo de contato, que era aproximadamente 80 graus, passou a valer zero grau.

O software utilizado nas medidas ao goniômetro, só fornece imagens da gota, quando é feita uma medida de um ângulo maior que zero. Por essa razão, não pôde ser obtida uma imagem da gota na superfície do vinil quando da obtenção de um ângulo de contato igual a zero.

Assim, as investigações deste trabalho concentraram-se no tratamento com das amostras com plasma de argônio. A Tabela 4.4 mostra os resultados das medidas de ângulo de contato e de energia de superfície para as diferentes cores, mediante o tratamento com um minuto em plasma de argônio. Essas mediadas foram feitas após cerca de cinco minutos depois do tratamento com plasma de Argônio.

Cor	Polar (<i>dina/cm</i>)	Dispersivo (<i>dina/cm</i>)	Total (<i>dina/cm</i>)	θ em graus
Azul	$37,8 \pm 0,3$	$44,2 \pm 0,3$	$82,0 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,3$
Branco	$37,3 \pm 0,6$	$42,9 \pm 0,6$	$80,2 \pm 1,2$	$4,9 \pm 0,1$
Transparente	$37,5 \pm 0,5$	$41,9 \pm 0,6$	$79,4 \pm 1,1$	$4,3 \pm 0,4$
Verde	$38,7 \pm 0,4$	$42,5 \pm 0,4$	$81,2 \pm 0,8$	$4,2 \pm 0,3$
Amarelo	$37,1 \pm 0,4$	$45,1 \pm 1,1$	$82,2 \pm 1,5$	$5,1 \pm 0,1$
Vermelho	$37,5 \pm 0,8$	$42,2 \pm 1,3$	$79,7 \pm 2,1$	$4,1 \pm 0,6$
Preto	$36,4 \pm 0,6$	$42,9 \pm 0,3$	$79,3 \pm 0,9$	$4,8 \pm 0,5$
Cinza	$36,1 \pm 0,9$	$43,9 \pm 0,8$	$80,0 \pm 1,7$	$5,3 \pm 0,6$

Tabela 4.4: *Resultados em ângulo de contato e energia de superfície, para amostras de diferentes cores, decorridos cinco minutos do tratamento com plasma de argônio.*

Os resultados da Tabela 4.4, mostram que a componente polar da energia da superfície aumentou significativamente. Os valores dessa componente, que antes eram de aproximadamente 8dina/cm , passaram a ser de aproximadamente 37dina/cm . Esse aumento na componente polar implica num aumento na capacidade de reação da superfície com o meio externo, particularmente com os grupos polares da água. Esse resultado justifica a considerável diminuição no ângulo de contato com a água, cuja média para a amostra azul passou de $81,8 \pm 1,1$ graus, antes do tratamento, para $4,8 \pm 0,3$ graus, decorridos cinco minutos após o tratamento com plasma de Argônio.

Após o tratamento das amostras por imersão em plasma, uma nova análise em *XPS* foi realizada. A Figura (4.18) mostra o espectro obtido nesta análise.

Pela análise do espectro percebe-se que o tratamento a plasma contribuiu para uma

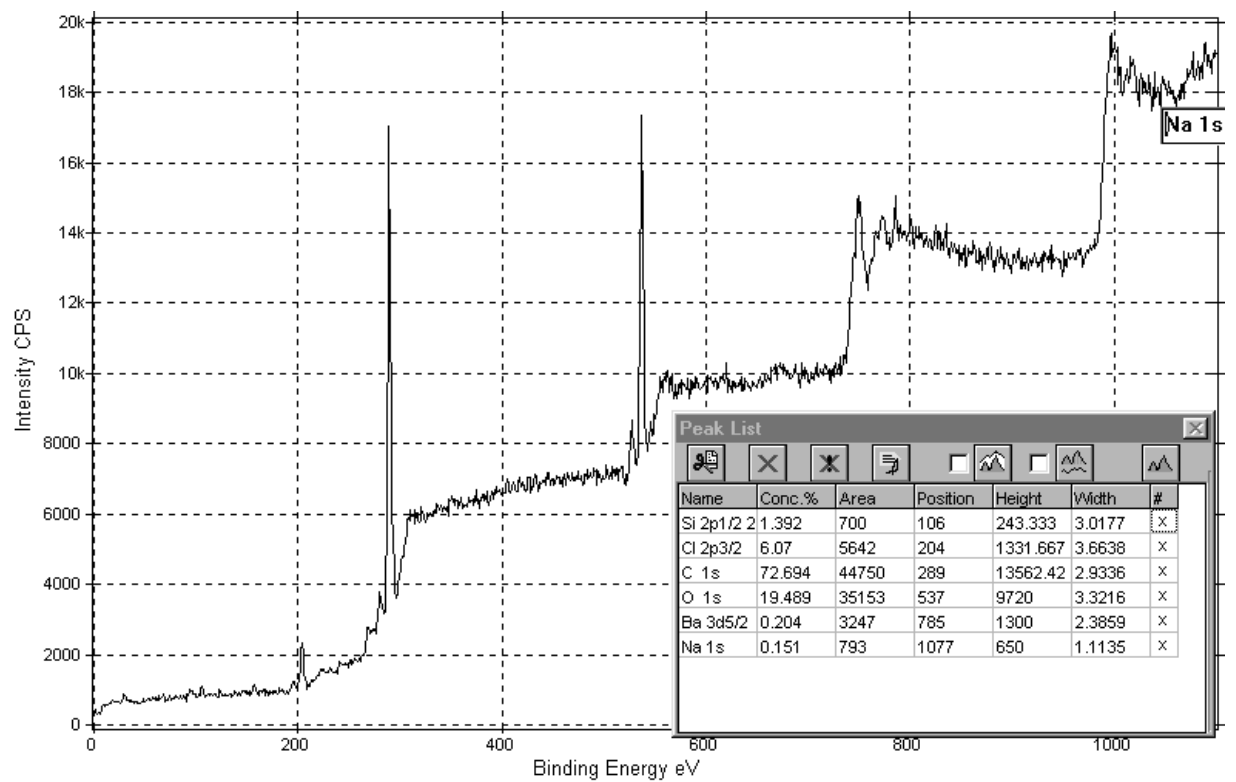


Figura 4.18: Espectro da amostra obtido em XPS, após o tratamento por imersão em Plasma de Argônio.

redução na concentração de contaminantes, sendo que dois deles, Cádmio e Zinco, nem aparecem no espectro. Além disso, o tratamento levou a um aumento na concentração de Oxigênio e Carbono na superfície da amostra. A Figura (4.19) mostra o espectro da análise das ligações do Carbono na amostra.

O aumento na concentração de Oxigênio e Carbono na superfície do vinil se deve ao fato de que com o bombardeio pelos íons de argônio, a superfície da amostra teve como dito, um aumento na quantidade de grupos polares (o que pode ser visto na Tabela 4.4 pelo aumento na componente polar da energia de superfície) que se ligaram a átomos de Oxigênio. Ao ser colocada em contato com as vizinhanças, após o tratamento, a amostra passa a ter contato especialmente com átomos de Oxigênio e Nitrogênio, do ar atmosférico. O Oxigênio se liga mais facilmente aos átomos de Carbono dos grupos polares, o que implica num aumento na concentração desses elementos na superfície da amostra.

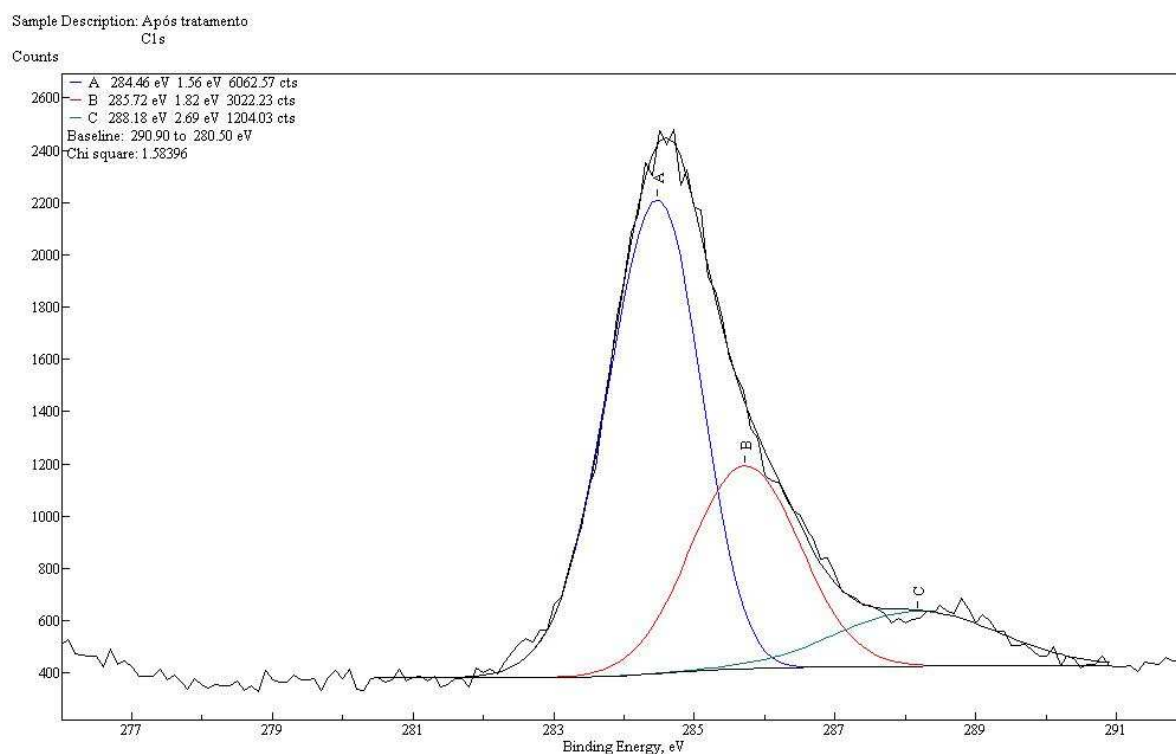


Figura 4.19: *Espectro associado às ligações do carbono na amostra.*

O espectro mostrado na Figura (4.19) é resultado de um trabalho de deconvolução do espectro obtido, feito num software ligado ao equipamento, o *XISDP* 32 versão 3.4. Para a realização da deconvolução o software usa o Carbono 1s como pico de referência, ou seja 284,46eV. O resultado dessa deconvolução manifesta a existência de grupos funcionais com ligações simples entre Carbono e Oxigênio e grupos funcionais com ligações duplas entre

Carbono e Oxigênio. A existência de grupos funcionais caracterizados por ligações simples entre Carbonos e Oxigênios é evidenciada pela presença de um pico de intensidade na posição $285,72eV$, que difere cerca de $1,26eV$ do pico do Carbono $1s$ ($284,46eV$). Esses grupos são mostrados na Figura (4.20) [32].

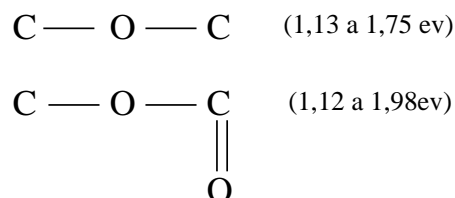


Figura 4.20: *Grupos funcionais caracterizados por ligações simples entre Carbono e Oxigênio.*

A presença de grupos funcionais caracterizados por ligações duplas entre Carbono e Oxigênio, está ligada a existência de um pico de intensidade na posição $288,18eV$, que difere cerca de $4,3ev$ do pico do Carbono, de acordo com Beamson e Briggs [32]. Esses grupos são mostrados na Figura (4.21)[32].

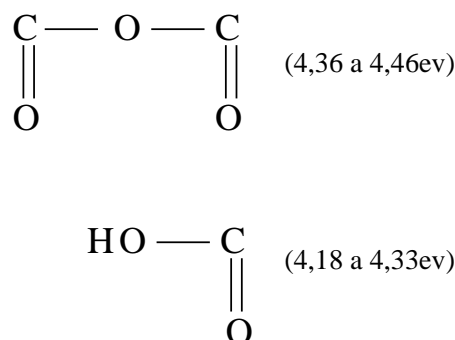


Figura 4.21: *Grupos funcionais caracterizados por ligações duplas entre Carbono e Oxigênio.*

Também foram feitas análises da rugosidade das películas, tanto antes do tratamento como depois dele. A Tabela 4.5 mostra um conjunto de resultados para a rugosidade média das amostras. Essa análise foi feita em três pontos diferentes de uma área de $50\mu m^2$ das amostras.

Antes do Tratamento	Depois do Tratamento
$0,073 \pm 0,008\mu m$	$0,061 \pm 0,008\mu m$

Tabela 4.5: *Rugosidade média das amostras, antes e depois do tratamento.*

Os resultados da Tabela 4.5, mostram que não houve variação significativa da rugosidade com o tratamento das amostras. A média dos valores era de $0,073\mu m$ antes do tratamento, e $0,061\mu m$ depois do tratamento. A Figura (4.22) mostra imagens da superfície, feitas no nanoindentador quando da análise da rugosidade.

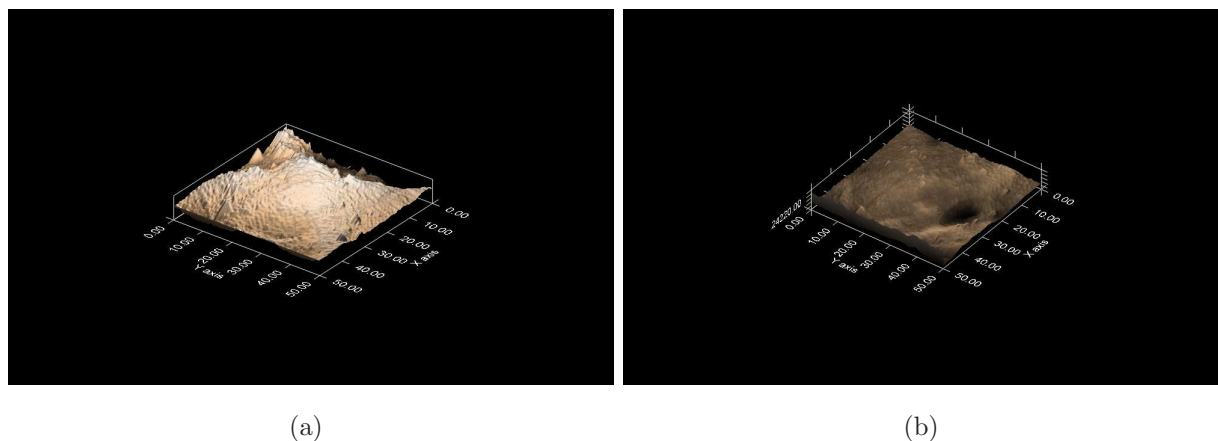


Figura 4.22: *Imagens das amostras obtidas ao Nanoindentador: a) imagem da superfície da amostra antes do tratamento, b) imagem da superfície após o tratamento. A comparação entre as duas imagens mostra que praticamente não houve variação na rugosidade com o tratamento. A área de cada figura obtida é de $50\mu m^2$*

Particularmente, o que se busca com o tratamento é a obtenção de bons resultados em ângulo de contato e estabilidade do tratamento, portanto os experimentos foram encaminhados por essas premissas. Fazendo uso do argônio como gás no tratamento com plasma, as investigações subsequentes trataram da estabilidade do tratamento e tempo de exposição.

Com o objetivo de se estabelecer uma relação do tempo de exposição ao plasma com os resultados em ângulo de contato, algumas amostras do vinil foram submetidas ao tratamento, mas agora o tempo de imersão foi variado. Uma das amostras foi submetida a 1 minuto de exposição, outra delas foi submetida a 2 minutos de exposição e uma terceira submetida a 3 minutos de exposição ao plasma. A Tabela 4.6 mostra os resultados das medidas de ângulo de contato nessas três amostras.

Uma inspeção na Tabela 4.6 revela que o tempo de um minuto se mostra bastante eficiente no tratamento. Um resultado bastante satisfatório, pois 1 minuto de tratamento é um tempo considerado curto e implica numa redução no custo do processo.

No tocante à estabilidade do tratamento, foram feitas medidas de ângulo de contato em intervalos de aproximadamente $1,5$ horas nas amostras tratadas com um minuto de exposição. A ideia dessas medidas foi a de verificar o comportamento do ângulo de contato ao longo do tempo. A Tabela 4.7 mostra os resultados obtidos durante o primeiro dia. Na primeira linha da tabela aparece o resultado associado ao período imediatamente após o

Tempo de Exposição	Ângulo de contato (θ) em graus
1 minuto	0
2 minutos	$16,4 \pm 0,6$
3 minutos	$17,6 \pm 0,8$

Tabela 4.6: *Medidas de ângulo de contato em função do tempo de imersão em plasma de Argônio.*

tratamento.

Tempo Decorrido Após o Tratamento	Ângulo de contato (θ) em graus
Início	0^0
1,5 horas	$18,7 \pm 0,3$
3,0 horas	$23,0 \pm 0,2$
4,5 horas	$27,9 \pm 0,5$
6 horas	$28,7 \pm 0,3$
12 horas	$29,3 \pm 0,4$

Tabela 4.7: *Varição do ângulo de contato ao longo de períodos após a realização do tratamento com plasma de Argônio.*

O gráfico associado aos valores mostrados na Tabela 4.7 é mostrado na Figura (4.23), onde percebe-se uma tendência à estabilização nos valores do ângulo de contato θ .

Os resultados contidos na Tabela 4.7 levantam a questão da estabilidade do tratamento, pois os valores de θ mudaram ao longo do tempo. Superfície manifestou uma tendência ao restabelecimento da condição inicial de molhabilidade, indicada pelo aumento nos valores de ângulo de contato medidos. Esse comportamento é analisado por Rangel *et al* [6], para o caso de superfícies de silicone. Por meio de medidas de energia de superfície e simulações teóricas, Rangel *et al* apontam para o decréscimo dos grupos polares na superfície ao longo do tempo, como causa das variações de ângulo de contato.

Ainda segundo Rangel *et al*, esse decréscimo nos grupos polares pode estar ligado à rotação desses grupos ao longo da superfície polimérica, voltando-se para a interior do material [6], como mostra a Figura (4.24).

Medidas realizadas nas semanas seguintes, entretanto, evidenciam uma tendência à estabilidade dos valores de θ em torno de 30^0 .

A Figura (4.25) mostra a imagem da gota com tratamento em plasma de argônio, decorridos 5 minutos após do tratamento. Na Figura (4.26) parece novamente a imagem da

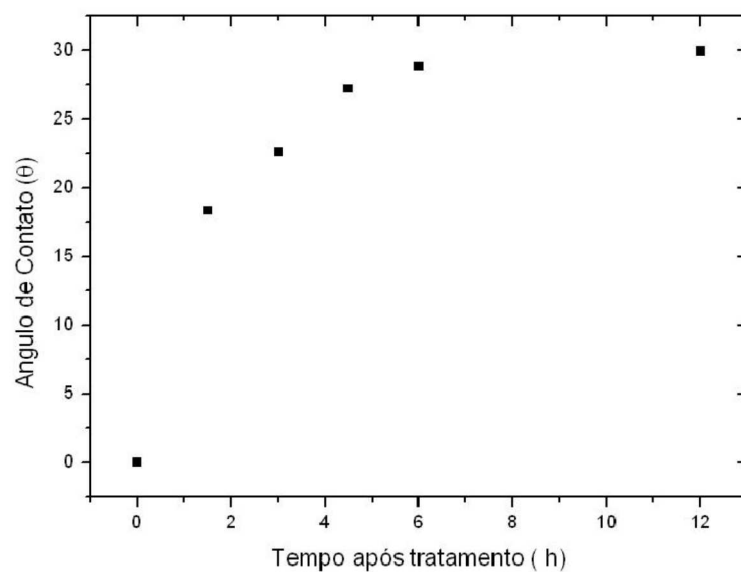


Figura 4.23: *Variação do valores de ângulo de contato ao longo de doze horas após o tratamento.*

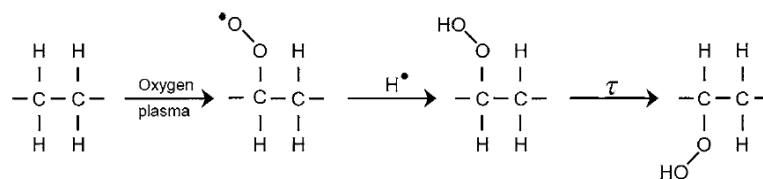


Figura 4.24: *Representação do possível efeito de rotação dos grupos polares ao longo da superfície de uma amostra de silicone estudada por Rangel et al. Uma das possíveis causas da transitoriedade das mudanças na superfície pela imersão em plasma. Figura extraída de [6].*

gota na superfície sem tratamento. A comparação das figuras (4.25) e (4.26) aponta para o sucesso no tratamento, pois mostra uma significativa redução no ângulo de contato da superfície do vinil.



Figura 4.25: Imagem da gota, ao goniômetro, na superfície do vinil, após 5 minutos após o tratamento a plasma de argônio.

Com o objetivo de se fazer algumas inspeções visuais do comportamento da máscara e da possibilidade de construção de imagens por meio da variação da molhabilidade da superfície, algumas amostras foram tratadas na metalizadora no Laboratório de Nanoestruturas e Sensores (*LANSEN*) da Universidade Federal do Paraná (*UFPR*). Neste processo foi utilizada a máscara descrita na seção anterior, de modo que o tratamento produzisse modificações na superfície, tendo a forma do símbolo da *UFPR*.

Na verdade esta etapa do tratamento também foi feita no Laboratório de Plasmas Tecnológicas da *UNESP* em Sorocaba, mas naquele laboratório, o tamanho do porta amostra era menor que o disponível no Laboratório de Nanoestruturas e Sensores (*LANSEN*) da Universidade Federal do Paraná (*UFPR*), e a figura obtida não tinha um tamanho adequado para as aplicações pretendidas.

Na Figura (4.27) aparece uma película tratada com o uso da máscara. A película foi colada numa chapa metálica. A chapa foi colocada numa placa de gelo, ocasião em que se observou a formação da imagem, pela condensação da umidade atmosférica.

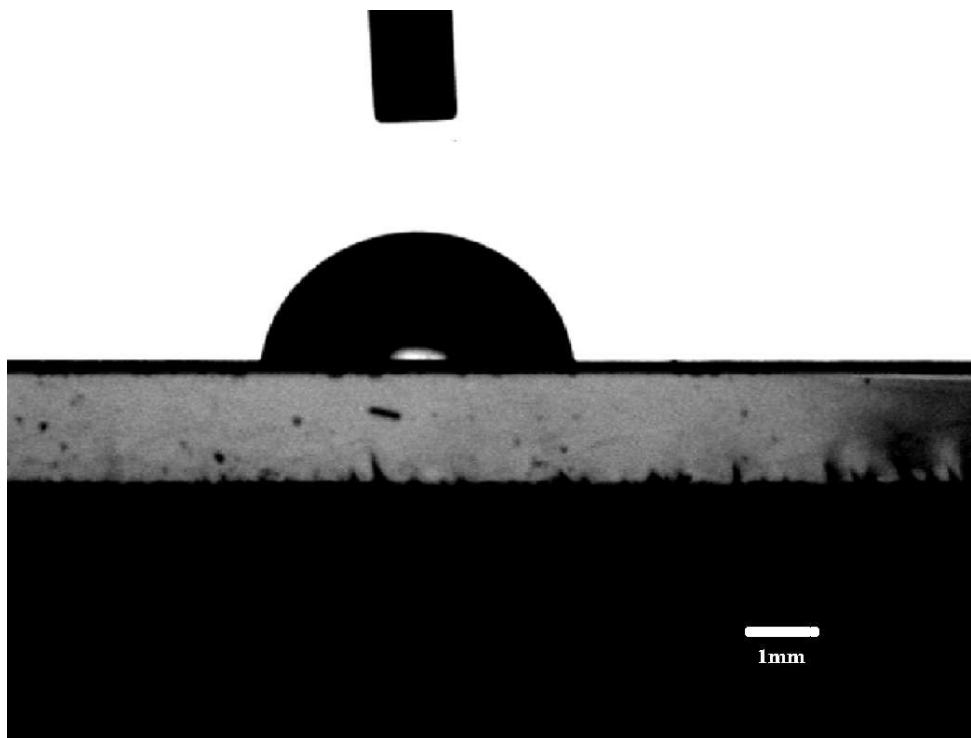


Figura 4.26: *Imagem da gota de água na superfície do vinil sem o tratamento.*



Figura 4.27: *Foto do protótipo do rótulo sobre uma chapa metálica. O conjunto está sobre uma placa de gelo.*

Após esse processo a chapa foi colocada num congelador e, como mostra a sequência da Figura (4.28), pôde-se perceber processo de condensação iniciando-se pela formação de gotículas, como na condensação “dropwise”, ao longo da superfície.

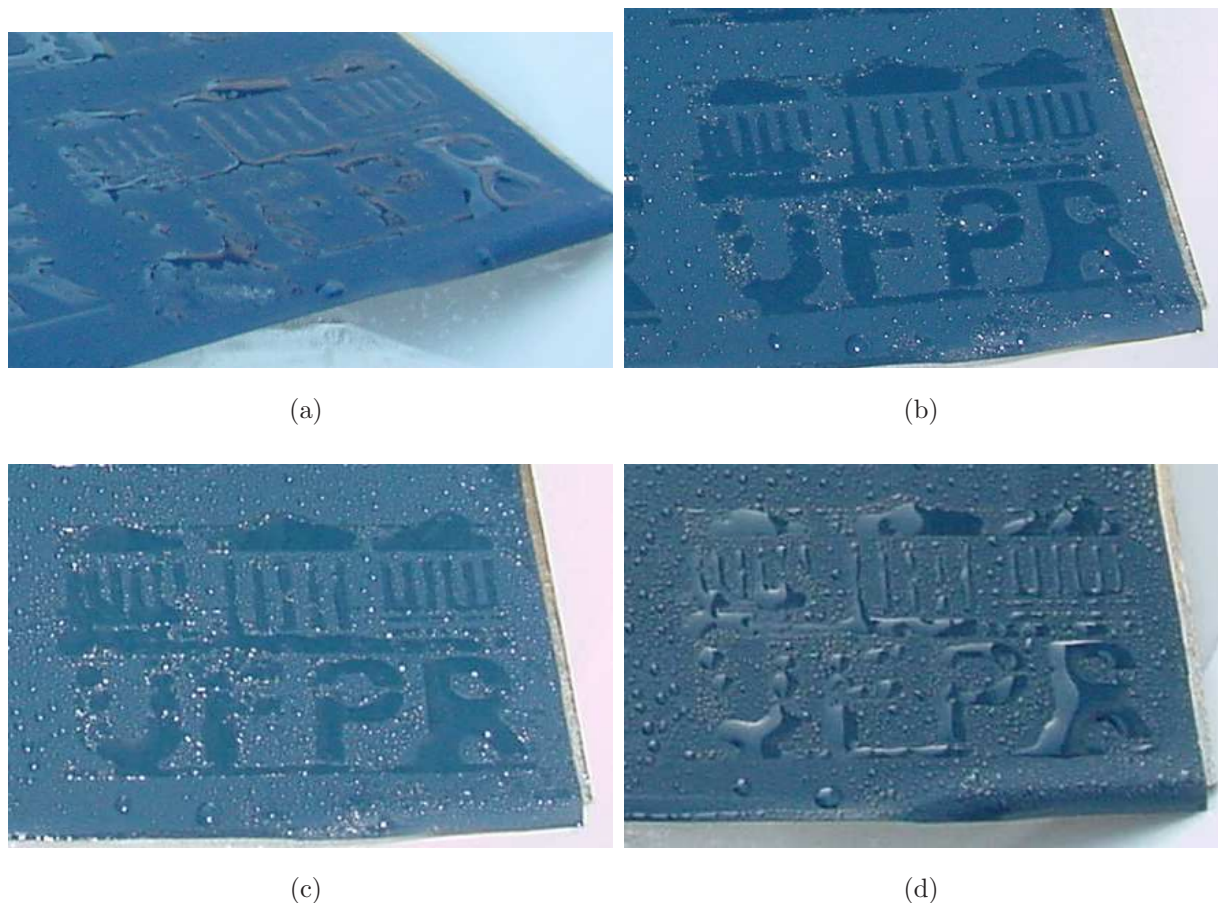


Figura 4.28: Sequência de fotos ilustrando a condensação da umidade na película: a) película antes de ser colocada no congelador; b) película três minutos após ter sido retirada do congelador; c) película seis minutos após ter sido retirada do congelador; d) película dez minutos após ter sido retirado do congelador

A Figura (4.28a) mostra a película antes de ser colocada no congelador, nela se observa uma concentração da umidade nas regiões tratadas. Na Figura (4.28b) temos uma imagem da película cerca de três minutos após ter sido retirada do congelador, nessa figura já se percebe a presença de algumas gotas na superfície. Na mesma sequência, a Figura (4.28 c e d), evidencia o crescimento das gotas após seis e dez minutos, respectivamente, após a retirada do congelador.

A sequência de figuras confirma a processo de condensação sugerido no estudo da condensação “dropwise”. Além disso, especialmente nas figuras (4.28b e c), observa-se na região tratada (pela presença da do símbolo da UFPR), um contínuo de umidade, pois houve um incremento na molhabilidade da superfície nessas regiões. Nas regiões não tratadas temos

uma distribuição de gotas, devido ao caráter levemente hidrofóbico dessas regiões.

Uma película do vinil tratado foi colada numa lata, cheia de água, que foi colocada em um refrigerador, após cerca de 3 minutos depois de ter sido colocada à temperatura ambiente, ocorreu a formação das imagens, como mostra a Figura (4.29). Na Figura (4.29), pode-se perceber a eficácia deste sistema de tratamento na produção de rótulos para comunicação visual, trata-se de um *protótipo do rótulo de uma lata*, onde imagens surgem por meio da condensação da água na sua superfície.

Pelas figuras (4.27, 4.28 e 4.29) e, pode-se perceber a marca da Universidade Federal do Paraná formada na superfície do vinil, o que manifesta o sucesso no processo de tratamento com vistas à alteração de parâmetros de molhabilidade. A formação das imagens está ligada ao estabelecimento de padrões hidrofóbico/hidrofílico na superfície da amostra. Neste caso, o uso da máscara implicou no estabelecimento de regiões com caráter hidrofílico, na forma do símbolo da *UFPR*.

As amostras tratadas em *DC* tiveram um comportamento estável. A formação das imagens permaneceu por mais de três meses. A limitação do processo realizado com excitação em *DC*, é que o tratamento resultou na carbonização da amostra, o que implica numa alteração quase permanente. Contudo, um sistema de tratamento com excitação *RF* está em fase de implantação no Laboratório de Nanoestruturas e Sensores (*LANSEN*), e novos estudos deste processo de tratamento das amostras poderão ser realizados.

Além obtenção das imagens, o protótipo serviu também para um exame visual a respeito da coleta de umidade pelas amostras. Nas regiões onde ocorreu a mudança por meio do plasma, o crescimento das gotas foi facilitado, o que indica uma possibilidade de implementação desse tipo de tratamento em sistemas de coleta de umidade.



Figura 4.29: Foto do protótipo do rótulo uma lata, produzido a partir do tratamento da superfície do vinil com plasma de argônio.

Conclusões

O presente trabalho buscou através do tratamento de superfícies pela imersão em plasma, de diferentes tipos de gases, a variação da molhabilidade da superfície de um vinil auto-adesivo comercial, o *3M Scotchcal^{MR}* e da série BR3700. Essas mudanças foram feitas com o objetivo de se estabelecer padrões hidrofóbico/hidrofílico na superfície do vinil de modo a construir imagens por meio da condensação da umidade na superfície do vinil. Esses padrões puderam ser estabelecidos com o uso de uma máscara desenvolvida para este fim.

O parâmetro usado para se medir a molhabilidade de uma superfície é o ângulo de contato (θ) entre esta e a água. Assim, buscou-se, neste trabalho, por meio de tratamentos da superfície do vinil, a variação do ângulo de contato.

A caracterização do vinil por meio de *XPS* apontou a existência de contaminantes na superfície, a saber: Bário, Zinco e Cádmiu. Esses elementos, considerados tóxicos, especialmente no caso de seu uso na produção de embalagens de alimentos, são adicionados ao vinil como estabilizantes térmicos durante o processo de calandragem. Essa informação foi obtida junto à divisão de pesquisa e desenvolvimento da *3M^{MR}* do Brasil.

O tratamento do vinil foi feito pelo processo de imersão em plasma. Três tipos de gases, excitados por um sinal de radiofrequência *RF*, foram utilizados no tratamento: Nitrogênio, Oxigênio e Argônio. Em todos os casos, ocorreu uma redução no ângulo de contato do vinil, que antes do tratamento ficava próximo a 80 graus. Esse tratamento aumenta a quantidade de grupos polares na superfície da amostra, o que se traduz na redução do ângulo de contato na interação com a água.

Particularmente, com uso Argônio o resultado pode ser considerado espetacular, pois com um minuto de exposição ao plasma deste gás, o ângulo de contato da amostra foi reduzido a zero grau imediatamente após o tratamento. Esse valor é característico de uma superfície superhidrofílica, o que indica o sucesso do tratamento utilizado.

Outro resultado encontrado foi a cerca da energia de superfície. Observou-se que o

tratamento com plasma de argônio, acarretou um aumento na contribuição polar da energia de superfície, que antes do tratamento valia, aproximadamente, 8dina/cm e após o tratamento, passou a valer aproximadamente 37dina/cm . Esse aumento na componente polar implica num aumento na capacidade de reação da superfície com as vizinhanças, particularmente com a molécula da água, o que implicou numa redução no ângulo de contato θ .

Os estudos realizados, mostraram também que a molhabilidade não variou com as mudanças de cor da amostra. Foram realizadas medidas de ângulo de contato e energia de superfície, em amostras de oito cores diferentes. Os valores de ângulo de contato antes do tratamento eram próximos a 80 graus. Decorridos cinco minutos após o tratamento, o ângulo de contato passou a estar próximo de 5 graus, em média. As medidas de energia de superfície, apresentaram a tendência de aumento da contribuição polar, em todas as cores estudadas.

Análises de rugosidade da superfície da amostra, mostraram que não houve variação significativa nesse parâmetro com o tratamento. A média dos valores era de $0,073 \pm 0,008\mu\text{m}$ antes do tratamento, e $0,061 \pm 0,008\mu\text{m}$ depois do tratamento.

Durante o processo de tratamento do vinil, a relação entre o tempo de exposição e a modificação da superfície, também foi avaliada. Através da realização de experimentos em que o tempo de exposição foi de um minuto, dois minutos e três minutos. Esta série de experimentos apontou para ao fato um período de exposição de um minuto leva a excelentes resultados, uma vez que com esse tempo, foi obtida a condição superhidrofílica da amostra.

A estabilidade do tratamento também foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contato, realizadas em períodos subsequentes ao tratamento. Apesar das variações no ângulo de contato ao longo das doze horas seguintes ao tratamento, medidas realizadas nas semanas seguintes manifestaram uma tendência à estabilização de θ num valor próximo a 30° .

As variações no ângulo de contato da superfície, que em princípio manifestou uma tendência ao restabelecimento do ângulo inicial, está ligada a um decréscimo dos grupos polares, efeito apontado na literatura como devido à rotação desses grupos ao longo da superfície polimérica, voltando-se para a interior do material.

Após o tratamento, as amostras foram novamente analisadas por meio de *XPS*. Esta análise apontou para uma redução na quantidade de contaminantes e um aumento na quantidade de Carbono e Oxigênio na amostra, particularmente por meio da existência de grupos funcionais com ligações simples entre Carbono e Oxigênio e grupos funcionais com ligações duplas entre Carbono e Oxigênio.

O aumento da concentração de Carbono e Oxigênio é devido à interação da amostra com as vizinhanças. Ao interagir com o ambiente, os grupos polares se ligam a átomos de

Oxigênio, dando origem aos grupos funcionais encontrados na superfície da amostra.

O uso de uma máscara no tratamento permitiu o tratamento de apenas algumas regiões ao longo da amostra. Como a máscara tem a forma da logomarca da Universidade Federal do Paraná (*UFPR*), ao ocorrer a condensação da umidade sobre a superfície, observou-se a formação dessa figura.

As amostras tratadas por meio deste processo foram coladas numa lata cheia de água, que foi levada a um refrigerador. Depois de a lata ter sido retirada do refrigerador, a condensação da umidade na superfície da película levou a formação da figura contida na máscara. A inspeção visual da figura na película colada na lata demonstrou o sucesso do tratamento por plasma no estabelecimento de padrões hidrofóbico/hidrofílico na superfície do vinil.

O processo de tratamento mostrou-se eficiente, e bastante viável do ponto de vista de aplicação em sistemas de comunicação visual. Não foi desenvolvido um vinil especialmente para este fim. Ao contrário, foi utilizado um material já disponível no mercado. Além disso, no caso da excitação por *RF* o tempo de exposição foi de um minuto, o que viabiliza economicamente o processo, uma vez que o tratamento com um minuto em Argônio não chega a ser caro.

Como perspectiva futura, pode-se listar a implantação no Laboratório de Nanoestruturas e Sensores (*LANSEN*) da Universidade Federal do Paraná (*UFPR*) de um sistema de tratamento a plasma com excitação por *RF*, o que possibilitará o uso de máscaras e amostras maiores.

Investigações a respeito da estabilidade das modificações feitas na superfície, por meio do tratamento a plasma, também merecem atenção em futuras investigações. Do ponto de vista de aplicação, a estabilidade do tratamento é importante. A obtenção de um ângulo de um contato baixo e com um tratamento que ofereça estabilidade, pode melhorar o contraste na formação da imagem na película, tornando a figura mais visível.

Pretende-se ainda fazer análises da estabilidade por meio do comportamento tanto do ângulo de contato, quanto da energia de superfície. A idéia é monitorar o comportamento do energia de superfície em função do tempo, após o tratamento. Um estudo como esse, deverá revelar a variação da energia de superfície, a medida que o ângulo de contato aumenta até a estabilização.

No presente trabalho, o tratamento da superfície do vinil se deu no sentido de torná-la hidrofílica, uma alternativa a ser investigada, poder ser um incremento no seu caráter hidrofóbico. Sistemas de tratamento a plasma que se utilizam de Flúor, podem tornar a superfície superhidrofóbica. O grupo CF_2 , que aparece na superfície da amostra com esse tratamento, é altamente apolar. Assim esta outra via pode oferecer possibilidades de futuras

investigações.

Além da formação de imagens, os resultados obtidos apontam para a possibilidade do desenvolvimento de sistemas de coleta de umidade, assunto de grande interesse na atualidade.

Muitas pesquisas na área da molhabilidade se dão no sentido de melhorar a coleta de umidade por superfícies. Neste trabalho, as regiões onde o tratamento aumentou o caráter hidrofílico, a condensação foi favorecida, o que se constitui num possível tema de investigação futura, no sentido de se melhorar tanto a coleta de umidade, quanto a estabilidade do tratamento, como já apontado anteriormente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] JOHNSON, R. E.; DETTRE, R. H.: *Wettability: Wetting of Low-Energy Surfaces*. New York, Marcel Dekker, Inc, 1993;
- [2] GENNES, P.; BROCHARD-WYARD, F.; QUÉRÉ, D.: *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. New York, Springer-Verlag, 2003;
- [3] ROURA, P.; FORT, J.: *Local Thermodynamic Derivation of Young's Equation*. Journal of Colloid and Interface Science, 272, pp.420-429, 2004;
- [4] JOHNSON, R. E.: *Conflicts Between Gibbsian Thermodynamics and Recent Treatments of Interfacial Energies in Solid-Liquid-Vapor Systems*. Interfacial Energies in Solid-Liquid-Vapor Systems, 63, pp. 1655-1658, 1959;
- [5] BEYSENS, D.: *The Formation of Dew*. Atmospheric Research, 39, p.215-237, 1995;
- [6] RANGEL, E. C.; GADIOLI, G. Z.; CRUZ, N. C.: *Investigations on the Stability of Plasma Modified Silicone Surfaces*. Plasmas and Polymers, 9, no. 1, p. 35-48, 2004;
- [7] BENTO, W. C. A.; HONDA, R. Y.; KAYAMA, M. E.; SCHREINER, W. H.; CRUZ, N. C.; RANGEL, E. C.: *Hydrophilization of PVC Surfaces by Argon Plasma Immersion Ion Implantation*. Plasmas and Polymers, 8, no. 1, p. 1-11, 2003;
- [8] SEARS, F. W.; SALINGER, G. L.: *Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística*. Terceira Edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois, 1975;
- [9] ADKINS, C. J.: *Equilibrium Thermodynamics*. Cambridge University Press, 1983;
- [10] CAREY, V. P.: *Liquid-Vapor Phase Change Phenomena*. Taylor & Francis ed., 1992;
- [11] PAULING, L.; WILSON, E. B.: *Introducion To Quantum Mechanics*. New York, Macgraw-Hill Book Company, Inc, 1935;
- [12] K-X. Ma; HO, C-H.; ZHU, F.; CHUNG, T-S.: Thin Solid Films, 371, 140, 2000;
- [13] FOWKES, F. M.: Ind. Eng. Chem. 56, 40, 1964;
- [14] OWENS, D. K.; WENDT, R. C.: J. Appl. Polym. Sci. 13, 1741, 1969.
- [15] WU, S.: J. Polym. Sci. Part C, 34, 19, 1971; [16] BUTT, H.; GRAF, K.; KAPPL, M.: *Physics and Chemistry of Interfaces*.Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003;
- [17] ISRAELACHVILI, J. N.: *Intermolecular and Surface Forces*. New York, Academic Press ed., 2003;

- [18] JACKSON, J. D.: *Eletrodinâmica Clássica*. Segunda edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois, 1983;
- [19] RUSSELL, J. B.: *Química Geral - Volume 1*. Primeira Edição, São Paulo, Makron Books do Brasil Editora Ltda.;
- [20] KANDLIKAR, S. G., et al: *Handbook of Phase Change: Boiling and Condensation*. Taylor & Francis ed., 1999;
- [21] KUIPER, S.; HENDRIKS, B. H. W.: *Variable-focus Liquid Lens for Miniature Cameras*. Applied Physics Letters, 85, n 7, p. 1128-1130, 2004;
- [22] SENTELHAS, P. C.; GILLESPIE, T. J.; GLEASON, M. L.; MONTEIRO, J. E.; HELLAND, S. T.: *Operational Exposure of Leaf Wetness Sensor*. Agricultural and Forest Meteorology, 126, p. 59-72, 2004;
- [23] NICOLAYEV, V. S.; BEYSENS, D.; GIODA, A.; MILIMOUK, I.; KATIUSHIM, E.; MOREL, J. P.: *Water Recovery From Dew*. Journal of Hydrology, 182, p.19-35, 1996;
- [24] MUSELLI, M.; BEYSENS, D.; MILIMOUK, I; MARCILLAT, J., NILSSON, T.; LOUCHE, A.: *Dew Water Collector for Portable Water in Ajaccio*. Atmospheric Research, 64, p.297-312, 2002;
- [25] HAYES, R. A.; FEENSTRA, B. J.: *Video-Speed Electronic Paper Based on Electrowetting*. Nature, 425, p.383-385, 2003;
- [26] NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T.: *Recent Studies on Super-Hydrophobic Films*. Monatshefte für Chemie, 132, p. 31-41, 2001;
- [27] HUANG, L.; LAU, S. P.; YANG, H. Y.; LEONG, E. S. P.; YU, S. F.; PRAWER, S.: *Stable Superhydrophobic Surface via Carbon Nanotubes Coated with a ZnO Thin Film*. Journal of Physics and Chemistry, B, 109, p. 7746-7748, 2005;
- [28] OTTEN, A.; HERMINGHAUS, S.: *How Plants Keep Dry: a Physicist's Point of View*. Langmuir, 20, p. 2405-2408, 2004;
- [29] FÜRSTNER, R.; BARTHOLOTT, W.; NEINHUIS, C.; WALZEL, P.: *Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces*. Langmuir, 21, p. 956-961, 2005;
- [30] ONDA, T.; SHIBUICHI, S.; SATOH, N.; TSUJII, K.: *Super-Water-Repellent Fractal Surfaces*. Langmuir, 12, n. 9, p. 2125-2127, 1996;
- [31] LIFTON, V. A.; SIMON, S.: *A Novel Battery Architecture Based on Superhydrophobic Nanostructured Materials*. Lucent Technologies Bell Labs Nano Battery Team, 600 Mountain Ave 07974, Murray Hill, N. J., 2004;
- [32] BEAMSON, G.; BRIGGS, D.: *High Resolution XPS of Organic Polymers-The Scienta Escal300 Database*. New York, John Wiley & Sons, Inc, 1992;
- [33] EISBERG, R.; RESNICK, R.: *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e*

Partículas. Rio de Janeiro, Editora Campus, 1979;

ANEXO A

CATÁLOGO DESCRITIVO 3M SCOTCHCAL - BR3700

ANEXO B

DIMENSÕES DA MÁSCARA USADA NO TRATAMENTO DAS AMOSTRAS