

UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO

**Estudo de Bio Superfícies nano estruturadas:  
‘da Flor de Lótus à Couve-Tronchuda’**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Mélvin Martins da Silva

Professora Paula Luísa Nunes Braga da Silva

Professor Luís Filipe Ferreira Morgado



Vila Real, 2016



UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO

**Estudo de Bio Superfícies nano estruturadas:  
'da Flor de Lótus à Couve-Tronchuda'**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Mélvin Martins da Silva**

Professora Paula Luísa Nunes Braga da Silva  
Professor Luís Filipe Ferreira Morgado

Composição do Júri:

José Manuel Alves Ribeiro

Paula Luísa Nunes Braga da Silva

José Ramiro Afonso Fernandes

**Vila Real, 2016**



Dissertação apresentada à Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob orientação científica da Professora Paula Luísa Nunes Braga da Silva e coorientação científica do Professor Luís Filipe Ferreira Morgado.



# Agradecimentos

Queria começar por agradecer às pessoas que mais admiro neste mundo, aos meus pais e a minha irmã. Obrigado por todos os valores individuais e coletivos que me trespassaram ao longo desta vida, e acima de tudo acreditarem até ao fim nas minhas capacidades.

Agradecer à minha orientadora, Professora Paula Braga por toda a ajuda, disponibilidade e profissionalismo ao longo deste trabalho. Gostaria também de agradecer ao meu coorientador, Professor Luís Morgado pelo aconselhamento, profissionalismo e apoio durante a realização desta dissertação.

Gostaria ainda de agradecer toda a ajuda e sugestões feitas pelo Professor José Ramiro durante a construção do equipamento usado no trabalho experimental.

A toda a minha família, aos avós, tios e aos meus primos que me são como irmãos. Obrigado por todo o apoio e pela união em todos os contextos.

Um agradecimento especial ao Carlos Alberto Ribeiro e ao Márcio Fernandes pela amizade incondicional nos bons e nos maus momentos.



*'Travel is the only thing you buy that makes you richer'*

*- Anonymous*



## Resumo

Nas últimas décadas as superfícies super-hidrofóbicas têm vindo a ser intensamente estudadas devido ao interesse que suscitam para aplicações nas mais variadas áreas da indústria e produtos comerciais.

Neste trabalho foi realizado um estudo da molhabilidade da couve-tronchuda usando a superfície super-hidrofóbica da folha de lótus, como exemplo comparativo. A escolha da couve-tronchuda baseou-se no facto desta ser uma planta típica da cultura gastronómica portuguesa. É muito utilizada em várias regiões do País, como Vale do Tejo, Douro, Minho e Trás-os-Montes e apresenta, notoriamente, características de repelência à água.

Como base para o desenvolvimento desta comparação foi planeado e montado um equipamento destinado à medição de ângulos de contacto e histerese. Foi, desta forma, possível obter um equipamento de baixo custo e fácil acessibilidade.

A calibração do aparelho foi realizada, da forma a validar os valores obtidos, usando um modelo de simulação de uma gota.

Os valores obtidos para os ângulos de contacto da couve-tronchuda foram da ordem dos  $152,2^\circ$  com um ângulo de contacto de histerese de  $5,1^\circ$ . É assim possível afirmar que a couve-tronchuda pode ser incluída no grupo de superfícies super-hidrofóbicas.



## Abstract

In recent decades, superhydrophobic surfaces have been extensively studied due to the showed interest in using these kind of materials in several industrial applications and commercial products.

In this work a study of the “tronchuda” cabbage wettability was made using the super-hydrophobic surface of the lotus leaf, as a comparative example. The choice of “tronchuda” cabbage was based on the fact that this is a typical plant of the Portuguese gastronomic culture. It is widely used in several parts of the country, such as Vale do Tejo, Douro, Minho and Trás-os-Montes and that notoriously presents water repellency characteristics.

An apparatus was planned and mounted, as a basis for the development of this comparison, in order to measure contact angles and hysteresis. Thus, it was possible to achieve low cost and easy accessibility equipment.

The instrument calibration was performed, using a simulation model of a drop, in order to validate the obtained results.

The values of the obtained for contact angles for the “tronchuda” cabbage were in the order of  $152.2^\circ$  with a contact angle hysteresis of  $5.1^\circ$ . Thus, it is possible to say that the “tronchuda” cabbage may be included in the group of the super-hydrophobic surfaces.



## Nomenclatura

$f$  - Fração sólida

H - Histerese

ha - Hectare

MEV - Microscópio eletrónico de varrimento

nm - Nanómetro

$r$  - Fator de rugosidade

W - Watts

## Simbolos Gregos

$\alpha$  - Ângulo de deslizamento

$\gamma_{LV}$  - Tensão interfacial líquido-vapor

$\gamma_{SL}$  - Tensão interfacial sólido-líquido

$\gamma_{SV}$  - Tensão interfacial sólido-vapor

$\theta$  - Ângulo de contacto

$\theta_a$  - Ângulo de contacto de avanço

$\theta_c$  - Ângulo de contacto de Cassie-Baxter

$\theta_r$  - Ângulo de contacto de recuo

$\theta_w$  - Ângulo de contacto de Wenzel

$\mu\text{l}$  - Microlitro

$\mu\text{m}$  - Micrómetro



# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>v</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>ix</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xi</b>
<b>Nomenclatura</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>xvii</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>xix</b>
<b>Organização da Dissertação</b> .....	<b>xxi</b>
<b>Capítulo 1 - Conceitos Teóricos</b> .....	<b>1</b>
1.1 Introdução .....	1
1.2 Efeito Lótus .....	1
1.3 Couve-tronchuda ( <i>Brassica oleracea</i> L., var <i>costata</i> ) .....	3
1.4 Superfícies naturais super-hidrofóbicas .....	4
1.5 Molhabilidade .....	6
1.5.1 Superfícies biomiméticas super-hidrofóbicas .....	6
1.5.2 Tensão superficial .....	8
1.6 Ângulo de contacto .....	9
1.6.1 Superfícies ideais .....	9
1.6.2 Superfícies não-ideais .....	10
1.7 Histerese de ângulo de contacto .....	12
<b>Capítulo 2 - Descrição dos Ensaios Realizados</b> .....	<b>15</b>
2.1 Introdução .....	15
2.2 Construção da máquina .....	15
2.3 Determinação do ângulo de contacto .....	18
2.4 Determinação da histerese .....	21
<b>Capítulo 3 - Análise de Resultados Experimentais</b> .....	<b>23</b>
3.1 Introdução .....	23
3.2 Ângulos de contacto .....	23
3.3 Histerese .....	25
3.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) .....	27
<b>Conclusões</b> .....	<b>29</b>
<b>Propostas de trabalho futuro</b> .....	<b>30</b>
<b>Anexo</b> .....	<b>31</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>33</b>



# Índice de Figuras

Figura 1.1 - Flor e folha de Lótus. [2] .....	1
Figura 1.2 - Ilustração do efeito lótus. [4] .....	2
Figura 1.3 – Couve-Tronchuda.....	3
Figura 1.4 - Uma gota de água na superfície de uma folha de couve.....	4
Figura 1.5 - Imagens de estruturas nanométricas presentes em diferentes espécies de cigarras. [2].....	5
Figura 1.6 - Imagens de borboletas com diferentes tipos de escamas. [2] .....	5
Figura 1.7 - Métodos típicos para fabricar micro/nano rugosidade em superfícies. [11].	7
Figura 1.8 - Exemplos de aplicações de superfícies biomiméticas super-hidrofóbicas. À esquerda na área têxtil; à direita em painéis solares. [13] .....	7
Figura 1.9 - A tensão superficial num líquido. [10] .....	8
Figura 1.10 - Diagrama de forças na linha de interface tripla de uma gota num sólido. [15] .....	10
Figura 1.11 - Comportamento de uma gota de líquido numa superfície rugosa: (a) estado de Wenzel; (b) estado de Cassie-Baxter. [15] .....	11
Figura 1.12 - Medição do ângulo de contacto de avanço e recuo numa superfície horizontal. [13] .....	13
Figura 1.13 - Medida de histerese de ângulo de contacto num substrato inclinado. [13] .....	13
Figura 2.1 - Esquema simplificado da máquina. ....	16
Figura 2.2 - Foto da máquina.....	16
Figura 2.3 - Fotografias tiradas com a câmara microscópica. À esquerda uma gota (5 $\mu$ l) sobre uma amostra da couve-tronchuda; à direita uma gota (5 $\mu$ l) sobre uma amostra da folha de lótus. ....	18
Figura 2.4 - Colocação dos pontos no perfil da gota na operação Both BestFits do contact angle plugin. ....	19
Figura 2.5 - Obtenção de ângulos de contacto com o contact angle plugin. ....	20
Figura 2.6 - Ilustração do ângulo de contacto de avanço e de recuo pelo método usado experimentalmente para determinar a histerese. [22].....	21
Figura 2.7 - Fotografias do volume inicial (2 $\mu$ l) e máximo (25 $\mu$ l) para determinação do ângulo de contacto de avanço.....	22

Figura 3.1 - Ângulo de contacto de avanço e de recuo na couve-tronchuda. ....	25
Figura 3.2 - Ângulos de contacto de avanço e de recuo na folha de lótus. ....	26
Figura 3.3 - Imagem MEV da micro-rugosidade da Couve-Tronchuda à esquerda, e da folha de lótus à direita. ....	28
Figura 3.4 - Imagens MEV da nano-rugosidade de uma couve ( <i>B. olerácea</i> ) à esquerda [23], e da folha de lótus á direita [24].....	28

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Diagrama de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e correspondentes valores dos ângulos de contacto. [13].....	9
Tabela 2.1 - Material usado na construção da máquina e seu respectivo custo. ....	17
Tabela 3.1 - Valores obtidos da determinação dos ângulos de contacto da couve-tronchuda. ....	23
Tabela 3.2 - Valores obtidos da determinação dos ângulos de contacto da folha de lótus. ....	24
Tabela 3.3 - Valores de ângulos de contacto de avanço e de recuo e respectiva histerese. ....	27



## **Organização da Dissertação**

No primeiro Capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica referente a superfícies super-hidrofóbicas, a proveniência, as características, as teorias. E também a planta em destaque (couve-tronchuda) para estudo da sua molhabilidade.

O Capítulo que se segue apresenta todo o processo e material usado na construção de um equipamento que determina ângulos de contacto. Como toda a descrição dos ensaios realizados para o calculo dos mesmos e da histerese. Referindo também o método usado para calibração da máquina.

E por fim, o terceiro Capítulo é dedicado à análise e discussão dos resultados experimentais obtidos da couve-tronchuda e da folha de lótus.



# Capítulo 1 - Conceitos Teóricos

## 1.1 Introdução

Neste primeiro Capítulo abordam-se as características de uma superfície super-hidrofóbica e a sua proveniência da natureza. Seguidamente apresentam-se, os conceitos teóricos de molhabilidade de uma superfície (ideal ou rugosa), desde tensões superficiais a ângulos de contacto.

## 1.2 Efeito Lótus

Em países e regiões da Ásia, especialmente na China da antiguidade, a flor de lótus e as suas folhas (Figura 1.1) eram frequentemente comparadas a algo puro e com um espírito nobre. As flores e as folhas de lótus conseguem ficar imaculadas da poluição mesmo quando emergem da lama ou águas pantanosas. [1]

Numa lagoa depois de uma chuva, gotas de água esféricas nas folhas de lótus carregam sem esforço resíduos (sujidade) agarrados às folhas, quando a superfície é levemente inclinada, revelando a sua capacidade de auto-limpeza. [1]



Figura 1.1 - Flor e folha de Lótus. [2]

As folhas de lótus, *Nelumbo nucifera*, devem a sua capacidade de auto-limpeza à super-hidrofobicidade. Com o aparecimento do microscópio eletrônico de varrimento (MEV) foi possível obter-se imagens das características micro-morfológicas de várias espécies de plantas que se apresentavam repelentes à água. Ficou demonstrado que as células epidermais (i.e externas) das folhas de lótus formam papilas que atuam como uma rugosidade microscópica [3]. As papilas são sobrepostas por uma camada muito densa de ceras epicuticulares (cristais de cera), também referidos como rugosidade nano estruturada. [4]

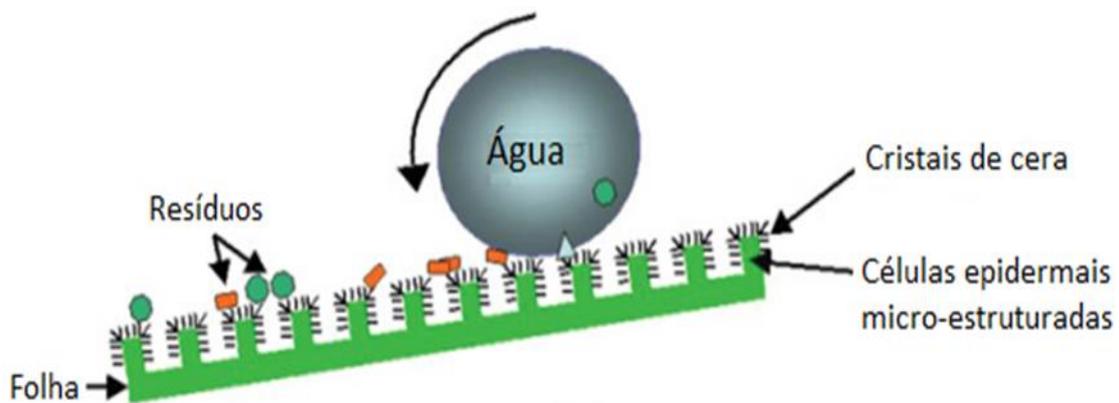


Figura 1.2 - Ilustração do efeito lótus. [4]

Os próprios cristais de cera têm propriedades hidrofóbicas, que juntamente com a rugosidade micro- e nano-estruturada, resultam numa reduzida área de contacto entre as gotas de água e a superfície da folha. Esta combinação tem como consequência a ocorrência de ângulos de contacto estáticos excedendo os 150 graus nas folhas de lótus. Se a superfície estiver inclinada, mesmo que apenas levemente, gotas de água começam a rebolar para fora das folhas, coletando e removendo a sujidade, demonstrando o seu efeito de auto-limpeza (Figura 1.2). De referir, também, que devido à rugosidade micro- e nano-estruturada, a área de contacto entre os resíduos e a superfície da folha é drasticamente reduzida. Assim, a força de adesão entre os resíduos e a superfície pode ser menor que entre os resíduos e as gotas, facilitando a sua remoção. [4]

### 1.3 Couve-tronchuda (*Brassica oleracea* L., var *costata*)

Graças ao seu teor em antioxidantes, vitaminas, minerais e fibras, as espécies do género *Brassica* são dos vegetais mais consumidos no mundo e desempenham um papel importante na nutrição humana. [5]

*Brassica oleracea* é nativa da região do Mediterrâneo e sudoeste da Europa, expandindo para o norte e para o sul de Inglaterra. Cresce facilmente em ambientes frios, requer solo húmido e consegue tolerar a exposição marítima. A couve-tronchuda (*Brassica oleracea* L. var. *costata* DC) é especialmente popular em Portugal, tendo um papel determinante na dieta Portuguesa e nos sistemas de agricultura. [6]

O género *Brassica* abrange espécies bastante diferentes quer a nível morfológico quer da sua utilização. Nele se incluem oleaginosas, forrageiras, ornamentais, condimentares, plantas espontâneas e hortícolas. [7]



Figura 1.3 – Couve-Tronchuda.

Em Portugal a produção de couve-tronchuda (Figura 1.3) é significativa, tanto para comércio como para consumo familiar, podendo ultrapassar as 20 mil toneladas anuais. [7]

A nível europeu os portugueses constituem um dos mais importantes consumidores de brássicas e a área de cultivo ultrapassa 1000ha. O seu consumo é particularmente importante na época natalícia e as principais regiões produtoras são Lisboa e Vale do Tejo, Entre Douro e Minho. Em Trás-os-Montes o cultivo da couve-tronchuda, ou Penca de Chaves, está generalizado por toda a região. [8]



Figura 1.4 - Uma gota de água na superfície de uma folha de couve.

De todas as características da couve-tronchuda, a característica que para este trabalho despertou mais interesse foi a capacidade de a superfície das folhas da couve repelirem a água. Ou seja, as suas folhas demonstram ter capacidades de auto-limpeza (efeito lótus), como se pode ver na Figura 1.4. Sendo assim um dos principais pontos/objetivos deste trabalho o estudo da molhabilidade das folhas da couve-tronchuda, usando as folhas de lótus como apoio comparativo.

## 1.4 Superfícies naturais super-hidrofóbicas

O comportamento da molhabilidade de superfícies naturais super-hidrofóbicas tem vindo a ser estudado por mais de meio século. Muitos organismos já foram identificados como possuidores de estruturas super-hidrofóbicas, nomeadamente um grande número de plantas e insetos, sendo a mais conhecida, e talvez o arquétipo para superfícies naturais super-hidrofóbicas, a folha de lótus. Superfícies naturais como as referidas já inspiraram o fabrico de inúmeras superfícies sintéticas, na tentativa de reproduzir a extremamente baixa molhabilidade e outras propriedades associadas. [9]

As plantas são de longe os organismos melhor caracterizados dos possuidores de superfícies super-hidrofóbicas. De um modo geral, a estrutura superior da superfície das plantas é determinada pela combinação de dois fatores: a morfologia das células epidermais e a camada de cristais de cera. Tanto as células epidermais como os cristais de cera podem exibir uma variedade de morfologias, e combinadas podem resultar numa grande diversidade de arquiteturas superficiais. [9]

A maioria das plantas com superfícies super-hidrofóbicas exibe características hierárquicas, consistindo numa rugosidade superficial microscópica (i.e maior que  $1\mu\text{m}$  de diâmetro), como resultado da morfologia das células epidermais, suplementado com nano-rugosidade (menor que  $1\mu\text{m}$ , tipicamente  $200\text{nm}$  ou menos), que resultam da presença dos cristais de cera. No caso da folha de lótus, observam-se micro papilas ( $\sim 10\mu\text{m}$ ) cobertas com nano cristais de cera ( $<200\text{nm}$ ). [9]

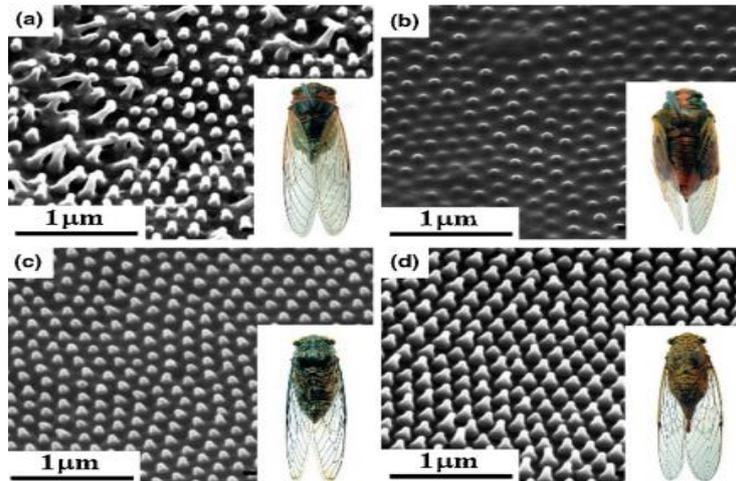


Figura 1.5 - Imagens de estruturas nanométricas presentes em diferentes espécies de cigarras. [2]

Além das folhas das plantas, alguns insetos também têm nas suas asas a habilidade de evitar que a água se espalhe pela superfície. As cigarras (Fig. 1.5) e as borboletas (Fig. 1.6) têm capacidade de auto-limpeza, que as libertam de muitos potenciais contaminantes, removendo facilmente partículas de sujidade com o orvalho ou gotas de água. Igualmente tem a possibilidade de fazer com que suas asas não fiquem molhadas quando expostos á chuva. Muitas aves domésticas, como o pato e o cisne, possuem nas suas penas a capacidade de resistir a que a água se espalhe pela superfície do seu corpo quando flutuam na água. [1]

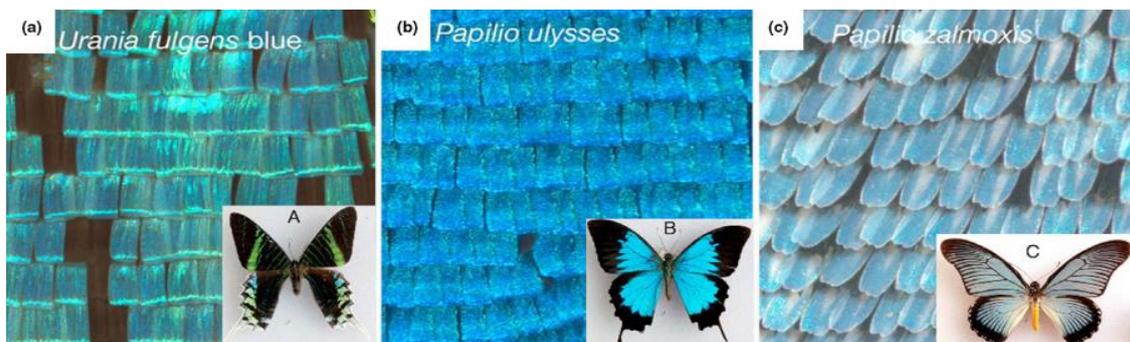


Figura 1.6 - Imagens de borboletas com diferentes tipos de escamas. [2]

## 1.5 Molhabilidade

A molhabilidade de uma superfície tem tido um papel importante em muitos processos industriais, como reciclagem de petróleo, lubrificação, revestimentos líquidos, impressão e têmpera por *spray*. Nos últimos anos, houve um aumento de interesse no estudo de superfícies super-hidrofóbicas devido ao seu potencial em aplicações como: auto-limpeza, nano fluídos e molhagem eletrolítica. Os estudos da molhabilidade geralmente envolvem as medições do ângulo de contacto como parâmetro principal, o qual indica o grau de molhabilidade quando um sólido e um líquido interagem. Assim pequenos ângulos de contacto ( $< 90^\circ$ ) correspondem a uma alta molhabilidade, enquanto grandes ângulos de contacto ( $>90^\circ$ ) equivalem a baixa molhabilidade. [10]

### 1.5.1 Superfícies biomiméticas super-hidrofóbicas

O aparecimento de materiais nanométricos por volta dos anos de 1960, impulsionou bastante o progresso da ciência e da tecnologia. O estudo das propriedades de superfícies de materiais nanométricos proporciona uma boa plataforma para a investigação de materiais biomiméticos. [1]

O estudo de microestruturas naturais que repelem água, proporcionaram uma forte motivação para imitar a estrutura e a composição química da superfície da folha de lótus de forma a obter materiais biomiméticos super-hidrofóbicos. [1]

Existe uma grande variedade de métodos (Figura 1.7) que permitem a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas simulando a superfície das folhas de lótus. Estas superfícies artificiais super-hidrofóbicas têm sido produzidas, de uma maneira geral, controlando a rugosidade e a topografia de superfícies hidrofóbicas. [1]

Os dois requisitos principais para obter uma superfície super-hidrofóbica são: a superfície deve apresentar rugosidade e ser hidrofóbica. Estes dois requisitos levaram a dois dos métodos de produção: primeiro, que a possibilidade de produzir uma superfície rugosa de um material inicialmente hidrofílico e, segundo, modificar uma superfície rugosa hidrofílica alterando a química da superfície ou aplicando um revestimento de material hidrofóbico. [11]

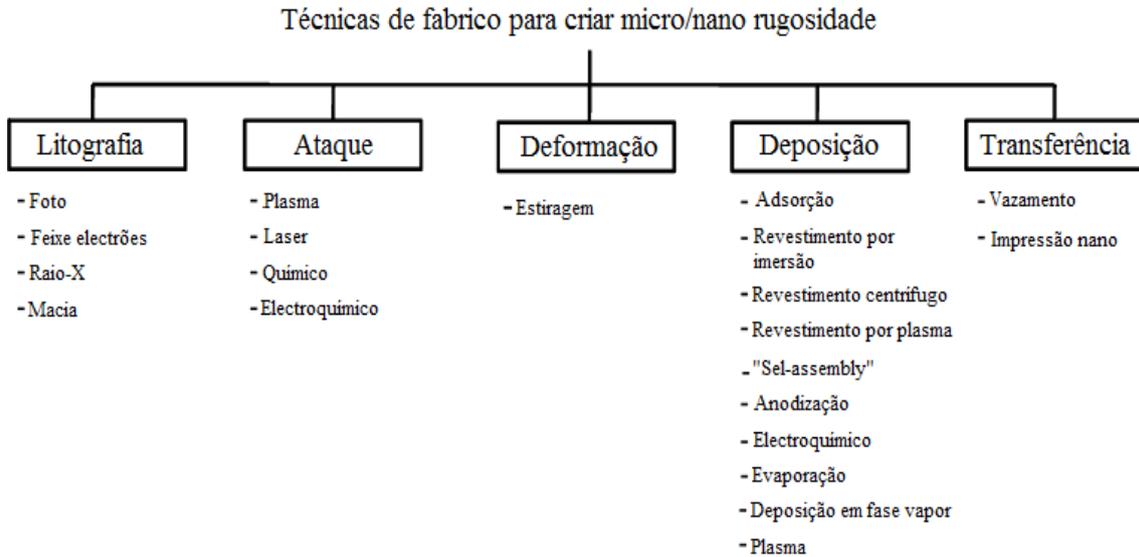


Figura 1.7 - Métodos típicos para fabricar micro/nano rugosidade em superfícies. [11]

O primeiro produto disponível foi uma tinta para fachadas e está no mercado desde 1999. A lista de produtos existentes para superfícies externas inclui desde lacas para veículos, roupas à prova de água e outros têxteis, a revestimentos temporários. A técnica mais importante para o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas, auto-limpantes para objetos de vidro, edifícios, veículos, iluminação e detecção ótica é o processo de revestimento. Os revestimentos podem ser formados como foscos, semi-foscos e também como transparentes e permanentes. Contêm pigmentos funcionais, nanoparticulas, ligantes e meios de transporte e as estruturas da superficiais são da escala de poucos nanómetros até 50  $\mu\text{m}$ . Têxteis de poliéster, poliéster convencional e tecidos com microfibras de poliéster podem ser hidrofobizados usando um silicone a prova de água como material de revestimento. [12] A seguinte Figura 1.8 mostra dois exemplos de aplicações de superfícies biomiméticas super-hidrofóbicas.



Figura 1.8 - Exemplos de aplicações de superfícies biomiméticas super-hidrofóbicas. À esquerda na área têxtil; à direita em painéis solares. [13]

## 1.5.2 Tensão superficial

Idealmente, a forma de uma gota é determinada pela tensão superficial do líquido. Num líquido puro, cada molécula do interior é puxada igualmente em todas as direções pelas moléculas vizinhas, o que origina uma força resultante igual a zero. No entanto, as moléculas expostas á superfície não têm moléculas vizinhas em todas as direções para proporcionar esse equilíbrio de forças. Então, essas moléculas são puxadas para o interior pelas moléculas vizinhas (Fig. 1.9), criando uma pressão interna. Como resultado, o líquido contrai a sua área de superfície de forma a manter a menor energia livre de superfície. Do dia-a-dia, sabemos que pequenas gotas e bolhas são esféricas o que lhes proporciona o mínimo de área superficial para um volume fixo. Esta força intermolecular que contracta a superfície é chamada tensão superficial. [10]

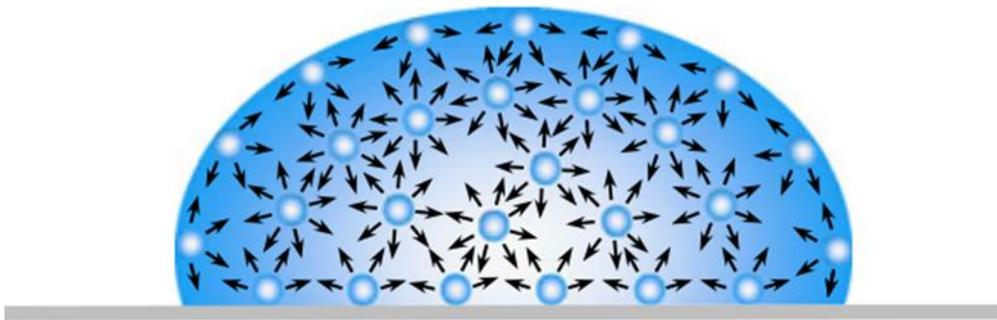


Figura 1.9 - A tensão superficial num líquido. [10]

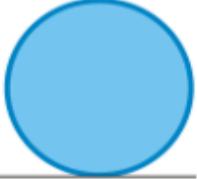
Uma superfície sólida que tenha uma energia superficial maior que a tensão superficial de uma gota de líquido ficará completamente molhada, pois a adesão entre os dois domina, e a gota vai se espalhar até que o ângulo de contacto seja de  $0^\circ$ . Isto pode ser explicado pelo completo espalhamento da água em qualquer substrato que tenha uma energia de superfície maior que a da própria água (i.e  $> 72.8 \text{ mN m}^{-1}$ ). Se o substrato tem uma energia de superfície relativamente alta, mas menor que a tensão superficial do líquido, a superfície ficará molhada, mas o ângulo de contacto resultante será entre  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ . Reciprocamente, se a energia de superfície do sólido é baixa, ficará pouco molhada e a adesão da gota é baixa, resultando em ângulos de contacto mais amplos ( $>90^\circ$ ). [14]

## 1.6 Ângulo de contacto

A hidrofobicidade de uma superfície pode ser medida como função do ângulo de contacto da água. É uma escala contínua, que varia de ângulo de contacto de  $0^\circ$ , para uma superfície que fica completamente molhada pela água, até  $180^\circ$ , para uma superfície que não é molhada pela água. [9]

É geralmente aceite, que um ângulo de contacto de uma superfície super-hidrofílica varia entre os  $0^\circ$  e os  $10^\circ$ , uma superfície hidrofílica entre os  $10^\circ$  e  $90^\circ$ , uma superfície hidrofóbica entre os  $90^\circ$  e  $150^\circ$ , e uma superfície super-hidrofóbica acima de  $150^\circ$ . [9]

Tabela 1.1 - Diagrama de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e correspondentes valores dos ângulos de contacto. [13]

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de Contacto	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Além disso, uma superfície para ser classificada como super-hidrofóbica deve possuir, igualmente, poucos graus de histerese do ângulo de contacto (ver ponto 1.7) juntamente com um pequeno ângulo de deslizamento. [9].

### 1.6.1 Superfícies ideais

#### 1.6.1.1 Equação de Young

Quando uma gota de água está em equilíbrio com uma superfície existe um ângulo mesurável na extremidade da gota. Esse ângulo é definido como o ângulo tangente à

interface líquido-vapor na linha de interface tripla, como pode ser observado na Figura 1.10. [15]

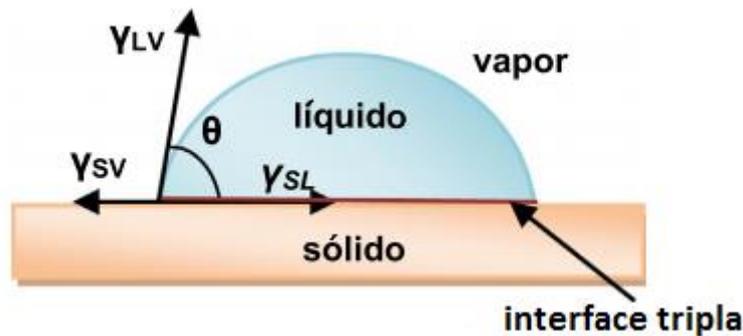


Figura 1.10 - Diagrama de forças na linha de interface tripla de uma gota num sólido. [15]

Inicialmente descrito por Thomas Young, em 1805, o ângulo de contacto de uma gota de um líquido numa superfície ideal é definido como o equilíbrio mecânico da gota sob a ação de três tensões interfaciais (Fig. 1.10):

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

Onde  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$  e  $\gamma_{SL}$  representam, respetivamente, as tensões interfaciais líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido e  $\theta$  corresponde ao ângulo de contacto. [10]

A validade da equação de Young (Eq. (1.1)) requer que a superfície do sólido seja lisa, plana, homogénea, inerte, insolúvel, não reativa, não porosa e não deformável, ou seja, uma superfície ideal. Estas condições geralmente não são encontradas em superfícies reais. [16]

## 1.6.2 Superfícies não-ideais

### 1.6.2.1 Equação de Wenzel

Em 1936, Wenzel descobriu que a rugosidade de uma superfície tem que ser levada em consideração durante a avaliação da sua molhabilidade. Segundo Wenzel, o líquido, quando em contacto, preenche completamente as cavidades de uma superfície rugosa (Fig. 1.11a). Este efeito é descrito pela seguinte equação:

$$\cos\theta_w = r (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} = r \cos\theta \quad (1.2)$$

Onde  $\theta_w$  é o ângulo de contacto no estado de Wenzel e  $r$  é o fator de rugosidade da superfície [1].

Portanto, a área superficial associada ao ângulo de contacto é aumentada pelo fator  $r$ , definido por [15]:

$$r = \text{factor de rugosidade} = \frac{\text{área superficial real}}{\text{área planar}} \quad (1.3)$$

Para superfícies perfeitamente lisas,  $r = 1$  e para superfícies rugosas  $r > 1$ . [17].

Assim, considerando a equação (1.2), sabe-se que se o ângulo de contacto, ( $\theta$ ), de um líquido numa superfície é menor que  $90^\circ$ , o ângulo de contacto numa superfície rugosa ( $\theta_w$ ) será ainda menor, e se o ângulo de contacto numa superfície ideal for maior que  $90^\circ$ , o ângulo na superfície rugosa será maior. Ou seja, este efeito pode ser descrito como: se  $\theta < 90^\circ$ ,  $\theta_w < \theta$ ; e se  $\theta > 90^\circ$ ,  $\theta_w > \theta$ . [1]

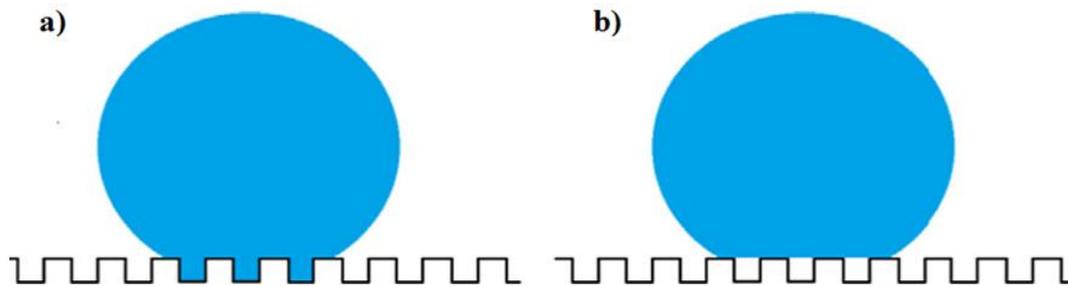


Figura 1.11 - Comportamento de uma gota de líquido numa superfície rugosa: (a) estado de Wenzel; (b) estado de Cassie-Baxter. [15]

### 1.6.2.2 Equação de Cassie-Baxter

O estado Cassie-Baxter, também conhecido como estado heterogéneo, é um estado de molhabilidade onde se considera que as cavidades por baixo das gotas são preenchidas com vapor em vez de líquido, como esquematizado na Figura 1.11b. Neste caso, a interface líquido-sólido é na verdade uma interface que consiste em duas fases, nomeadamente a interface líquido-sólido e a interface líquido-vapor. E o ângulo de contacto é o somatório de todas estas contribuições [17], ou seja:

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (1.4)$$

Onde  $\theta_c$ , é o ângulo de contacto no estado de Cassie-Baxter,  $f_1$  e  $f_2$  correspondem às frações de superfície da fase 1 e da fase 2, respetivamente, e  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos de contacto na fase 1 e na fase 2. Esta equação é, na forma geral, a que pode ser aplicada mesmo que a superfície não seja rugosa. Quando uma destas superfícies é uma interface ar-líquido,  $f$  é a fração sólida, definida como a fração da superfície sólida que é molhada

pelo líquido. Então a fração de ar é  $(1 - f)$ . Com  $\theta = 180^\circ$  para o ar, o ângulo de contacto resultante pode ser calculado pela seguinte equação [17]:

$$\cos\theta_c = f\cos\theta + (1 - f)\cos 180^\circ = f\cos\theta + f - 1 \quad (1.5)$$

O parâmetro  $f$  varia de 0 a 1, onde para  $f = 0$ , a gota do líquido não toca na superfície e para  $f = 1$  a superfície é completamente molhada, tendo o mesmo comportamento que uma superfície plana. Quando uma gota está no estado Cassie-Baxter a pequena área de contacto entre a gota e a superfície sólida permite que a gota deslize facilmente na superfície. [17]

## 1.7 Histerese de ângulo de contacto

Como já foi referido, a equação de Young é válida para superfícies ideais, lisas e homogéneas. O ângulo de contacto da água é medido em situação de equilíbrio e é único. Na prática, a heterogeneidade química e a rugosidade podem gerar histerese de ângulo de contacto,  $H$ , entre a frente de avanço da água sobre a superfície e o recuo. [15]

O fenómeno da molhabilidade é mais do que apenas um estado estático. A medição de um único ângulo de contacto, estático, para caracterizar o comportamento da molhabilidade já não é mais adequada. Se a linha de interface tripla estiver em movimento, o ângulo de contacto produzido é chamado de ângulo de contacto “dinâmico”. Em detalhe, ângulos de contacto formados pela expansão e contração do líquido são referidos como ângulo de contacto de avanço ( $\theta_a$ ) e ângulo de contacto de recuo ( $\theta_r$ ), respetivamente. A diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de recuo é chamado de histerese,  $H$  [10]:

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (1.6)$$

Sendo que para além de uma superfície possuir grandes ângulos de contacto ( $>150^\circ$ ) esta deve possuir baixo ângulo de histerese ( $<10^\circ$ ) para ser considerada super-hidrofóbica. [11]

Existem diferentes métodos para a medição da histerese de ângulo de contacto. Pelo método da gota ‘estática’ num plano horizontal, onde o ângulo de contacto de avanço é determinado pelo aumento de volume da gota e medido antes da linha de interfase tripla avançar. Inversamente, o ângulo de contacto de recuo é determinado pela diminuição do volume da gota (Figura 1.12). [15]

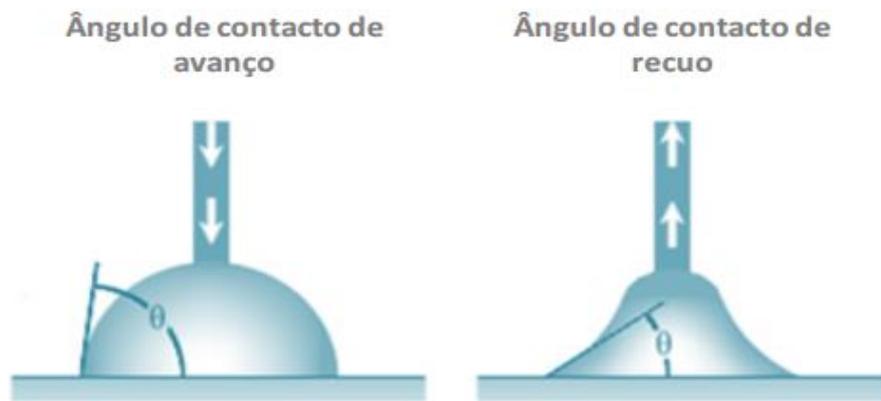


Figura 1.12 - Medição do ângulo de contacto de avanço e recuo numa superfície horizontal. [13]

Também se pode medir a histerese de ângulo de contacto de uma gota de um líquido num plano inclinado, medindo a diferença entre o ângulo de contacto na frente da gota e na parte de trás da gota, na iminência da gota deslizar pela superfície. Se a gota não ficar presa na superfície inclinada, o ângulo de inclinação ( $\alpha$ ) mesmo antes da gota deslizar é o ângulo de deslizamento da superfície (Figura 1.13). [15]

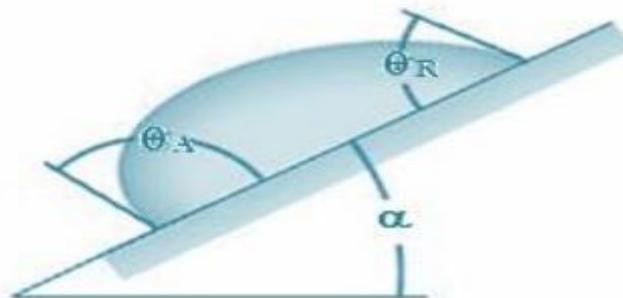


Figura 1.13 - Medida de histerese de ângulo de contacto num substrato inclinado. [13]



## Capítulo 2 - Descrição dos Ensaios Realizados

### 2.1 Introdução

Neste Capítulo pretende-se descrever e discutir o trabalho experimental realizado.

Inicialmente, menciona-se o objetivo pretendido com a construção da máquina para determinação de ângulos de contacto e o processo de montagem, bem como todo o material que foi usado no processo.

Seguidamente, apresenta-se o processo de determinação dos ângulos de contacto e histerese, da couve-tronchuda e da folha de lótus. E também o método usado na calibração da máquina.

### 2.2 Construção da máquina

Um dos objetivos desta dissertação era a ‘construção’ de um equipamento que possibilitasse a determinação de ângulos de contacto, minimamente eficaz, de baixo custo e fácil utilização, evitando recorrer-se a equipamento (goniómetro) dispendioso e de acesso remoto. Sendo também de benefício futuro para a universidade ter um equipamento desses para o estudo da molhabilidade de vários tipos de superfícies.

Usando como base a configuração do mecanismo apresentado em [14] para montagem da máquina, foi possível determinar ângulos de contacto e de histerese com este equipamento que é apresentado nas Figuras 2.1 e 2.2. O objetivo foi, a partir de uma agulha controlada automaticamente, colocar uma gota de água na superfície de uma amostra e depois tirar uma ou várias fotografias (dependendo se estamos a determinar o ângulo de contacto ou a histerese) utilizando uma câmara frontal ligada a um computador portátil. Posteriormente as fotos foram analisadas por *software* específicos para determinação dos ângulos de contacto.

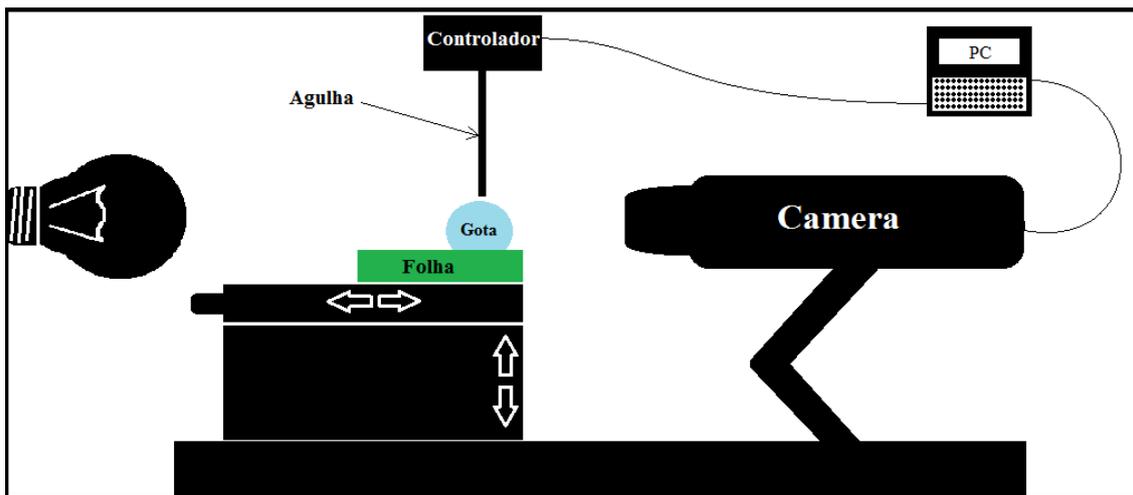


Figura 2.1 - Esquema simplificado da máquina.

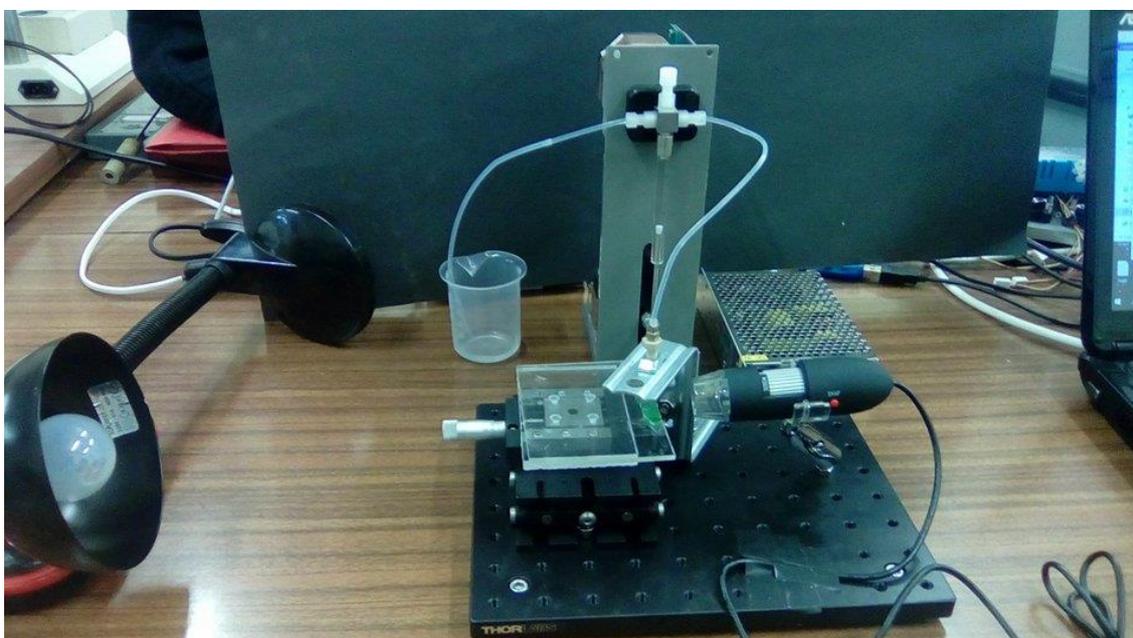


Figura 2.2 - Foto da máquina.

Todos os componentes, com a exceção do controlador da seringa e da lâmpada de escritório, foram montados em cima de uma placa de montagem em alumínio. A amostra a ser estudada foi colocada em cima de uma carruagem de translação que por sua vez está fixa a uma plataforma de elevação permitindo, no total, 2 graus de liberdade, um na horizontal e um na vertical. Foi assim possível, de forma simples, o ajuste da imagem em focagens subtis uma vez que a câmara está fixa e a sua focagem é feita manualmente.

A câmara, um microscópico USB de 2 megapixéis com ampliação até 200 vezes, quando ligado a um computador pode ser controlado com simples software de webcam para a obtenção de fotografias. Em frente à câmara é colocada a amostra e por detrás da

amostra encontra-se posicionada uma lâmpada de escritório de 40W. Desta forma, uma gota de água aparece preta e o fundo homogêneo é branco, o que facilita a visualização do perfil e elimina, na gota, qualquer tipo de reflexão por luz difusa. Este processo é necessário para a precisão das medições bem como para o processamento das imagens obtidas. De salientar também, que uma vez que a amostra em estudo era uma superfície biológica não é possível obter o reflexo de uma gota nessa superfície, o que dificulta a identificação dos pontos da interface tripla. Como tal, o ângulo da câmara com superfície da amostra, deve ser o mais tangente possível.

Para a colocação de uma gota na superfície da amostra foi usada uma agulha com 0.255 mm de diâmetro. A agulha está inserida num parafuso (PEEK M6), que possui um furo central, e atravessa-o na sua totalidade. Este parafuso está ligado a um pequeno suporte metálico, fixado na plataforma de montagem. Uma bomba de seringa (Cavro Pump 3000) encontra-se acoplada á agulha o que permite colocar uma gota na superfície com grande precisão, quer na velocidade quer no volume pretendido. Estes parâmetros foram obtidos conectando a bomba ao computador com um conversor USB/RS485, e utilizando um *software* específico para o comando da bomba.

Na Tabela 2, é apresentado todo o material utilizado, bem como o custo individual e global de construção da máquina.

Tabela 2.1 - Material usado na construção da maquina e seu respetivo custo.

<b>Câmara:</b>	
Microscópio USB de ampliação 200x 2MPixeis	€ 29,33
<b>Controlador da seringa:</b>	
Cavro Pump 3000 XL	€ 90
Fonte DC 24C/2A	€ 10
Conversor USB/RS485	€ 20
<b>Apoios:</b>	
Placa de Montagem AlumínioThorlabs 20cm/25cm MB2025/M	€ 99
Plataforma de elevação Thorlabs L200/M	€ 376,20
Carruagem de translação (equivalente a Thorlabs MS1S/M)	€ 184,50
<b>Acessórios:</b>	
Parafuso PEEK M6	€ 6
5 Agulhas de seringa	€ 3,55
Lâmpada de escritório (40W)	€ 3
<b>Total</b>	<b>€ 821,58</b>

## 2.3 Determinação do ângulo de contacto

O procedimento para a determinação do ângulo de contacto inicia-se com a colheita das amostras, no caso em estudo a folha de lótus e da couve-tronchuda. As amostras, com dimensões 3x2cm, foram fixadas com fita adesiva.

Seguidamente procedeu-se ao enchimento da seringa da bomba com água destilada. Para comandar a bomba utilizou-se o software *Termite3.2*© [18] que permite controlar as funções da bomba, desde a abertura de válvulas de entrada e saída da seringa, à velocidade de execução de enchimento e esvaziamento da seringa. É de referir que de modo a determinar o volume da gota que se estava a deixar sair da agulha, que no caso deste estudo é de 5 $\mu$ l, foi calculada tendo em conta que a seringa tem, no total, 500 $\mu$ l e sabermos que a bomba faz no máximo 3000 passos do motor num parafuso de precisão com rolamentos de esferas de aço e sem histerese, então para obter o volume pretendido precisava-se de 30 passos.

Depois de controlar a bomba para deixar cair 5 $\mu$ l de água na superfície da folha e de a gota ficar em equilíbrio, foi tirada uma fotografia com a câmara microscópica. A escolha deste volume de água foi feita pois observou-se que não apresentava deformação visível no perfil da gota devido á gravidade, facilitando mais tarde no processamento das imagens. As fotografias da Figura 2.3 foram tiradas diretamente da câmara, não tendo sido realizado qualquer tipo de tratamento de imagem, como por exemplo filtros de cor ou de contraste.

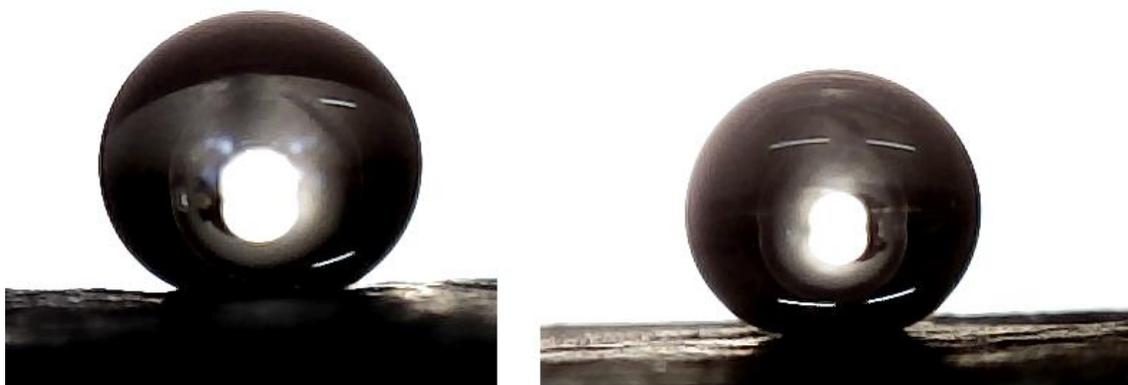


Figura 2.3 - Fotografias tiradas com a câmara microscópica. À esquerda uma gota (5 $\mu$ l) sobre uma amostra da couve-tronchuda; à direita uma gota (5 $\mu$ l) sobre uma amostra da folha de lótus.

Após obtenção das fotografias as mesmas foram processadas com o software de manipulação de imagem *ImageJ* [19] usando o *contact angle plugin* [20]. São conhecidos três programas (*contact angle plugin*; *LB-ADSA*; *DropSnake*), de livre acesso ao público para determinar ângulos de contacto e são todos *plugins* do programa *ImageJ* [21]. Dos três programas foi escolhido o *contact angle plugin*, pois foi o que se adequava melhor as situações experimentais. É o *plugin* de mais fácil aprendizagem, menos suscetível a inclinações da imagem e o que exibe a menor variabilidade de precisão dependente da amostra. Não necessita do reflexo da gota na superfície como suporte de análise na medição do angulo, o que, no caso das amostras em estudo, era fundamental. [21]

O *contact angle plugin* calcula o ângulo de contacto que uma gota faz com uma superfície usando a aproximação das equações da circunferência e da elipse [20], sendo possível escolher a aproximação a usar (*Circle BestFit* ou *Ellipse BestFit*) ou as duas ao mesmo tempo (*Both BestFits*), tendo sido escolhido esta aproximação por se adaptar melhor aos perfis obtidos. Mas antes o operador tem de inserir 5 pontos manualmente na imagem, que tem que ser invertida verticalmente pois o *plugin* foi programado para imagens invertidas de microscópio. Os pontos inseridos devem ser colocados em ordem horária, começando pelo ponto de interface triplo esquerdo e depois direito, definindo a base de contacto entre a gota e a superfície e os restantes 3 pontos são espalhados pelo perfil da gota, como se pode observar na Figura 2.4.

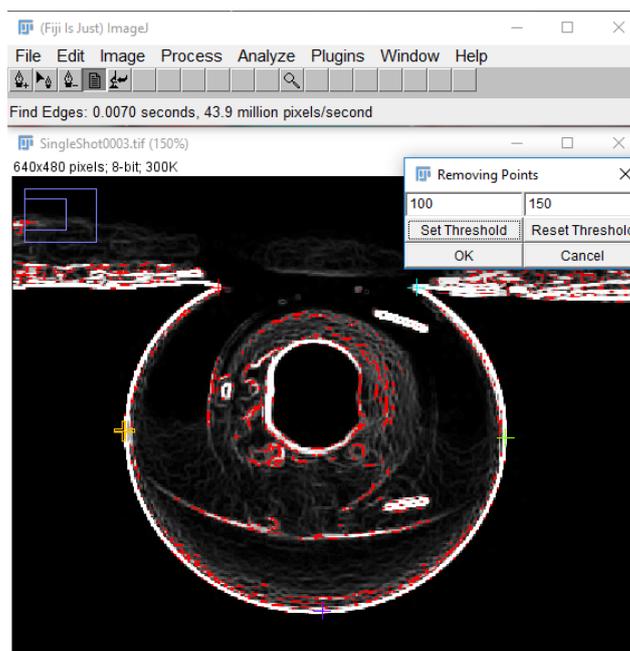


Figura 2.4 - Colocação dos pontos no perfil da gota na operação *Both BestFits* do *contact angle plugin*.

Neste trabalho foram usadas as duas aproximações (*Both BestFits*), que automaticamente deteta o perfil da gota com o algoritmo de detecção de descontinuidade na imagem incluído no *ImageJ* [21] e calcula os ângulos de contacto (Figura 2.5).

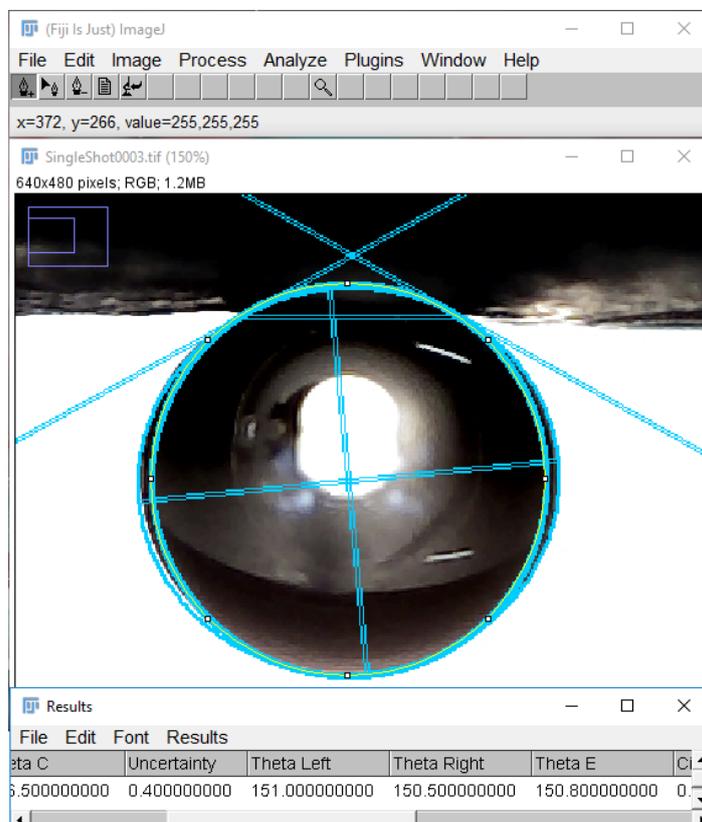


Figura 2.5 - Obtenção de ângulos de contacto com o *contact angle plugin*.

Para a calibração da máquina, de forma a validar os valores obtidos, foi usado um modelo de simulação de uma gota (ver em anexo). A gota, simulada como uma esfera de aço, foi apoiada num orifício com um diâmetro inferior ao seu diâmetro. Mediram-se, com ajuda de um micrómetro, todos os parâmetros e a partir de equações matemáticas também em anexo, obteve-se o ângulo de contacto de  $121.6 \pm 0.5^\circ$ . Submetendo a esfera ao procedimento de determinação de ângulos de contacto acima referido, com o *contact angle plugin*, foi obtido um ângulo de contacto de  $120,3 \pm 1,7^\circ$ .

## 2.4 Determinação da histerese

Para a determinação do ângulo de contacto de histerese foi usado o método de uma gota num plano horizontal, com a agulha colocada no interior da gota, aumentando e diminuindo o volume da mesma (ver ponto 1.7). Experimentalmente usou-se a metodologia de Korhonen [22] para determinar os ângulos de contacto de avanço e recuo. O objetivo é colocar uma gota com um volume inicial na superfície da amostra com a agulha inserida dentro da gota, aumentar lentamente o volume, o que fará a gota crescer, e aumentar inicialmente o ângulo de contacto até que de repente satura para determinado valor (Fig. 2.6). Isto acontece no momento em que a linha de interface tripla começa a avançar, i.e., o ângulo de contacto chega ao maior valor possível que a superfície suporta. Esse valor é o ângulo de contacto de avanço e pode ser medido com precisão e repetibilidade. Para medir o ângulo de contacto de recuo, é necessário fazer o oposto, ou seja, retirar líquido lentamente da gota. [22]

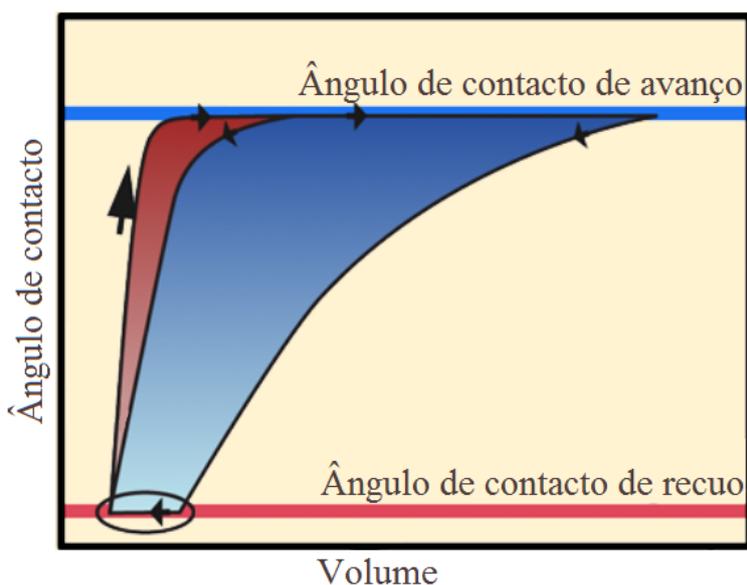


Figura 2.6 - Ilustração do ângulo de contacto de avanço e de recuo pelo método usado experimentalmente para determinar a histerese. [22]

O procedimento experimental para determinar o ângulo de contacto de histerese é muito semelhante ao do ângulo de contacto. Inicialmente controla-se a bomba para inserir 2  $\mu\text{l}$  na superfície, deixa-se a gota repousar por alguns segundos, e depois inserem-se mais 23  $\mu\text{l}$  para analisar o ângulo de contacto de avanço (Fig. 2.7), logo a seguir retiram-se 23  $\mu\text{l}$  para analisar o ângulo de contacto de recuo. A uma velocidade constante de 0.821  $\mu\text{l/s}$ .

Durante este processo são obtidas fotografias a cada 2 segundos para serem analisadas individualmente, com o mesmo processamento de imagem, *contact angle plugin*, usado na determinação do ângulo de contacto.

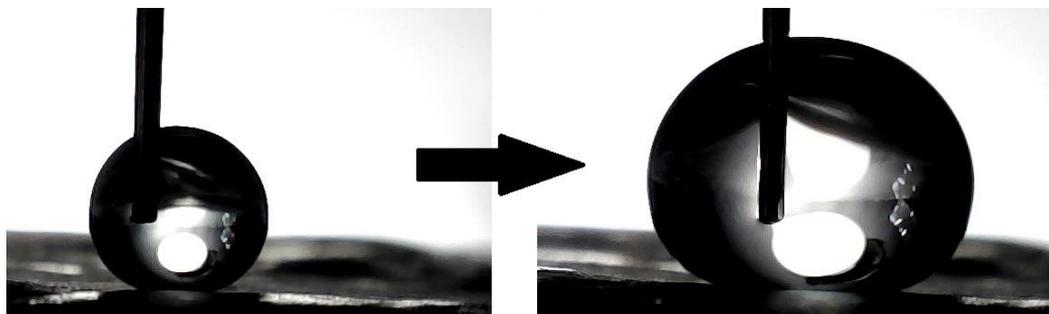


Figura 2.7 - Fotografias do volume inicial ( $2\mu\text{l}$ ) e máximo ( $25\mu\text{l}$ ) para determinação do ângulo de contacto de avanço.

## Capítulo 3 - Análise de Resultados Experimentais

### 3.1 Introdução

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios experimentais, para obtenção dos ângulos de contacto e de histerese, em amostras constituídas por folhas da couve-tronchuda e de flor de lótus.

### 3.2 Ângulos de contacto

Foram determinados os ângulos de contacto entre uma gota de água destilada e a superfície, em 3 amostras diferentes, de folhas diferentes, da mesma planta de couve-tronchuda e outras 3 amostras diferentes, pertencentes à mesma folha, no caso da folha de lótus. Cada amostra foi sujeita ao procedimento já referido para determinação do ângulo de contacto (ver ponto 2.3) e não tendo sido realizado nenhum tipo de tratamento prévio da superfície.

Para cada amostra foi tirada uma fotografia, e para efeitos de análise da coerência de dados, cada fotografia foi processada dez vezes no software *ImageJ*, com o *contact angle plugin* para calculo dos ângulos de contacto.

A Tabela 3.1 apresenta os valores dos ângulos de contacto das 3 amostras de couve-tronchuda que foram analisadas. Foi obtido um valor médio final de 152,2°, assumido como o ângulo de contacto da couve-tronchuda.

Tabela 3.1 - Valores obtidos da determinação dos ângulos de contacto da couve-tronchuda.

Amostra (couve)	Ângulo de contacto (esquerdo)	Ângulo de contacto (direito)	Diferença entre os valores registados (max. - min.)	Ângulo de contacto (final)
1	153,9°	153,8°	2,3°	153,9 °
2	151,3°	151,4°	3,3°	151,4°
3	151,5°	151,5°	3,5°	151,5°
			<b>Média</b>	<b>152,2°</b>

Verificou-se que a diferença, entre o valor máximo e o valor mínimo, para todos os valores registados, foi de  $3,5^\circ$ . Este valor pode ser tido como o somatório dos pequenos erros associados a todo o processo de determinação. Nestes pequenos erros pode ser incluído, o fator luminosidade, fundamental na identificação dos dois pontos extremos da linha trifásica e do perfil da gota. Uma fraca luminosidade pode induzir em erro a localização dos pontos trifásicos, tanto para o operador que tem que colocar os 5 pontos manualmente no perfil da gota, como no algoritmo de deteção de descontinuidade, na imagem presente no software *ImageJ*. A colocação manual dos 5 pontos também possui, igualmente, um erro humano associado. Existe também uma incerteza própria das equações da circunferência e da elipse, na sua aproximação ao perfil da gota, ao utilizar o *contact angle plugin*.

Na seguinte Tabela 3.2 são apresentados os valores obtidos dos ângulos de contacto para as amostras da folha de lótus.

Tabela 3.2 - Valores obtidos da determinação dos ângulos de contacto da folha de lótus.

<b>Amostra (lótus)</b>	<b>Ângulo de contacto (esquerdo)</b>	<b>Ângulo de contacto (direito)</b>	<b>Diferença entre os valores registados (max. - min.)</b>	<b>Ângulo de contacto (final)</b>
1	$154,0^\circ$	$153,2^\circ$	$2,7^\circ$	$153,6^\circ$
2	$154,8^\circ$	$154,7^\circ$	$2,0^\circ$	$154,8^\circ$
3	$154,9^\circ$	$154,9^\circ$	$2,3^\circ$	$154,9^\circ$
			<b>Média</b>	<b><math>154,4^\circ</math></b>

O ângulo de contacto médio final obtido para a folha de lótus foi de  $154,4^\circ$ . A maior diferença entre o resultado máximo e o mínimo registado foi de  $2,7^\circ$ . Na literatura ([3]; [11]; [12]), o ângulo de contacto da folha de lótus é tido como cerca de  $160^\circ$ . A diferença obtida pode ser interpretada como uma consequência de vários fatores: os erros associados ao processo de determinação do ângulo de contacto já referidos anteriormente; as amostras não terem sofrido qualquer tipo de tratamento superficial prévio (foram analisadas conforme colhidas); o facto de não ter sido feito controlo do ambiente envolvente, i.e. temperatura e humidade.

### 3.3 Histerese

Determinou-se o ângulo de contacto de histerese para uma amostra de couve-tronchuda e uma amostra de folha de lótus. Trata-se de um ensaio onde a gota está em movimento, com aumento e diminuição de volume ( $23\mu\text{l}$ ), a uma velocidade constante de  $0.821\mu\text{l/s}$ . Para tal estudou-se o comportamento dos ângulos de contacto de cada fotografia, recolhida a cada 2 segundos, obtendo-se no total 28 fotografias para cada amostra. Todas as fotografias obtidas foram processadas 4 vezes no software *ImageJ*, com o *contact angle plugin*, para calcular os ângulos de contacto.

Compilando os valores dos ângulos calculados de todas as fotografias da amostra da couve-tronchuda, em função do volume, obteve-se o gráfico da Figura 3.1.

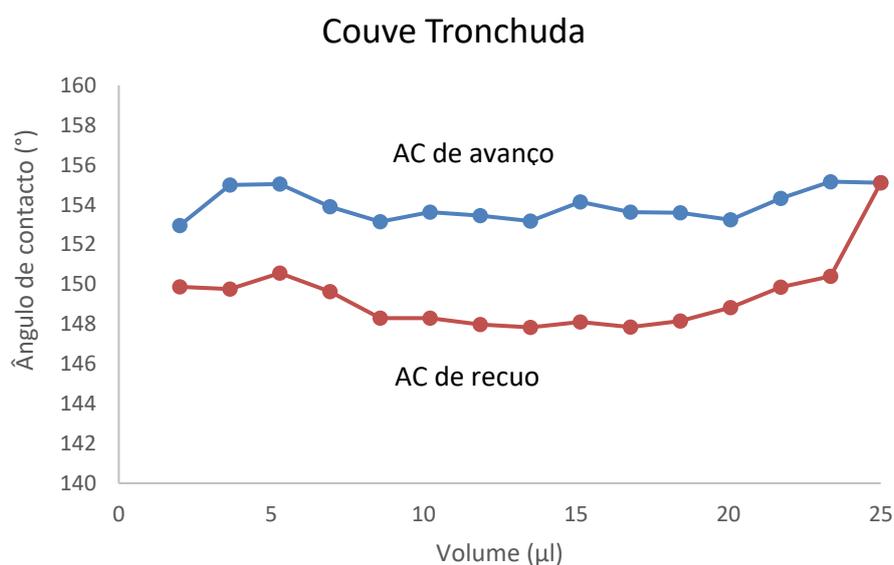


Figura 3.1 - Ângulo de contacto de avanço e de recuo na couve-tronchuda.

Observando a Figura 3.1, verifica-se uma aproximação muito boa ao resultado esperado para este método (ver figura 2.6). Existiu uma rápida saturação para um valor do ângulo de contacto, quando foi introduzido volume, definindo o ângulo de contacto de avanço (linha azul). No entanto, houve também uma saturação rápida nos valores dos ângulos de contacto quando se retirou volume, definindo o ângulo de contacto de recuo (linha vermelha). Verifica-se este comportamento pois, tratando-se de uma superfície super-hidrofóbica, a gota de água movimenta-se mais facilmente na superfície,

recuando/diminuindo rapidamente a linha de interface tripla quando se retira volume da gota.

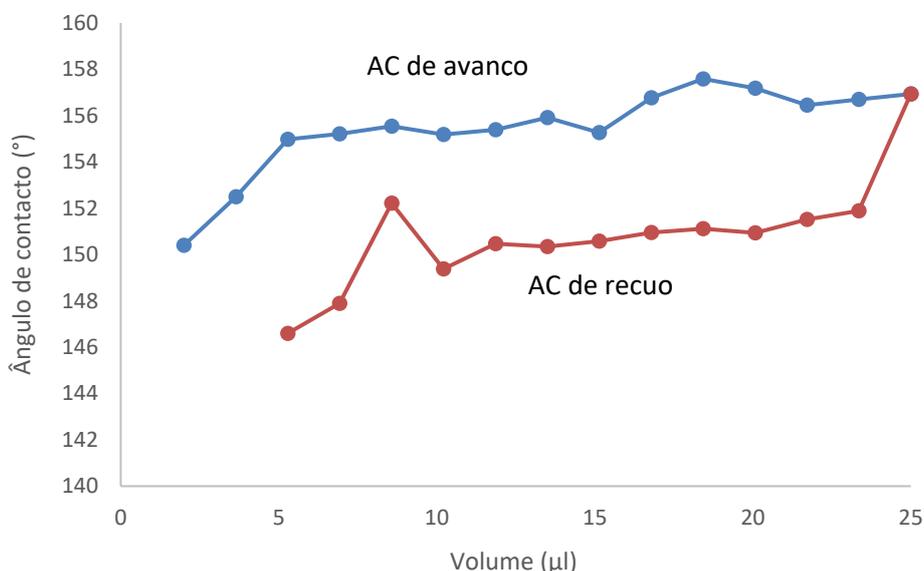


Figura 3.2 - Ângulos de contacto de avanço e de recuo na folha de lótus.

A mesma análise foi feita à folha de lótus. Ou seja, compilaram-se os valores dos ângulos de contacto de 28 fotografias tiradas, em função do volume, obtendo-se o gráfico da Figura 3.2. Neste gráfico verifica-se a tendência dos ângulos de contacto se aproximarem de um valor constante quando se introduz volume. Mas quando se retira volume, apesar de estabilizar para um valor constante, surgiu um pico. Este pico pode ter surgido devido ao facto de, quando se estava a retirar volume da gota, a linha de interface tripla que estava a diminuir constantemente ter ficado ‘agarrada’, e de repente diminuir bruscamente. Este comportamento é conhecido como *stick-slip* [22] e provavelmente ocorreu devido a alguma impureza ou fissura, presente na superfície da folha de lótus. Depois do pico surgem ainda dois valores desfasados, que acontecem porque a gota já apresentava alguma deformação, ou seja, tendendo a ficar da mesma magnitude da agulha e diminuindo assim de forma significativa o ângulo de contacto. A gota acabou por ficar apenas agarrada à agulha, daí não surgirem no gráfico os últimos valores. Isto aconteceu porque a gota quando está a ‘inchar’, devido ao aumento de volume, entrar em contacto com uma grande área da agulha. Por outro lado, ao reduzir o tamanho, chegando a volumes onde a gravidade já não contraria tanto as forças de tensão superficial, a gota acabou por ‘preferir’ ficar agarrada à agulha. Este problema poderia ser resolvido com utilizando uma agulha com características hidrofóbicas, para os ensaios de histerese.

Com os resultados obtidos nas Figuras 3.1 e 3.2 foi possível verificar que quando se estava a inserir e a retirar volume, os valores dos ângulos de contacto tendiam para um certo valor constante. Fazendo a média desses pontos, Tabela 3.3, determinaram-se os valores do ângulo de contacto de avanço e de recuo, e a histerese foi calculada (Eq. 1.6).

Tabela 3.3 - Valores de ângulos de contacto de avanço e de recuo e respetiva histerese.

	<b>Ângulo de contacto de avanço (<math>\theta_a</math>)</b>	<b>Ângulo de contacto de recuo (<math>\theta_r</math>)</b>	<b>Histerese (<math>H</math>)</b>
Couve-Tronchuda	154,0°	149,0°	5,1°
Folha de Lótus	156,1°	150,8°	5,3°

A couve-tronchuda obteve uma histerese da mesma magnitude da folha de lótus. No entanto na folha de lótus manteve-se num valor ligeiramente acima do esperado, que era da ordem dos 3° de histerese, [11]. Esta diferença não parece significativa considerando os pequenos possíveis erros já referidos anteriormente.

Analisados e discutidos os valores experimentais, pode-se verificar que a couve-tronchuda possui um ângulo de contacto de 152,2° e um ângulo de contacto de histerese de 5,1°, encontrando-se assim incluída no grupo de superfícies super-hidrofóbicas, ao qual pertencem superfícies que possuem ângulo de contacto maior que 150° e histerese menor que 10° [11].

### 3.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV)

Na sequência do estudo da superfície das folhas da couve-tronchuda e da folha de lótus, foram obtidas imagens das suas micro-rugosidades superficiais (figura 3.3), utilizando um microscópio eletrónico de varrimento de bancada de modelo *Phenom ProX*.

Assim, foi possível verificar que, apesar de a magnitude dos valores de ângulo de contacto e de histerese serem muito semelhantes na folha da couve-tronchuda e na folha de lótus, as suas superfícies apresentam uma micro-rugosidade bastante diferente. Como se pode observar, a micro-rugosidade da couve surge mais lisa e plana, quando comparada com a da folha de lótus, que tem uma rugosidade mais acentuada evidenciada pelas células epidermais.

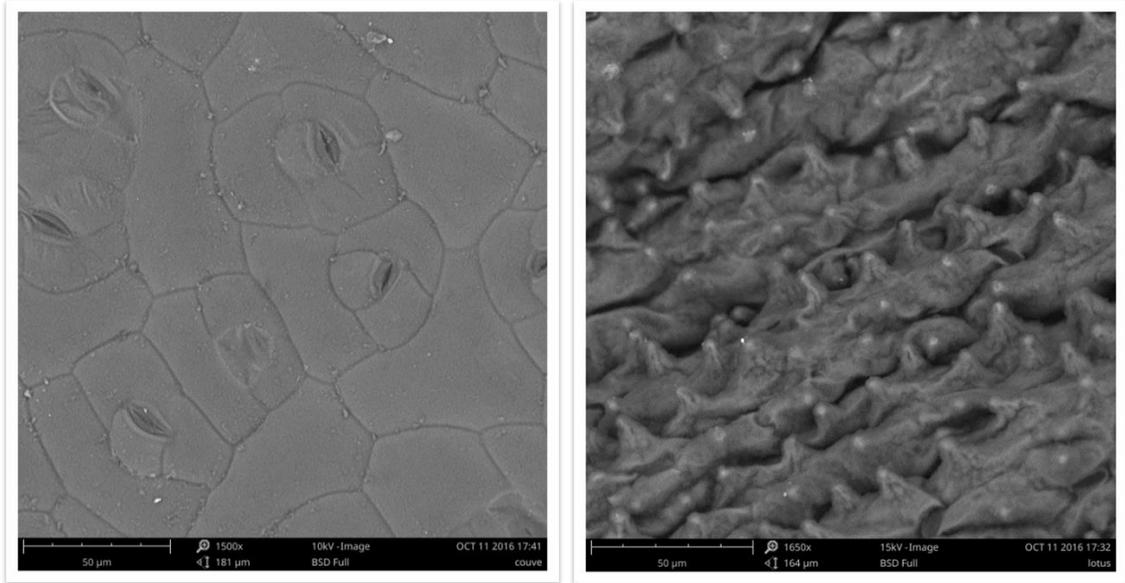


Figura 3.3 - Imagem MEV da micro-rugosidade da Couve-Tronchuda à esquerda, e da folha de lótus à direita.

Para comparação da nano-rugosidade (cristais de cera) apenas foi possível comparar as duas plantas (figura 3.4) usando imagens MEV da literatura ([23]; [24]). Apesar de a couve apresentada não ser a couve-tronchuda em estudo é da mesma família, *brássica olerácea*. É possível verificar que a nano-rugosidade também é distinta entre as duas plantas. Enquanto a couve tem nano-rugosidade dendrítica, a folha de lótus tem uma nano-rugosidade tubular.

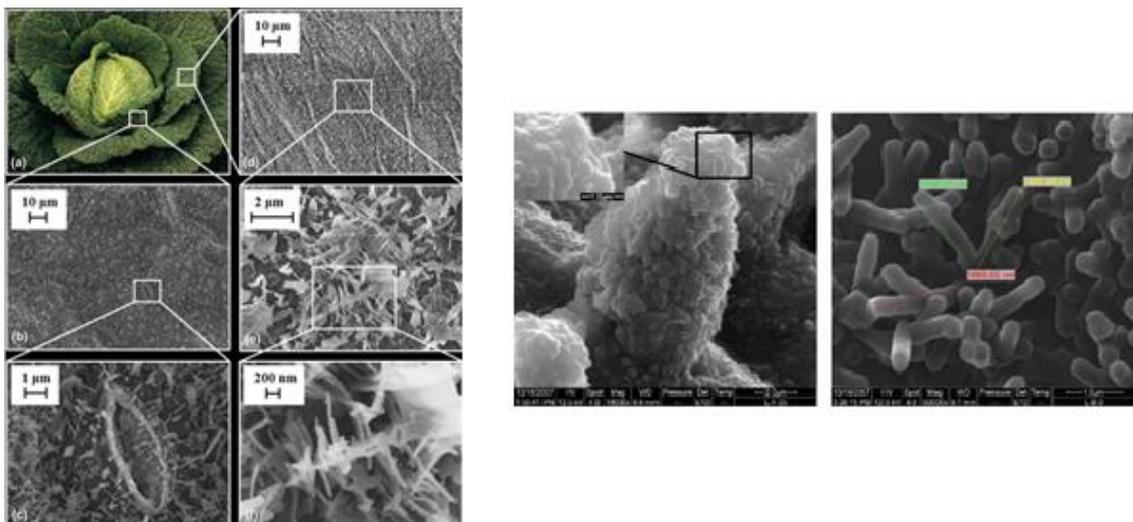


Figura 3.4 - Imagens MEV da nano-rugosidade de uma couve (*B. olerácea*) à esquerda [23], e da folha de lótus á direita [24].

## Conclusões

A realização desta dissertação de mestrado teve como objetivo estudar a molhabilidade (ângulo de contacto e histerese) da couve-tronchuda e da folha de lótus, e para esse efeito foi idealizado e criado um equipamento que permitiu determinar ângulos de contacto.

O método usado na calibração da máquina apresentou uma diferença de  $1^\circ$  em relação ao método usado neste trabalho para determinação de ângulos de contacto. Os resultados experimentais obtidos neste trabalho ficaram dentro do esperado, o que permite concluir que este aparelho, que possui um orçamento total a rondar os 800€, funcionou de forma satisfatória. Comparando os valores despendidos com o valor de aquisição das máquinas (goniómetros) disponíveis no mercado é possível concluir que o objetivo de planeamento e montagem da máquina foi atingido com sucesso.

Pode também afirmar-se que é possível realizar ensaios de determinação dos ângulos de contacto, com relativa facilidade e precisão, usando a máquina construída. No entanto, é sempre importante salientar que quando se trata de analisar superfícies biológicas devem ser sempre consideradas diversas variáveis de difícil controlo que, no final, se podem refletir em alguma dispersão dos valores obtidos.

O processo da determinação da histerese, apesar de não estar inicialmente previsto, foi conseguido com relativo sucesso. No entanto, para a sua obtenção, devem ser feitos registos, análises e determinações consecutivas, no *software ImageJ*. A repetição da obtenção de ângulos de contacto, em cada fotografia de uma gota de água, em movimento numa superfície biológica super-hidrofóbica, acaba então por se tornar um processo pouco prático, moroso e que pode levar à ocorrência de pequenos erros de difícil controlo.

Finalmente, obteve-se, para a couve-tronchuda, um ângulo de contacto de  $152,2^\circ$  e um ângulo de contacto de histerese de  $5,1^\circ$ , confirmando assim a super-hidrofobicidade da sua superfície.

## Propostas de trabalho futuro

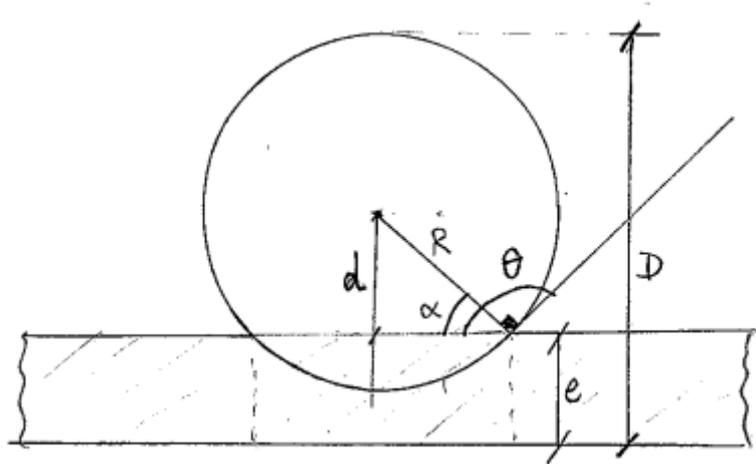
Existe a possibilidade de melhorar o equipamento utilizado na construção da máquina, mantendo-se os limites orçamentais. Para o efeito poderiam ser utilizadas agulhas com características hidrofóbicas, uma câmara com melhor resolução, e outros pequenos detalhes que poderiam aumentar a precisão dos resultados.

A realização de estudos comparativos de molhabilidade, utilizando outras plantas com características potencialmente semelhantes às da couve-tronchuda, bem como a aplicação deste método a superfícies biomiméticas super-hidrofóbicas e inclusive superfícies hidrofílicas parecem uma apresentar-se como uma sequência lógica ao trabalho aqui apresentado.

Para melhorar o ensaio de determinação da histerese, seria uma boa proposta o desenvolvimento de um *software*, que permitisse, ao obter as fotografias, calcular diretamente o ângulo de contacto.

## Anexo

Neste anexo apresenta-se o modelo de calibração usado para a validação da máquina e as respectivas fórmulas matemáticas.



Modelo de uma gota construído com uma esfera de aço apoiada num orifício com um diâmetro inferior ao diâmetro da esfera, como indicado na figura.

$$\theta = \frac{\pi}{2} + \alpha, \text{ com } \alpha = \arcsin\left(\frac{D-e}{R} - 1\right) \text{ e } \Delta\alpha = \frac{1}{\left(1 - \left(\frac{D-e}{R} - 1\right)^2\right)^{1/2}} \left(\frac{\Delta D + \Delta e}{R} + \frac{D-e}{R^2} \Delta R\right).$$

Com  $D = 4.530 \pm 0.005 \text{ mm}$ ;  $R = 1.975 \pm 0.003 \text{ mm}$ ;  $e = 1.520 \pm 0.005 \text{ mm}$

Então,  $\theta = 121.6 \pm 0.5^\circ$ .



## Bibliografia

- [1] M. Qu, J. He e J. Zhang, “Superhydrophobicity, learn from the lotus leaf,” *ISBN*, 2010.
- [2] T. & G. F. Darmanin, “Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature,” *Materials Today*, vol. 18, pp. 273-285, 2015.
- [3] C. & B. W. Neinhuis, “Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces,” *Annals of botany*, vol. 79, pp. 667-677, 1997.
- [4] M. A. Samaha, . H. V. Tafreshi e M. Gad-el-Hak, “Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine,” *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 340, pp. 18-34, 2012.
- [5] J. Pereira, C. Sousa, F. Ferreres, P. Valentão e R. & A. P. Seabra, “Composição química e actividade antioxidante das folhas internas da couve tronchuda,” *Actas do 8º Encontro de Química dos Alimentos*, pp. 71-74, 2007.
- [6] F. Ferreres, C. Sousa, P. Valentão, R. M. Seabra e J. A. & A. P. B. Pereira, “Tronchuda cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *costata* DC) seeds: Phytochemical characterization and antioxidant potential,” *Food Chemistry*, vol. 101, pp. 549-558, 2007.
- [7] C. S. Alabaça, “Identificação de marcadores moleculares ligados ao gene de resistência ao mildio, PpALG1 em *Brassica oleracea* var tronchuda,” *Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais*, 2009.
- [8] M. Rodrigues, J. Pereira, M. Arrobas e P. & B. A. Andrade, “Resposta da couve Tronchuda (*Brassica oleracea* var. *costata*) à aplicação de azoto e boro e de um fertilizante orgânico autorizado em Agricultura Biológica,” *Revista de Ciências Agrárias*, pp. 93-100, 2009.
- [9] H. K. Webb, R. J. Crawford e E. P. Ivanova, “Wettability of natural superhydrophobic surfaces,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 210, pp. 58-64, 2014.
- [10] Y. Yuan e T. R. Lee, “Contact angle and wetting properties,” em *Surface science techniques*, Springer, 2013, pp. 3-34.

- [11] B. & J. Y. C. Bhushan, “Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction,” *Progress in Materials Science*, vol. 56, pp. 1-108, 2011.
- [12] K. & B. W. Koch, “Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 367, pp. 1487-1509, 2009.
- [13] L. M. V. Ferreira, “Revestimentos hidrofóbicos,” *Faculdade de Ciências e Tecnologia*, 2013.
- [14] G. Lamour, A. Hamraoui, A. Buvailo, Y. Xing, S. Keuleyan e V. Prakash, “Contact angle measurements using a simplified experimental setup,” *Journal of chemical education*, vol. 87, pp. 1403-1407, 2010.
- [15] E. Celia, T. Darmanin, E. T. de Givenchy, S. Amigoni e F. Guittard, “Recent advances in designing superhydrophobic surfaces,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 402, pp. 1-18, 2013.
- [16] T. Chau, W. Bruckard, P. Koh e A. Nguyen, “A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 150, pp. 106-115, 2009.
- [17] S. L. Sanjay, B. G. Annaso, S. M. Chavan e S. V. Rajiv, “Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: a review,” *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2012.
- [18] “Termite: a simple RS232 terminal,” CompuPhase, [Online]. Available: [http://www.compuphase.com/software\\_termite.htm](http://www.compuphase.com/software_termite.htm). [Acedido em Setembro 2016].
- [19] W. Rasband, “ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA,” [Online]. Available: <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2016. [Acedido em setembro 2016].
- [20] M. Brugnara, “Contact Angle Plugin; University of Trento, Trento,” [Online]. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/contact-angle.html>. [Acedido em setembro 2016].
- [21] D. L. Williams, A. T. Kuhn, M. A. Amann, M. B. Hausinger e M. M. & N. E. I. Konarik, “Computerised measurement of contact angles,” *Galvanotechnik*, vol. 101, p. 2502, 2010.

- [22] J. T. Korhonen, T. Huhtamäki e O. & R. R. H. Ikkala, “Reliable measurement of the receding contact angle,” *Langmuir*, vol. 29, pp. 3858-3863, 2013.
- [23] E. Lepore, M. Giorcelli, C. Saggese, A. Tagliaferro e N. Pugno, “Mimicking water striders’ legs superhydrophobicity and buoyancy with cabbage leaves and nanotube carpets,” *Journal of Materials Research*, vol. 28, pp. 976--983, 2013.
- [24] J. Wang, H. Chen, T. Sui, A. Li e D. Chen, “Investigation on hydrophobicity of lotus leaf: experiment and theory,” *Plant science*, vol. 176, 2009.