

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Rodrigo Wainberg

**Molhabilidade e rugosidade de superfícies: Caracterização
interferométrica e sua correlação com a rugosidade**

Porto Alegre

2014

Rodrigo Wainberg

Molhabilidade e rugosidade de superfícies: Caracterização interferométrica e sua correlação com a rugosidade

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Física-Pesquisa Básica.

Orientador: Flávio Horowitz

Porto Alegre

2014

Resumo

Compreender e aperfeiçoar os métodos de caracterização da molhabilidade é imprescindível no estudo de superfícies funcionais. Pretende-se introduzir o conceito de ângulo de contato e apresentar os primeiros modelos que descrevem regimes de molhabilidade distintos: Wenzel e Cassie-Baxter. No final da seção 1, uma discussão sobre o aspecto dinâmico da afinidade líquido/sólido é incorporada na caracterização de superfícies. Por fim, alguns métodos de medição do ângulo de contato são expostos, incluindo uma descrição detalhada do método interferométrico que está sendo desenvolvido.

Palavras chave: molhabilidade, ângulo de contato, método interferométrico, topologia.

Abstract

Understanding and improvement of wetting characterization plays an important role in the study of functional surfaces. A brief introduction of contact angle is presented together with the first models describing the two wetting regimes: Wenzel and Cassie-Baxter. The importance of the dynamical aspect of affinity between liquids and solids in surfaces characterization is discussed in the end of section 1. At last, some contact angle measurement procedures are considered, including a detailed description of the interferometric method under development.

Conteúdo

Introdução e objetivos.....	6
1 Revisão teórica	8
1.1 Energia de superfície.....	8
1.2 Equação de Young.....	10
1.3 Modelo de Wenzel.....	12
1.4 Modelo de Cassie-Baxter.....	14
1.5 Histerese Angular.....	17
2 Métodos para medição de θ_E.....	21
2.1 Método <i>Static Sessile Drop</i>	21
2.2 Aferição por interferometria.....	23
3 Considerações finais.....	30
Apêndice A – A vantagem da luz polarizada no método interferométrico.....	31
Bibliografia.....	36

Introdução e Objetivos

Quando se põe em contato um líquido com uma superfície sólida, é possível notar macroscopicamente o resultado dessa interação. As superfícies podem ter afinidade ou repelir o líquido, dependendo das propriedades físicas e químicas de ambos. Exemplos de superfícies encontradas na natureza que repelem a água, mantendo-se secas, são as folhas da flor de lótus e as penas dos patos. Da mesma forma, é possível encontrar superfícies em que a água se espalhe indefinidamente, molhando-a inteiramente.

O estudo da interação entre líquidos e sólidos possibilita diversas aplicações tecnológicas. Ultimamente, têm-se pesquisado o desenvolvimento de superfícies que apresentem esses mesmos comportamentos para aplicações em larga escala [1]. Dentre essas, destaca-se a construção de vidros automotivos: “autolimpantes” para os para-brisas e “antineblina” para os vidros internos. No campo da biologia desenvolvem-se dispositivos microfluídicos, como o “laboratório em um chip” [2,3].

Para colocar a noção de molhabilidade em termos precisos, Thomas Young¹ desenvolveu uma teoria sobre fenômenos capilares baseada nas tensões superficiais da linha de contato entre as fases líquido/sólido, líquido/ar e sólido/ar. Utilizando sua teoria, é possível definir o ângulo de contato, grandeza amplamente utilizada na literatura atual para representar a afinidade de um determinado líquido com a superfície na qual esteja em contato.

Contudo, observa-se que o ângulo de contato é sensivelmente afetado pela topografia da superfície sólida. Assim, não basta definir a composição dos interagentes, é preciso caracterizar o desvio do valor do ângulo de contato da superfície rugosa em relação ao seu valor da superfície perfeitamente lisa. Em 1936, Robert N. Wenzel [4] propôs uma solução simples, incorporando apenas um único parâmetro chamado parâmetro da rugosidade de Wenzel. É definido como a razão entre a área real e sua projeção plana horizontal.

¹ Físico Inglês, 1773 –1829.

Posteriormente, em 1944, A. B. D. Cassie e S. Baxter [5] publicaram um modelo incorporando estruturas heterogêneas que permitem que uma nova interface líquido/ar seja criada abaixo do líquido e acima do substrato. Na seção 1.4 é demonstrada a importância dessas estruturas para diminuição da afinidade líquido/sólido para o caso em que ocorra alta repelência do líquido.

Apesar dos modelos teóricos macroscópicos de interação entre líquidos e sólidos estarem bem estabelecidos, os métodos para medição de ângulo de contato ainda são muito imprecisos. O método mais popular se chama *Static Sessile Drop*, que se baseia na aquisição de uma imagem óptica de uma gota sobre uma superfície e uma posterior medição do ângulo de contato através de um software no computador. A incerteza desse método está na ordem de alguns graus.

Uma técnica que permita obter incertezas menores seria muito útil na caracterização precisa de amostras. Nesse viés, as técnicas interferométricas de luz visível são muito adequadas. Para ângulos de contato de 5 a 10 graus, incertezas da ordem de milésimo de grau já foram obtidas para medidas com iluminação em 551 nm (Hg) [6]. Para ângulos maiores, a técnica ainda não se comprovou possível.

O trabalho tem como principais objetivos: apresentar uma introdução sobre a interação líquido/sólido e regimes de molhabilidade (Wenzel e Cassie-Baxter) e discutir algumas técnicas de medição de ângulo de contato. Neste viés, pretende-se analisar e comparar o método tradicional através da técnica *Static Sessile Drop* e o método interferométrico utilizando luz visível. Este último encontra-se em desenvolvimento no Grupo Laser&Óptica /UFRGS, onde foram observados os primeiros registros de franjas de interferência (que serão objetos de relatos futuros).

1 Revisão teórica

1.1 Energia de superfície

Conforme SHIRTCLIFFE *et al.* [7] demonstraram, quando um determinado líquido se espalha ou recua por uma superfície sólida perfeitamente lisa, o deslocamento da linha de intersecção trifásica (LIT) (ar, líquido, sólido) representa este movimento. Tanto no recuo como no avanço, três tipos de interfaces estão presentes: sólido/ar (SA), líquido/sólido (LS) e líquido/ar (LA). Cada interface possui uma determinada área de contato entre as fases correspondentes, possuindo um valor único de energia superficial (γ). Determinam-se assim os valores γ_{LA} , γ_{LS} , γ_{SA} , onde os sub-índices determinam as fases envolvidas em cada interface. É importante notar que os valores de energia superficial dependem, em primeira aproximação, apenas da composição química dos interagentes em cada interface.

Se uma gota de líquido for colocada sobre o sólido, sua área superficial se deformará de acordo com os valores de energia superficial de todas as interfaces envolvidas, eventualmente chegando a um valor final (em estado de equilíbrio).

Durante esse processo, tanto a pressão entre as interfaces quanto a temperatura das três fases podem ser consideradas constantes. Sob essas condições, forma-se um sistema termodinâmico cujo estado de equilíbrio corresponda à minimização da Energia Livre de Gibbs.

Quando a superfície sólida é isotrópica e homogênea, é possível representar a LIT como circular. Além disso, pode-se apenas escolher um trecho tão pequeno quanto se queira dessa circunferência e representá-lo por um segmento de reta y' de comprimento D , conforme a figura 1. Como a gota é uma superfície suave, então a superfície da interface líquido/ar² próxima à LIT pode ser aproximada como um plano de dimensões L e D (fig. 1). Deste modo, o movimento local da gota é descrito

² Para esse caso é evidente que a área da interface líquido/ar é a própria área da superfície da gota.



Figura 2 - Casos hidrofílico (esquerda) e hidrofóbico (direita).

1.2 Equação de Young

Para o cálculo da variação da Energia livre de Gibbs para o caso de uma superfície lisa, é necessário conhecer a variação da área superficial de cada interface (ΔA_{xy}) durante a evolução do sistema. Como existe homogeneidade no movimento da gota ao longo de y' , então essa dinâmica pode ser representada apenas no plano que contém os eixos X e Z. Assim:

$$\Delta A_{xy} = D\Delta L_{xy}. \quad (1.2.1)$$

onde x, y especificam as fases envolvidas em cada interface (líquido, sólido, ar) e ΔL_{xy} a variação do comprimento de cada uma delas.

Nesse movimento, o comprimento da interface sólido/ar vai reduzindo na mesma taxa com que o comprimento da interface líquido/sólido aumenta. Assim,

$$\Delta L_{LS} = -\Delta L_{SA} = \Delta L. \quad (1.2.2)$$

Ainda que a variação ΔL_{LA} pudesse ser calculada em qualquer intervalo de tempo, uma abordagem genérica dificultaria muito o cálculo e não acrescentaria nenhuma informação relevante. Assim, basta escolher um intervalo de tempo tão pequeno quanto se queira e aproximar essa variação como (fig. 3):

$$\Delta L_{LA} = \Delta L \cos \theta. \quad (1.2.3)$$

Assim, a variação da Energia Livre de Gibbs³ é dada por:

$$\Delta G = \gamma_{SA} \Delta A_{SA} + \gamma_{LS} \Delta A_{LS} + \gamma_{LA} \Delta A_{LA}. \quad (1.2.4)$$

Utilizando as equações (1.2.1), (1.2.2) e (1.2.3):

$$\Delta G = -\gamma_{SA} D\Delta L + \gamma_{LS} D\Delta L + \gamma_{LA} \cos \theta D\Delta L. \quad (1.2.5)$$

$$\Delta G = (\gamma_{LS} - \gamma_{SA} + \gamma_{LA} \cos \theta) D\Delta L. \quad (1.2.6)$$

No equilíbrio, $\Delta G = 0$ e, portanto:

$$\gamma_{LS} - \gamma_{SA} + \gamma_{LA} \cos \theta_r = 0. \quad (1.2.7)$$

$$\cos \theta_r = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LA}}. \quad (1.2.8)$$

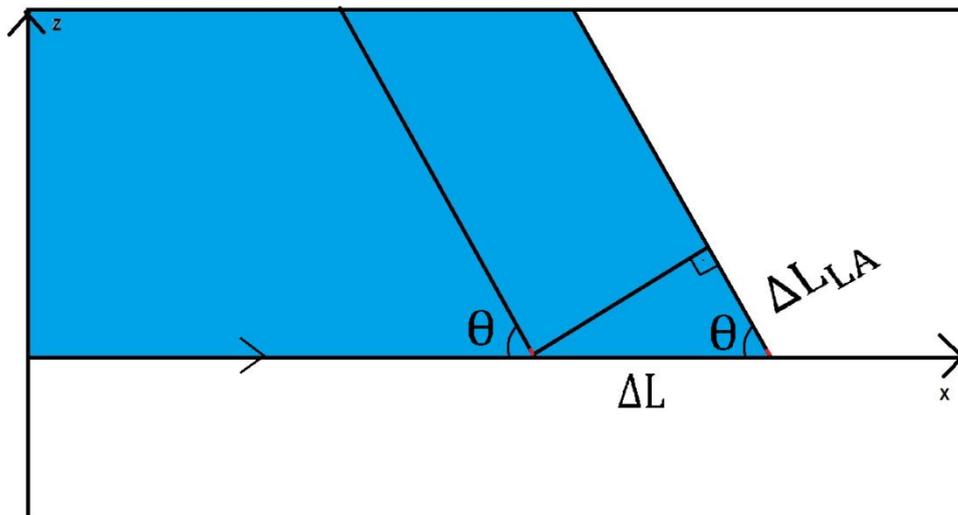


Figura 3 - Variação da área da interface líquido/ar vista no plano xz.

³ Para uma demonstração mais rigorosa, consultar a referência [14].

A equação (1.2.8) é chamada de equação de Young e o ângulo θ_r é chamado de ângulo de contato real em equilíbrio. Para o caso considerado $\theta_r \leq 90^\circ$, pois a curvatura da gota não permite que surjam camadas de ar entre sua superfície em contato com o ar e o substrato liso. O mesmo tipo de análise pode ser feita caso a gota recue na superfície (i.e. $\theta_r \geq 90^\circ$), mas deve-se redefinir θ_r como seu ângulo suplementar para que (1.2.8) continue válida⁴.

Experimentalmente, o valor máximo obtido para θ_r é de 138 graus. Contudo, pode-se alterar a topologia de qualquer superfície para que valores maiores de ângulo de contato possam ser alcançados (veja seções 1.3 e 1.4).

1.3 Modelo de Wenzel

A equação (1.2.8) permanece válida sempre que a superfície for lisa em qualquer escala de observação. Contudo, caso haja uma rugosidade na superfície em escala micro ou nanométrica, a fórmula deixa de ser válida apesar de macroscopicamente a superfície parecer lisa. De fato, o que se observa experimentalmente é que a rugosidade tende a acentuar o caráter de afinidade correspondente ao da superfície lisa. Assim, uma superfície lisa que seja hidrofílica o será ainda mais se a ela for adicionada uma rugosidade. Portanto, seu ângulo de contato diminuirá. Analogamente, se a superfície lisa for hidrofóbica, a superfície rugosa apresentará um ângulo de contato ainda maior.

Em 1936, Wenzel propôs um modelo simples para abranger as superfícies rugosas em que o líquido mantém contato com toda superfície subjacente [4]. Suponha que a um substrato perfeitamente liso, isotrópico e homogêneo de área A seja adicionada uma rugosidade. A área de sua superfície aumentará, passando a ter um valor A_R .

⁴ Nesse caso o comprimento da interface sólido/ar aumenta com o recuo da gota. Assim, o denominador de (1.2.8) troca de sinal. Por isso, escolhe-se o ângulo suplementar. O mesmo tipo de argumento pode ser utilizado nos caso de Wenzel e Cassie-Baxter.

Ao avançar sobre a superfície por uma área $D\Delta L$, a gota percorrerá uma área maior ($\Delta A_{LS(w)}$) por causa da rugosidade. Como a interface líquido/ar está sujeita a mesma dinâmica do caso liso, então a variação ($\Delta A_{LA(w)}$) de sua área satisfaz:

$$\Delta A_{LA(w)} = \Delta A_{LA}. \quad (1.3.1)$$

A variação da área da interface sólido ar $\Delta A_{SA(w)}$ satisfaz ainda:

$$\Delta A_{SA(w)} = -\Delta A_{LS(w)}. \quad (1.3.2)$$

Como se considerou a energia superficial de cada interface independente da rugosidade, então a variação da Energia Livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = \gamma_{SA}\Delta A_{SA(w)} + \gamma_{LS}\Delta A_{LS(w)} + \gamma_{LA}\Delta A_{LA(w)}. \quad (1.3.3)$$

Substituindo (1.3.1) e (1.3.2) em (1.3.3), então:

$$\Delta G = (-\gamma_{SA} + \gamma_{LS})\Delta A_{LS(w)} + \gamma_{LA}\Delta A_{LA}. \quad (1.3.4)$$

Encontrar a relação entre $\Delta A_{LS(w)}$ e ΔA_{LA} a princípio pode ser complicado. A aproximação de Wenzel é supor que:

$$\frac{\Delta A_{LS(w)}}{\Delta A_{LS}} = \frac{A_R}{A} = r_w \geq 1. \quad (1.3.5)$$

O parâmetro r_w é denominado parâmetro da rugosidade de Wenzel. Assim, (1.3.4) torna-se:

$$\Delta G = (-\gamma_{SA} + \gamma_{LS})r_w\Delta A_{LS} + \gamma_{LA}\Delta A_{LA}. \quad (1.3.6)$$

Utilizando (1.2.1), (1.2.2) e (1.2.3) é possível reescrever (1.3.6) como:

$$\Delta G = ((-\gamma_{SA} + \gamma_{LS})r_w + \gamma_{LA} \cos \theta)D\Delta L. \quad (1.3.7)$$

No equilíbrio $\Delta G = 0$ e, portanto:

$$(-\gamma_{SA} + \gamma_{LS})r_w + \gamma_{LA} \cos \theta_w = 0. \quad (1.3.8)$$

$$\cos \theta_w = r_w \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LA}} = r_w \cos \theta_r. \quad (1.3.9)$$

O ângulo θ_w é chamado de ângulo de contato aparente para o regime de molhabilidade de Wenzel em contraponto ao ângulo de contato real da superfície lisa (θ_r).

A equação (1.3.9) está de acordo com os resultados experimentais, pelo menos qualitativamente, pois quando $\theta_r < 90^\circ$, $\cos \theta_w > \cos \theta_r$ de onde $\theta_w < \theta_r$. Assim, a superfície torna-se mais hidrofílica. Da mesma forma, quando $\theta_r > 90^\circ$, $\cos \theta_w < \cos \theta_r$ de onde $\theta_r < \theta_w$. Logo, a superfície torna-se mais hidrofóbica.

Como era esperado, quando $r_w = 1^5$ a equação (1.3.9) recai em (1.2.8).

1.4 Modelo de Cassie-Baxter

O modelo de Wenzel é aplicado quando o líquido está totalmente em contato com o substrato. Contudo, algumas superfícies hidrofóbicas podem ter rugosidades controladas tais que a água fique suspensa entre estruturas devido à presença de ar entre elas. Um exemplo é a superfície formada por cilindros (fig. 4).

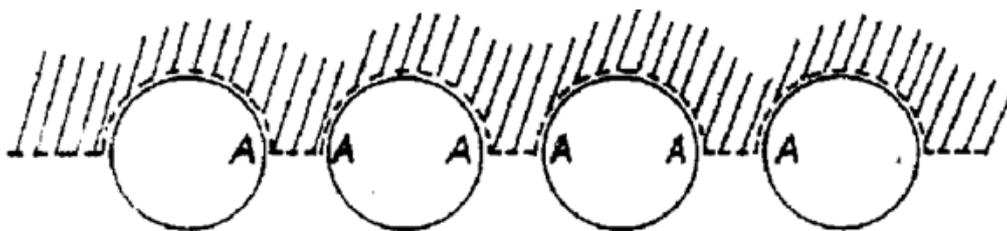


Figura 4 - Formação de cilindros periódicos na superfície ilustrando uma estrutura heterogênea. Imagem retirada da referência [5].

Neste caso, para calcular a variação da energia de Gibbs, é necessário averiguar a superfície na escala em que se consiga distinguir as estruturas da superfície rugosa e ainda considerar a presença de ar entre elas. Essa abordagem foi desenvolvida inicialmente por Cassie e Baxter em 1944 [5].

⁵ Para esse modelo, r_w terá um valor máximo dado θ_r , pois a função cosseno é limitada.

Devido ao fato da superfície ser composta por estruturas heterogêneas, deve-se tomar cuidado ao analisar a variação da energia livre de Gibbs. Caso se escolha uma variação de comprimento ($\Delta L_{LS(cb)}$) da interface líquido/sólido tão pequena que represente um avanço da LIT apenas em uma região que contenha ou ar ou sólido, a informação da heterogeneidade será perdida. Deve-se, então, escolher uma variação pequena, mas que ao mesmo tempo represente uma boa amostragem da heterogeneidade da superfície⁶.

No caso das estruturas periódicas cilíndricas das figuras 4 e 5, por exemplo, uma solução seria escolher um comprimento (ΔL) que refletisse a periodicidade das estruturas, ou seja, o seu período (P). Para o caso da figura 5, P é igual a $2\overline{OA}$.

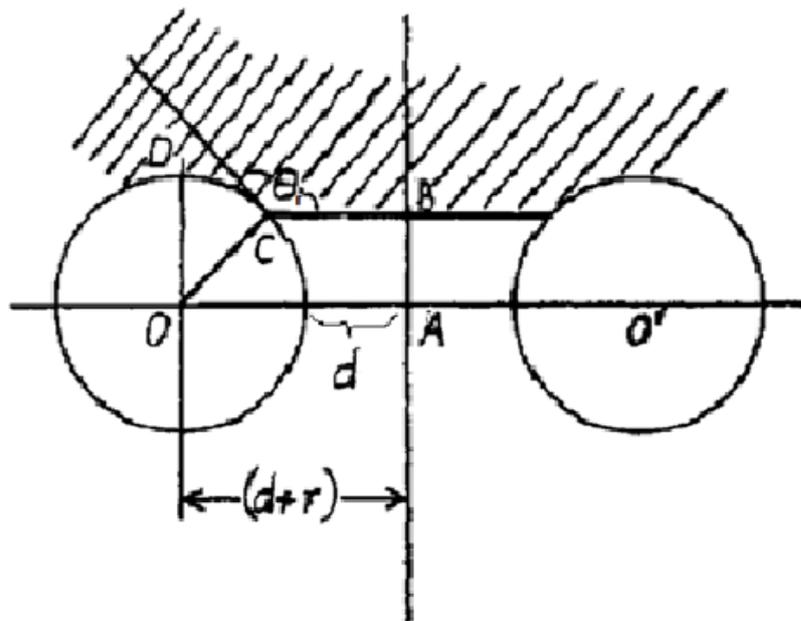


Figura 5 – Cilindros periódicos de raio r . Imagem adaptada da referência [5].

Durante o movimento da gota uma fração f_s de ΔL corresponde ao contato do sólido com o líquido e outra fração $f_a = 1 - f_s$ representa o contato do líquido com o ar aprisionado abaixo de si. No caso periódico da figura 5 essas frações são, respectivamente, $\frac{\overline{OA}-\overline{CB}}{\overline{OA}}$ e $\frac{\overline{CB}}{\overline{OA}}$. A variação total da Energia Livre de Gibbs é dada por:

⁶ Para a direção y' não há esse problema, pois há homogeneidade. No caso dos cilindros essa direção é a do eixo deles. Assim, o comprimento D ainda é arbitrário.

$$\Delta G = \gamma_{SA}\Delta A_{SA(cb)} + \gamma_{LS}\Delta A_{LS(cb)} + \gamma_{LA}\Delta A_{LA(cb)}. \quad (1.4.1)$$

Em (1.4.1), $\Delta A_{SA(cb)}$, $\Delta A_{LS(cb)}$ e $\Delta A_{LA(cb)}$ representam, respectivamente, a variação da área das interfaces sólido/ar, líquido/sólido e líquido/ar.

Durante o avanço da gota, uma parte da interface sólido/ar vai sendo substituída pela interface líquido/sólido ao mesmo tempo em que uma interface horizontal líquido/ar vai sendo formada acima da parcela remanescente. Como a parte sólida molhada inteiramente pelo líquido possui uma área igual ou maior do que sua projeção plana, então um valor de rugosidade (r_s), definido como a razão da área real molhada e sua projeção horizontal, pode ser associado a essa interface⁷. Assim, durante o avanço da gota sobre uma área $D\Delta L$, $\Delta A_{SA(cb)}$ é dada por:

$$-\Delta A_{SA(cb)} = \Delta A_{LS(cb)} = r_s f_s D\Delta L. \quad (1.4.2)$$

Como nos casos de Young e Wenzel, a interface líquido/ar acima da gota mantém a mesma dinâmica, contudo uma nova interface líquido/ar abaixo da gota é criada. Assim, a variação total de sua área é dada por:

$$\Delta A_{LA(cb)} = f_a D\Delta L + \cos(\theta) D\Delta L. \quad (1.4.3)$$

Assim, (1.4.1) pode ser reescrita como:

$$\Delta G = ((-\gamma_{SA} + \gamma_{LS})r_s f_s + \gamma_{LA}(f_a + \cos(\theta)))D\Delta L. \quad (1.4.4)$$

No equilíbrio, $\Delta G = 0$ e, portanto:

$$(-\gamma_{SA} + \gamma_{LS})r_s f_s + \gamma_{LA}(f_a + \cos(\theta_{cb})) = 0. \quad (1.4.5)$$

$$\cos(\theta_{cb}) = r_s f_s \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LA}} - f_a. \quad (1.4.6)$$

Utilizando a eq. (1.2.8) e lembrando que $f_a = 1 - f_s$, (1.4.6) pode ser reescrita como:

$$\cos(\theta_{cb}) = r_s f_s \cos \theta_r + f_s - 1. \quad (1.4.7)$$

⁷ No caso da figura 5 esse valor seria o arco \overline{DC} dividido por $\overline{DA} - \overline{CA}$. Ou seja, $r_s = \frac{\pi - \theta_r}{\sin(\theta_r)}$. Para o caso de topos planos $r_s = 1$.

A equação (1.4.7) é conhecida como equação de Cassie-Baxter. Quando $\theta_r > 90^\circ$ e $r_s = r_w$, então $\theta_{cb} > \theta_w > \theta_r$ e a superfície se torna mais repelente ao líquido do que nos regimes anteriores. Para um mesmo valor de r_s e θ_r , quanto menor f_s maior θ_{cb} (desde que $r_s \cos \theta_r > -1$). Além disso, se $\theta_r < 90^\circ$, mas $\theta_{cb} > 90^\circ$ então, para um dado valor de f_s , pode-se aumentar r_s de forma a tornar $\theta_{cb} < 90^\circ$ [8].

A equação de Cassie-Baxter não depende de r_w pois, se $f_a = 0$ na eq. (1.4.6) então $\theta_{cb} = \theta_w$ somente se $r_s = r_w$, caso contrário deve-se utilizar apenas a equação de Wenzel para o cálculo correto de θ_E . Assim, é possível distinguir dois estados de molhabilidade distintos: estado de Wenzel, no qual a superfície é molhada completamente, e estado de Cassie-Baxter, com a presença de ar entre as estruturas que pode levar ao regime superhidrofóbico, conforme a figura 6.



Figura 6 - Estados de Wenzel (esquerda) e Casie-Baxter (direita). Imagem retirada da referência [8].

1.5 Histerese angular

Nas últimas seções foram mostrados modelos que permitem prever a formação de um ângulo de contato em equilíbrio que assume um único valor. Contudo, observa-se que em uma superfície arbitrária uma gota de água pode assumir qualquer valor de θ_E entre dois limites: o ângulo de contato de avanço (θ_A) e o de recesso (θ_R). A Histerese (H) é definida como a diferença entre estes dois ângulos na iminência do deslocamento da gota devido à inclinação da superfície em determinado ângulo de rolamento (α), conforme a figura 7.

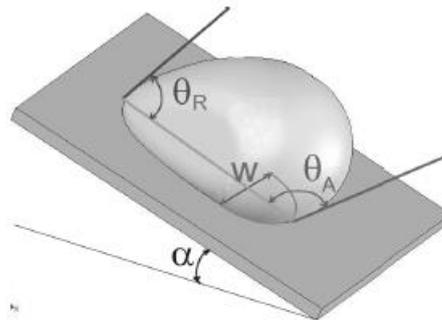


Figura 7 – Ângulos de contato de avanço (θ_A) e de recesso (θ_R) no limiar do deslocam da gota sobre a superfície. Imagem retirada da referência [11].

A interpretação dos ângulos de avanço e de recesso depende do método utilizado para serem aferidos. A primeira montagem foi realizada por Adam e Jessop [9] e, resumidamente, consistia em introduzir num recipiente com água a superfície de interesse, deixando-a parcialmente em contato com o ar. A amostra geralmente era uma placa plana que era movimentada verticalmente com a finalidade de cobri-la de água totalmente (avanço) ou descobri-la totalmente (recesso).

Para cada uma dessas possibilidades aparecia um menisco abaixo da LIT. Conforme se alterava o ângulo θ da superfície em relação à superfície da água essa curvatura ia diminuindo até sumir. O ângulo final entre a placa e a superfície da água sem o menisco é o próprio ângulo de contato (de avanço ou de recesso). Um esboço da montagem pode ser visualizado na figura 8.

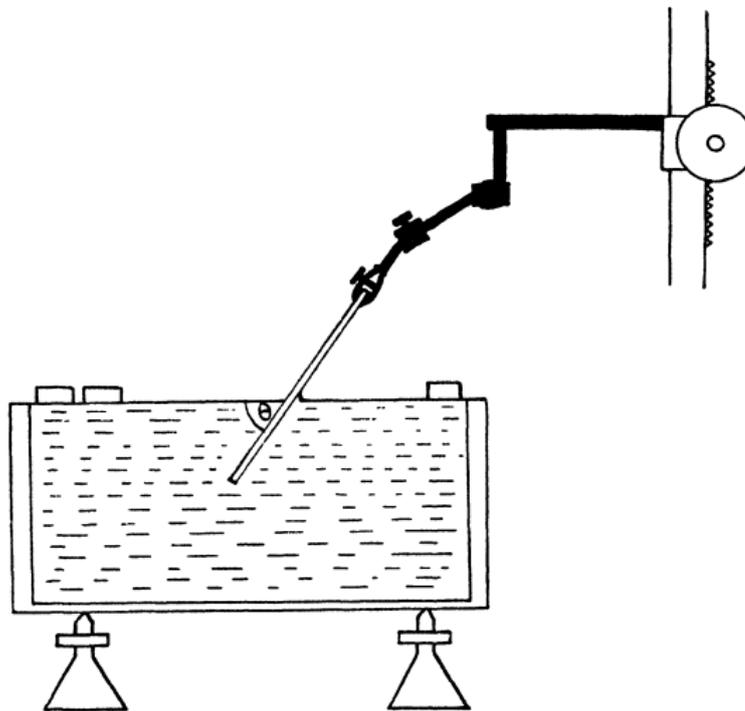


Figura 8 - Montagem de Adam e Jessop para medidas de ângulo de contato. Imagens retiradas da referência [3].

Dois outros métodos modernos muito utilizados são conhecidos como: “*Dynamic Sessile Drop*” e “*Tilting Plate*”.

O primeiro consiste em adicionar ou remover líquido de uma gota em equilíbrio de forma a mover sua LIT. Quando se adiciona água a uma gota em equilíbrio sua LIT mantém-se fixa e o ângulo de contato vai aumentando até chegar a um valor máximo. Após esse valor, qualquer adição de água fará com que a LIT se movimente (variando a área da interface líquido/sólido). Esse máximo é o ângulo de avanço. Semelhantemente, ao se retirar água a LIT se mantém fixa até um mínimo valor de ângulo de contato a partir do qual a LIT passa a se mover. Esse valor é o ângulo de recesso.

O segundo método, *Tilting Plate*, talvez seja o mais intuitivo e corresponde à definição de Histerese. Basta observar a água escorrer pelo vidro em um dia de chuva para notar a assimetria em seu movimento. A extremidade inferior tende a ter um ângulo de contato maior do que o da extremidade superior. Assim, para reproduzir esse efeito, coloca-se uma gota de água em uma superfície sobre uma plataforma inclinável. Começa-se a incliná-la de tal forma que os efeitos

gravitacionais passam a deformar a gota, aumentando o seu ângulo de contato na extremidade inferior (θ_A) (veja figura 7) e diminuindo-o na extremidade superior (θ_R). Na iminência da gota se movimentar no plano inclinado medem-se os valores de θ_A e θ_R .

Esse método se mostra muito adequado para fornecer um valor de histerese que permita estudar o comportamento dessas superfícies quanto à afinidade dinâmica com a água. Assim, falar em hidrofobicidade de uma superfície requer que se especifique tanto o ângulo de contato estático para o respectivo regime de molhabilidade quanto sua histerese.

Intuitivamente, a menor afinidade com a superfície ocorreria quando uma gota rolasse sobre o plano inclinado como se fosse uma esfera rígida ($\theta_E = 180^\circ$, $H = 0^\circ$) e, conforme Furnidge [10] demonstrou, o ângulo (α) de inclinação do plano na eminência do movimento também seria nulo. Essa seria a situação ideal para aplicações de “auto-limpeza”. Analogamente, a maior afinidade com a superfície corresponderia também a $H = 0$, mas $\theta_E = 0^\circ$, de modo que o líquido se espalha formando um filme na superfície. Assim, para incluir esse aspecto dinâmico da afinidade líquido/sólido na descrição da molhabilidade, convencionou-se definir, no sentido mais abrangente, uma superfície como super-hidrofóbica quando $\theta_E > 150^\circ$, $\alpha < 10^\circ$ e $H < 10^\circ$.

2 Métodos para medição de θ_E

2.1 Método *Static Sessile Drop*

O método mais popular para medição de θ_E é chamado de *Static Sessile Drop*. A técnica consiste em capturar uma imagem em tempo real de uma gota depositada sobre a amostra estudada e utilizar um software para medição do ângulo de contato. O equipamento utilizado pode ser visualizado na figura 9.



Figura 9 - Equipamento utilizado no Grupo Laser & Óptica / UFRGS.

O equipamento de medição possui ajustes de inclinação e movimentação em todos os eixos coordenados assim como sistemas de iluminação auxiliares. Para a determinação do valor do ângulo de contato utilizando o software *Surftens*, é necessário a escolha de cinco pontos ao longo do perfil da imagem da gota. Com

essa escolha, o programa calcula automaticamente o ângulo de contato. Um exemplo desse processo é mostrado na figura 10.

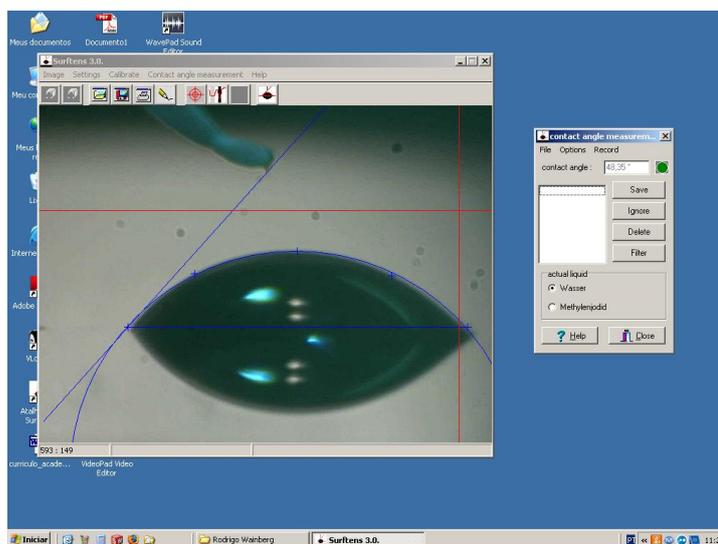


Figura 10 - Medição de ângulo de contato através do software *Surftens*.

Apesar da simplicidade do método, o operador do equipamento deve ser capaz de distinguir o contorno da gota e o seu perfil deve ocupar todo campo de visão da câmera de captura. Para ângulos de contato inferiores a dez graus isso se torna difícil. Na figura 11 é possível notar essa dificuldade.

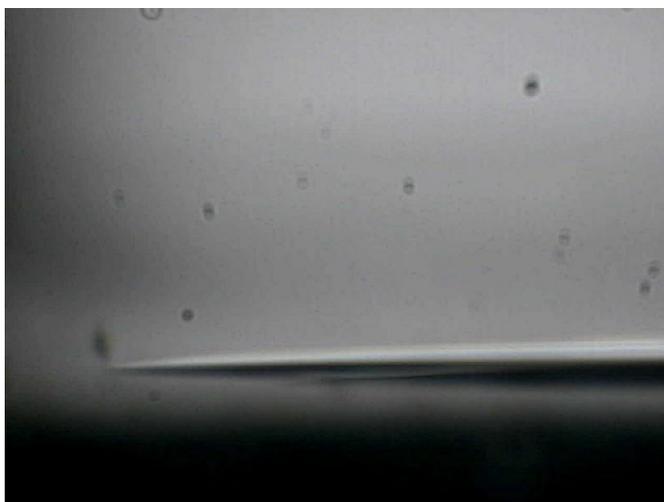


Figura 11 - Medição de ângulo de contato para um caso "super-hidrofílico"

Quando uma situação assim ocorre, a variação das medidas se encontra dentro de um intervalo de alguns graus, o que, grosseiramente, corresponde à própria incerteza do método. Assim, é necessário conceber outra forma de medir o ângulo de contato para esses casos.

2.2 Aferição por Interferometria

Ao entrar em equilíbrio, a gota de água forma na superfície uma estrutura com um formato bem definido. Ou seja, existem interfaces fixas entre fases adjacentes nas quais a luz pode refletir e/ou refratar. No caso hidrofílico, existem apenas duas interfaces disponíveis: líquido/ar e sólido/líquido. Para os casos hidrofóbico e super-hidrofóbico” deve-se considerar ainda uma terceira interface sólido/ar devido à camada de ar formada abaixo da curvatura da gota (i.e. $\theta_E > 90^\circ$).

Uma primeira abordagem utilizando luz consiste em determinar o perfil da gota (em certa direção azimutal x) utilizando fenômenos interferométricos. Conhecendo esse perfil, o ângulo de contato é facilmente calculado. Dada certa direção e o perfil $h(x)$, então θ_E pode ser calculado em x_0 (as duas coordenadas da LIT), tais que:

$$h(x_0) = 0. \quad (2.2.1)$$

Naturalmente existem dois valores de x_0 satisfazendo (2.2.1). Sejam x_0^1 e x_0^2 esses valores, então $x_0^1 \leq x \leq x_0^2$. Quando houver simetria ao redor do máximo de $h(x)$ então θ_E é único para cada direção escolhida. Assim, θ_E satisfaz:

$$\tan \theta_E = \left. \frac{dh(x)}{dx} \right|_{x=x_0^1}. \quad (2.2.2)$$

Em 2000 , J.Y.Wang, S.Betelu e B.M.Law [6] desenvolveram um método para calcular $h(x)$ quando θ_E fosse menor do que dez graus (caso hidrofílico). Resumidamente, o experimento consistia em direcionar luz monocromática colimada em direção a uma gota de água e observar o padrão de anéis interferométricos

gerados pelo encontro da frente de onda que reflete na interface sólido/água com a que reflete na interface água/ar.

Para superfícies isotrópicas o formato em equilíbrio da gota pode ser aproximado como uma calota esférica de raio da base r e altura máxima H .

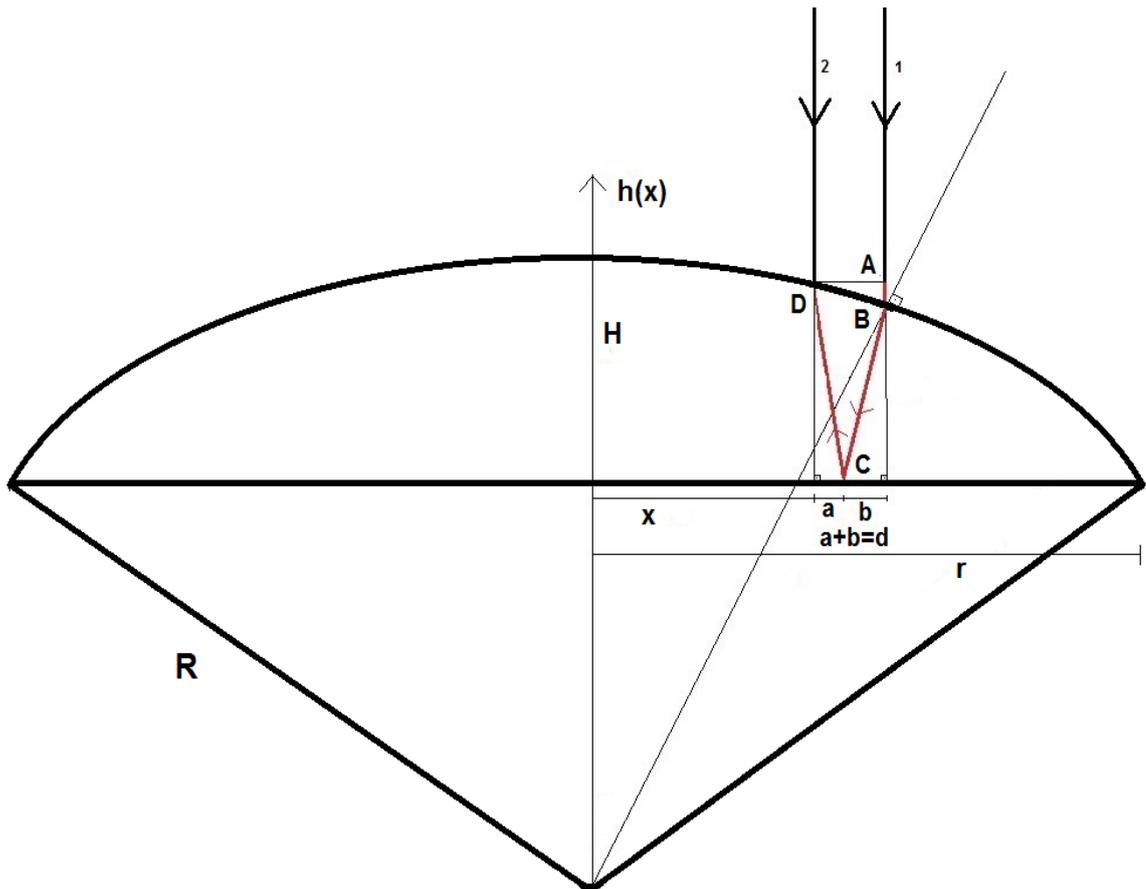


Figura 12 – Esquema ilustrativo da variação de diferenças de fase, geradoras do padrão de interferência na superfície da gota.

O padrão de interferência que se observa é devido ao encontro, no ponto D , das frentes de onda 1 e 2. A segunda reflete diretamente em D , enquanto a primeira passa por duas refrações e uma reflexão até chegar ao mesmo ponto. Como o problema tem simetria radial, a imagem capturada é de anéis de interferência

concêntricos⁸. A esquematização do problema para uma seção da gota pode ser visualizada na figura 12.

Para ocorrerem extremos de interferência em D, a diferença de fase ($\Delta\phi$) entre as frentes de onda 1 e 2 deve obedecer:

$$\Delta\phi = m2\pi. \quad (2.2.3)$$

Onde m assume valores inteiros para interferência construtiva e semi-inteiros para interferência destrutiva.

Especificamente, $\Delta\phi$ pode ser decomposta em uma variação de fase devido à diferença de caminho óptico entre as frentes de onda (Δl) e uma variação de fase ($\Delta\beta$) devido às reflexões de cada uma delas. Considerando os casos de reflexão externa da frente de onda 1 da água para o substrato e da frente de onda 2 do ar para água, então:

$$\Delta\beta = 0. \quad (2.2.4)$$

Assim:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta l + \Delta\beta = m2\pi. \quad (2.2.5)$$

Onde λ_0 é o comprimento de onda no vácuo. Substituindo (2.2.4) em (2.2.5), então:

$$\Delta l = m\lambda_0. \quad (2.2.6)$$

Mas Δl é o comprimento do caminho em vermelho multiplicado pelo índice de refração para cada meio, ou seja:

$$\Delta l = n_{ar}\overline{AB} + n_{\text{água}}\overline{BC} + n_{\text{água}}\overline{CD}. \quad (2.2.7)$$

⁸ Isso ocorre porque nesse arranjo não é possível capturar imagens tridimensionais. Se fosse possível, então a imagem visualizada seria de curvas de nível de intensidades alternadas. Assim, o que se enxerga é a projeção de todas essas curvas de nível presentes na superfície da gota na mesma imagem.

Aproximando $n_{ar} \approx 1$ e renomeando $n_{\text{agua}} = n$, (2.2.7) se torna:

$$\Delta l = \overline{AB} + n(\overline{BC} + \overline{CD}). \quad (2.2.8)$$

Apenas por inspeção da figura 12 é possível estabelecer as seguintes relações:

$$\overline{AB} = h(x) - h(x + d). \quad (2.2.9)$$

$$\overline{BC} = \sqrt{b^2 + h(x + d)^2}. \quad (2.2.10)$$

$$\overline{CD} = \sqrt{a^2 + h(x)^2}. \quad (2.2.11)$$

Adicionalmente, são válidas as seguintes relações:

$$\frac{a}{h(x)} = \frac{b}{h(x+d)}. \quad (2.2.12)$$

$$a + b = d. \quad (2.2.13)$$

Expressando a e b em termos de d e inserindo esse resultado em (2.2.10) e (2.2.11), (2.2.6) é reescrita como:

$$\Delta l = h(x) - h(x + d) + n\sqrt{d^2 + [h(x) + h(x + d)]^2} = m\lambda_0. \quad (2.2.14)$$

A relação (2.2.14) é uma relação de recorrência, pois os valores de $h(x)$ e d para os quais ocorrem extremos de interferência são discretos. Ou seja, $h(x) = h(m)$ e $d = d(m)$. O problema formulado dessa maneira adiciona um considerável grau de complexidade. Contudo, para valores baixos de θ_E pode-se aproximar para qualquer ordem de interferência:

$$h(x + d) \approx h(x) \gg d. \quad (2.2.15)$$

Substituindo (2.2.15) em (2.2.14):

$$\Delta l = 2nh(x) = m\lambda_0. \quad (2.2.16)$$

De onde:

$$h(x) = h(m) = \frac{m}{2n} \lambda_0. \quad (2.2.17)$$

Assim, o problema original foi transformado em uma situação mais simples, no qual as frentes de onda 1 e 2 coincidem em um extremo de interferência dado para a eq. 2.2.17. Ou seja, cada frente de onda incide normalmente na superfície da gota e no substrato (fig. 13). Essa situação é análoga à interferência em filmes finos⁹.

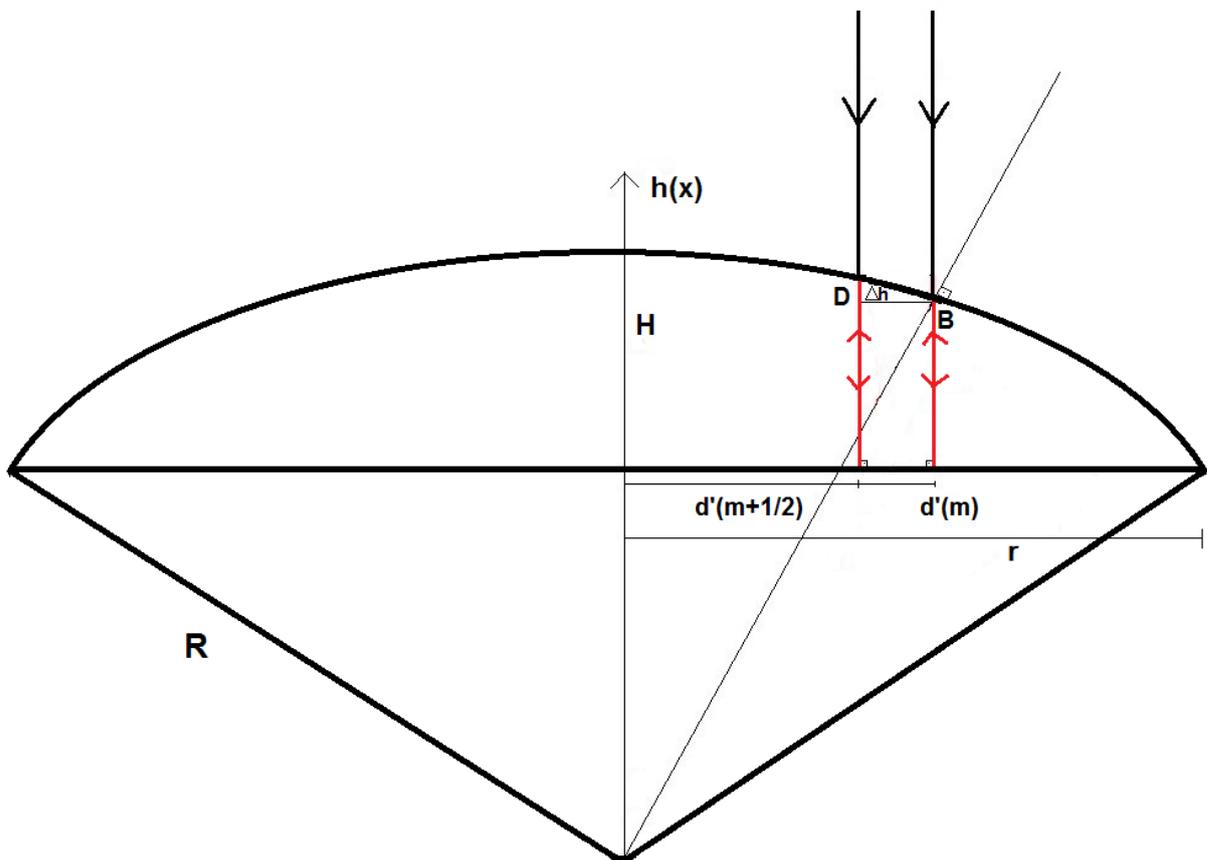


Figura 13 – Esquema ilustrativo da variação de diferenças de fase, geradoras padrão de interferência com aproximação de incidência normal.

Dessa forma, a variação de alturas para extremos consecutivos é dada por:

⁹ Uma segunda vantagem dessa aproximação é não precisar se preocupar com polarização da luz incidente. Além disso, agora a variação de intensidade da luz em reflexão ou refração é constante, obtida pelas equações de Fresnel para incidência normal.

$$\Delta h = h\left(m + \frac{1}{2}\right) - h(m) = \frac{\lambda_0}{4n}. \quad (2.2.18)$$

A princípio, os valores $d'(m)$ não podem ser calculados¹⁰, pois dependem do raio R e de θ_E . Contudo, é possível medi-los experimentalmente. Como os anéis de interferência são projetados em uma mesma imagem, capturada pelo detector utilizado, então, possuindo-se uma escala pode-se determinar $d'(m)$. Determinando um gráfico de dispersão $h(m) \times d'(m)$ é possível ajustar uma função $h(x)$ utilizando o sistema de referência da figura 13, de forma a poder utilizar (2.2.2) com $x_0^1 = -r$.

Como se trata de uma calota esférica, então:

$$R^2 = x^2 + (h(x) + R - H)^2.$$

$$h(x) = H - R + \sqrt{R^2 - x^2}. \quad (2.2.19)$$

$$\frac{dh(x)}{dx} = -\frac{x}{\sqrt{R^2 - x^2}}. \quad (2.2.20)$$

$$\left. \frac{dh(x)}{dx} \right|_{x=-r} = \frac{r}{\sqrt{R^2 - r^2}}. \quad (2.2.21)$$

Mas,

$$R^2 = (R - H)^2 + r^2. \quad (2.2.22)$$

De onde,

$$R = \frac{r^2 + H^2}{2H}. \quad (2.2.23)$$

Resolvendo (2.2.23) para r e substituindo em (2.2.21):

$$\tan \theta_E = \left. \frac{dh(x)}{dx} \right|_{x=-r} = \frac{\frac{2H}{r}}{1 - \frac{H^2}{r^2}}. \quad (2.2.24)$$

¹⁰ Nesse caso $d'(m)$ não necessariamente tende a zero, pois os diferentes valores $h(m)$ são independentes.

Quando $H \ll r$ (i.e. caso super-hidrofílico), então (2.2.23) pode ser aproximada como :

$$\tan \theta_E = \frac{2H}{r}. \quad (2.2.25)$$

Mas como $H \ll r$, então por (2.2.23):

$$R = \frac{r^2}{2H}. \quad (2.2.26)$$

De onde:

$$\frac{R}{r} = \frac{r}{2H} \gg 1. \quad (2.2.27)$$

Como $|x| \leq r$, então, em primeira ordem (2.2.19) pode ser aproximada como:

$$h(x) = H \left(1 - \frac{x^2}{r^2} \right). \quad (2.2.28)$$

Assim, para o caso de baixos valores de θ_E , basta visualizar o perfil da gota e ajustar uma função do tipo parabólica para obter os parâmetros H e r e utilizar (2.2.25) para calcular θ_E .

O sistema em desenvolvimento para observação dos anéis de interferência está descrito no apêndice A.

3 Considerações finais

A interação entre líquidos e sólidos é dependente de dois fatores: composição química dos interagentes e topografia do substrato. Os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter possibilitam incluir as duas influências na descrição do ângulo de contato. Mais ainda, o modelo de Cassie-Baxter comporta superfícies com propriedades super-hidrofóbicas. A super-hidrofobicidade, por sua vez, possui uma característica dinâmica mensurada através da Histerese.

Por outro lado, os métodos tradicionais de aferição de ângulo de contato possuem uma incerteza muito grande, da ordem do ângulo de contato de superfícies super-hidrofílicas.

Portanto, desenvolver o método interferométrico de medição de ângulo de contato é imprescindível para a caracterização precisa da molhabilidade. Esta precisão na medida pode levar a uma melhor compreensão da influência da topografia na molhabilidade, bem como da transição entre os estados de molhabilidade.

Atualmente, desenvolve-se no Laboratório Laser&Óptica/UFRGS um equipamento para tal propósito. Utilizando esse equipamento, alguns anéis de interferência para o caso hidrofílico já foram obtidos. Busca-se reprodutibilidade e compreensão da origem desses anéis assim como futura extensão do método para qualquer valor do ângulo de contato θ_E .

Apêndice A – A vantagem da luz polarizada no método interferométrico

Para conseguir visualizar os anéis de interferência é necessário possuir um sistema óptico de observação que possibilite um aumento adequado. Para esse fim costumam ser utilizadas algumas lentes, como em um microscópio óptico convencional. Contudo, ao se adicionar cada vez mais componentes ópticos no sistema, novas interfaces são criadas nas quais a luz pode refletir e refratar, criando padrões não desejados de interferência.

A forma de eliminar essas interferências indesejadas é trabalhando com a polarização da luz. Para isso, utiliza-se um retardador de fase de quarto de onda e dois polarizadores. A localização desses dispositivos pode ser visualizada na figura 14.

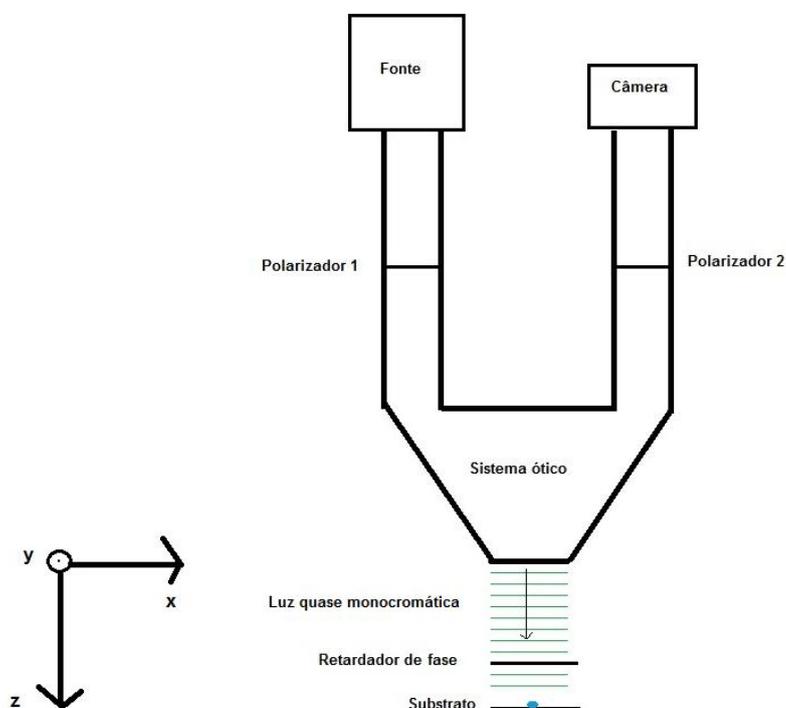


Figura 14 - Esquema simplificado da montagem experimental visto no plano xz.

Os polarizadores 1 e 2, doravante denominados P_1 e P_2 respectivamente, são montados de forma que seus eixos de transmissão sejam ortogonais entre si.

Considerando a luz emitida inicialmente pela fonte formada por ondas planas monocromáticas, então a representação de seu campo elétrico é dada por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t)}. \quad (1)$$

Na equação (1), \vec{E}_0 representa o vetor de polarização da luz (i.e. direção do campo elétrico), \vec{k} o vetor de onda, \vec{r} as coordenadas da frente de onda para uma dada fase e ω a frequência angular.

Para simplificar os cálculos costuma-se escolher os eixos coordenados de forma a que um deles coincida com a direção de \vec{k} . Na figura 14, esse eixo corresponde ao eixo z . Pelas equações de Maxwell é possível mostrar que \vec{E} e \vec{B} são perpendiculares a essa direção. Assim, \vec{E}_0 pode ser decomposto em duas componentes ortogonais: uma em x e a outra em y :

$$\vec{E}_0 = E_{0x} \vec{e}_x + E_{0y} \vec{e}_y. \quad (2)$$

A função de P_1 é selecionar apenas a componente do campo elétrico que oscile na direção de seu eixo de transmissão. Por conveniência escolhe-se essa direção coincidindo com o eixo x . A luz, após passar por esse polarizador, será caracterizada por um vetor de polarização \vec{E}'_0 ¹¹ dado por:

$$\vec{E}'_0 = E_{0x} \vec{e}_x. \quad (3)$$

Essa luz poderá refletir e/ou refratar no sistema óptico de tal forma que uma parte dessa luz emerge dele em direção ao substrato e outra parte retorna diretamente em direção à P_2 . Ambas as partes não sofrem alteração na direção de sua polarização, pois em reflexão o máximo que pode ocorrer é uma mudança de fase de π radianos.

¹¹ \vec{E}'_0 ainda sim seria polarizado na direção x mesmo se \vec{E} não fosse polarizada. Apenas seu módulo diferiria do da equação (3.).

Como P_2 possui eixo de transmissão na direção y , então a parte da luz que retornou internamente será extinta¹². Assim, a câmera não captará efeitos indesejados de interferência dos componentes ópticos.

A ideia por trás da introdução do retardador de fase é conseguir alterar, para a direção y , a polarização da luz que reflete no substrato (e na gota) e retorna ao sistema. Assim, somente os anéis de interferência gerados na gota poderão ser visualizados.

O retardador de fase é composto por dois eixos ortogonais: eixo rápido e eixo lento. Os eixos são denominados assim, pois em cada uma dessas duas direções a luz viaja com velocidade de fase diferente, ou seja, o índice de refração no meio depende da polarização da frente de onda. Ao emergirem do retardador essa diferenciação de velocidades some, pois cada componente volta a se propagar num meio em que a velocidade não depende mais de polarização.

Considerando que no meio do retardador ω não depende de polarização, então uma diferença de fase δ é introduzida entre a componente que viaja no eixo rápido e a que viaja no eixo lento.

Para entender a origem dessa diferença de fase, basta observar ao longo do retardador, simultaneamente, o movimento de um ponto na frente de onda de cada componente. Antes de entrarem nesse meio, as duas componentes da frente de onda tinham diferença de fase nula. Quando a componente rápida chega ao fim do retardador, a componente lenta ainda está em uma certa posição z' dentro dele. Mas elas oscilaram com o mesmo valor de frequência, de forma que a igualdade das fases das duas componentes corresponde a um deslocamento no espaço. Assim:

$$k_r d - i\omega t = k_l z' - i\omega t. \quad (4)$$

Em (4), d é o comprimento do retardador de fase e k_l e k_r são os vetores de onda (aqui em módulo) das componentes lenta e rápida, respectivamente. Mas:

$$z' + d - z' = z' + l = d. \quad (5)$$

¹² A luz que refletiu na superfície superior do retardador e voltou ao sistema também será extinta.

De forma que (4) pode ser reescrita como:

$$k_r d = k_l (d - l). \quad (6)$$

Denominando n_r e n_l os índices de refração nos eixos rápido e lento, respectivamente, então:

$$\delta = lk_l = \frac{2\pi d(n_l - n_r)}{\lambda_0}. \quad (7)$$

onde λ_0 é o comprimento de onda da luz no vácuo.

O retardador de quarto de onda é construído de forma a que $d(n_r - n_l)$ seja igual a $\frac{\lambda_0}{4}$. Portanto, $\delta = \frac{\pi}{2}$. A diferença de fase de $\frac{\pi}{2}$ radianos entre as duas ondas faz com que sua soma forme uma frente de onda circularmente polarizada.

Para entender o efeito da introdução da diferença de fase é conveniente trabalhar com a representação de Jones. Trata-se de uma forma de caracterizar, através de uma matriz, o efeito de diversos dispositivos ópticos na polarização da luz incidente em cada um deles. Essa polarização pode ser representada como um vetor normalizado.

A representação de uma polarização linear no eixo x , como a de \vec{E}'_0 , é dada por:

$$v_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

O objetivo do retardador de quarto de onda é transformar a polarização de \vec{E}'_0 de linear no eixo x para circular e de circular para linear no eixo y . Além de $\delta = \frac{\pi}{2}$, é necessário que a projeção \vec{E}'_0 seja igual nos eixos rápido e lento. Ou seja, o retardador deve ser colocado a 45° em relação a x . A matriz que o representa é dada por:

$$M = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Assim, o estado final da luz, que passa pelo retardador de fase, reflete no substrato e na gota e volta pelo retardador é dado por:

$$v_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (10)$$

$$v_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} = \frac{-i}{4} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Assim, a luz está polarizada no eixo y e, portanto, passa pelo polarizador de análise (analisador) e é captada pela câmera, enquanto que as intensidades refletidas nas interfaces dos componentes do sistema óptico, que não passaram pelo retardador e mantêm seu estado de polarização, são extintas pelo analisador.

Na figura 15 pode ser visualizada a montagem experimental com iluminação em torno de 655 nm (vermelho).

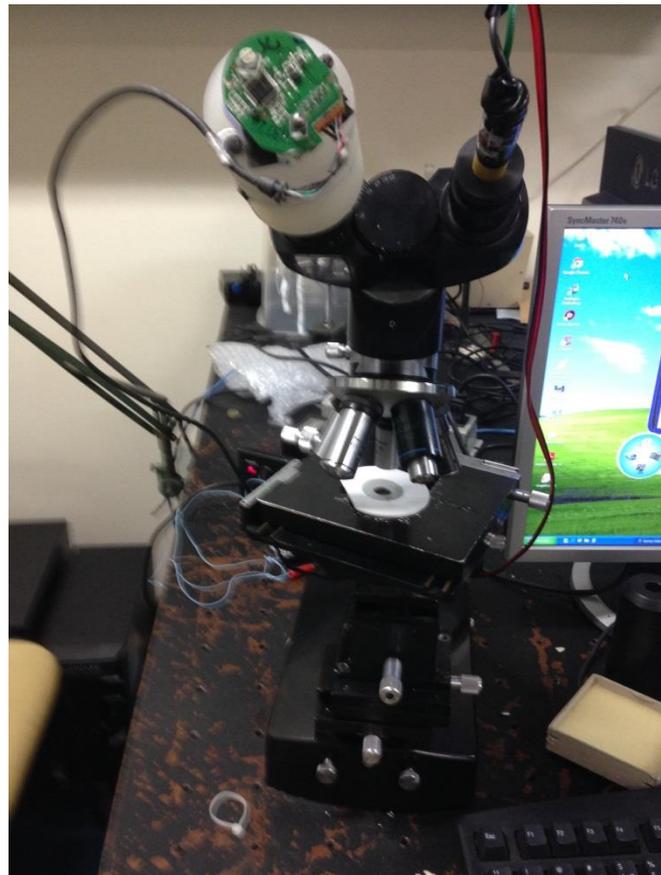


Figura 15 - Equipamento utilizado no Grupo Laser&Óptica/UFRGS.

Bibliografia

- [1] WEIBEL, D.E. et al., "Adjustable Hydrophobicity of Al Substrates by Chemical Surface Functionalization of Nano/Microstructures", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 42, n. 31, pp. 13219-13225, 2010.
- [2] GNANAPPA, A.K. et al., "Contact line dynamics of a superhydrophobic surface: application for immersion lithography", *Microfluidics and Nanofluidics*, v. 10, n. 6, pp. 1351-1357, 2011.
- [3] ZHANG, Y.-L. et al., "Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties", *Soft Matter*, v. 8, n. 44, pp. 11217-11231, 2012.
- [4] WENZEL, R.N., "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Ind. Eng. Chem*, v. 28, n. 8, pp. 988-994, 1936.
- [5] CASSIE, A. B. D., BAXTER, S., "Wettability of porous surfaces", *Trans. Faraday Soc*, v. 40, pp. 546-551, 1944.
- [6] WANG, J.Y., BETELU, S., LAW, B.M., "Line tension approaching a first-order wetting transition: Experimental results from contact angle measurements", *Phys. Rev*, v. 63, n. 3, pp. 031601, 2001.
- [7] SHIRTCLIFFE, N.J., MCHALE, G., ATHERTON, S. and NEWTON, M.I., "An introduction to superhydrophobicity", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 161, n. 1-2, pp. 124-138, 2010.
- [8] BANERJEE, S., "Simple derivation of Young, Wenzel and Cassie-Baxter equations and its interpretations", *Materials Science*, no prelo.
- [9] ADAM, K.N., *The Physics and Chemistry of Surfaces.*, 3 ed., London, Oxford University Press: G. Cumberlege, 1941.
- [10] FURMIDGE. C.G.L., "Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention", *Journal of Colloid Science*, v. 17, n. 4, pp. 309-324, 1962.
- [11] ZANCHETTA, A.F., et al., "A nanoestrutura e a dinâmica da super-hidrofobicidade", In: BALZARETTI, NARA (org), *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*, ed. 2, Cap. 7, Porto Alegre, UFRGS, 2011.
- [12] HOROWITZ, F., et al., "Filmes Superhidrofóbicos", In: POHLMANN, A.R., et al (orgs), *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*, ed. 1, Cap. 5, Porto Alegre, UFRGS, 2008.

[13] FOWLES, G., *Introduction to modern optics.*, 2 ed., New York, Dover Publications inc., 1989.

[14] WHYMAN, G., BORMASHENKO, E., STEIN, T., "The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon", *Chemical Physics Letters*, v. 450, n. 4-6, pp. 355-359, 2008.

[15] CELIA, E., et al., "Recent advances in designing superhydrophobic surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 402, pp. 1-18, 2013.