

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA E SUPERFÍCIES

THOMAZ CABRAL RANGEL

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO COBRE E ALUMÍNIO METÁLICOS  
PARA SUPERREPELÊNCIA A LÍQUIDOS**

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, julho de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA E SUPERFÍCIES

THOMAZ CABRAL RANGEL

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO COBRE E ALUMÍNIO METÁLICOS  
PARA SUPERREPELÊNCIA A LÍQUIDOS**

Dissertação de Mestrado

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, julho de 2014.

*Dedico esse trabalho à Cristiana, meu amor.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel, pela orientação durante meu mestrado e por todo o conhecimento que me passou. Agradeço aos meus amigos Guilherme, Rodrigo, Gabriela, Ana, Bárbara e Bruno, entre muitos outros, que são meus companheiros nos bons e nos maus momentos. À minha família, especialmente meus pais Ana e Sérgio, aos meus avós Mario e Laira, à Bruna e à Mariana. Finalmente, agradeço muito a minha mulher Cristiana e meu filho Gael, que já é inspiração para mim, mesmo antes de nascer.

## TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS OBTIDOS

1. Thomaz C. Rangel, Alexandre F. Michels, Flavio Horowitz, Daniel E. Weibel, *Desafios na Preparação de Materiais Superoleofóbicos*, em Workshop S-H2Oleo-fobi, 2012: Porto Alegre, Brasil.
2. Thomaz C. Rangel, Alexandre F. Michels, Flavio Horowitz, Daniel E. Weibel, *Superamphiphobicity on Copper Surface Obtained by Silver Deposition and TMPSi/PTFE Coatings*, em XII Encontro da SBPMat. 2012: Campos do Jordão, Brasil.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1. ÂNGULO DE CONTATO .....	4
2.2. HISTERESE.....	6
2.3. HIDROFOBICIDADE E HIDROFILICIDADE (GRAUS DE REPELÊNCIA).....	6
2.4. OUTROS LÍQUIDOS.....	7
2.5. PRODUZINDO SUPERREPELÊNCIA.....	7
2.6. O FLÚOR E A SUPERREPELÊNCIA .....	9
2.7. SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS DE ALTA ADESÃO .....	10
2.8. ESTRUTURAS REENTRANTES.....	11
2.9. DURABILIDADE DE SUPERFÍCIES SUPERREPELENTES.....	12
2.10. RECOBRIMENTOS DE BAIXA ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE UTILIZADOS .....	12
2.11. COBRE .....	14
2.12. ALUMÍNIO .....	15
2.13. <i>PHYSICAL VAPOR DEPOSITION</i> .....	16
2.14. <i>ETCHING</i> .....	18
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
3.1. OBJETIVO GERAL.....	20
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
<b>4. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>21</b>
4.1. MATERIAIS .....	21
4.2. METODOLOGIA DE PREPARO DAS AMOSTRAS .....	21
4.2.1. Substratos de Cobre.....	21
4.2.1.1. Amostra Cu+Ag+TMPSi.....	21
4.2.1.2. Amostra Cu+Ag+PTFE.....	22
4.2.1.3. Amostra Cu+Ag+TMPSi+PTFE.....	22
4.2.1.4. Amostra Cu+Ag+PFDTES.....	22
4.2.1.5. Amostra Cu+PFDTES.....	23
4.2.2. Substratos de Alumínio.....	23
4.2.2.1. Amostra Al+PFOTES24h .....	23
4.2.2.2. Amostra Al+PFDTES24h .....	23

4.2.2.3.	Amostra Al+PFDTES1h .....	24
4.2.2.4.	Amostra Al+PFDTES2min .....	24
<b>4.3.</b>	<b>TESTE DE REGENERAÇÃO DA AMOSTRA Cu+Ag+TMPSi .....</b>	<b>24</b>
<b>4.4.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS SUPERFÍCIES.....</b>	<b>25</b>
<b>4.5.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA .....</b>	<b>25</b>
<b>4.6.</b>	<b>ANÁLISES DE ÂNGULO DE CONTATO E HISTERESE .....</b>	<b>26</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>27</b>
<b>5.1.</b>	<b>SUBSTRATOS DE COBRE .....</b>	<b>27</b>
5.1.1.	Análises de MEV .....	27
5.1.2.	Análises de MEV-EDS .....	30
5.1.2.1.	Amostra de Cu+Ag+TMPSi.....	30
5.1.2.2.	Amostra de Cu+Ag+TMPSi+PTFE .....	32
5.1.3.	Análises de XPS .....	33
5.1.4.	Análises de Ângulos de Contato e Histerese.....	38
<b>5.2.</b>	<b>SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO .....</b>	<b>45</b>
5.2.1.	Análises de MEV .....	45
5.2.2.	Análises de XPS .....	48
5.2.3.	Análises de Ângulos de Contato e Histerese.....	50
<b>5.3.</b>	<b>TESTE DE REGENERAÇÃO DA AMOSTRA Cu+Ag+TMPSi .....</b>	<b>53</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>58</b>

## RESUMO

O presente trabalho trata do desenvolvimento de superfícies superrepelentes a líquidos em substratos de cobre e alumínio. As superfícies foram tratadas a fim de se produzir uma nano/micro estrutura rugosa apropriada para a superrepelência e receberam recobrimentos de compostos de baixa energia livre de superfície. Os substratos de cobre tiveram sua superfície modificada por meio da deposição de prata em forma dendrítica em sua superfície por uma reação de oxi-redução espontânea ou por *etching* em solução de ácido clorídrico e sua energia livre de superfície modificada por recobrimentos de trimetoxipropilsilano, politetrafluoretileno ou 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrietoxissilano, enquanto que os substratos de alumínio tiveram suas superfícies modificadas por *etching* em solução de ácido clorídrico e receberam recobrimentos de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxissilano ou 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrietoxissilano. As superfícies obtidas tiveram seus ângulos de contato estático e dinâmico com água e outros líquidos de menor tensão superficial medidos e foram caracterizados por meio de MEV, MEV-EDS e XPS. As superfícies resultantes se mostraram superhidrofóbicas em todos os casos e superoleofóbicas em alguns dos casos. As amostras de cobre atingiram, nos melhores casos, valores de ângulo de contato com água de 169,8° e com hexadecano 152,6° enquanto que os valores mais altos para as amostras de alumínio foram 162,0° com água e 151,6° com hexadecano. Também se realizou um teste de regeneração em uma das superfícies após essa ter sido danificada mecanicamente, confirmando uma fácil e simples regeneração das áreas danificadas sem perdas nas propriedades superrepelentes.

**Palavras-chave:** Superhidrofóbico. Superoleofóbico. Superrepelente. Silanos. Cobre. Alumínio.

## ABSTRACT

The present work deals with the development of super-liquid-repellent surfaces on copper and aluminum substrates. The surfaces were treated in order to produce a nano/micro roughness structure suitable for superrepellency and were coated with low surface free energy compounds. The copper substrates were modified through the deposition of silver in a dendritic form on its surface by a spontaneous redox reaction or by chemical etching in hydrochloric acid solution and had their surface free energies modified by trimethoxypropylsilane, polytetrafluoroethylene or 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilane coatings, while the aluminum substrates had their surfaces modified by chemical etching in hydrochloric acid solution, and received 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane or 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilane coatings. The obtained surfaces had their static and dynamic contact angles with water and other low surface tension liquids measured and were characterized by SEM, SEM-EDS and XPS. The resulting surfaces were superhydrophobic in all cases and, in some cases, superoleophobic. Copper samples reached, in the best cases, values of contact angles with water and hexadecane of  $169,8^\circ$  and  $152,6^\circ$  while the highest values for aluminum samples were  $162,0^\circ$  with water and  $151,6^\circ$  with hexadecane. It was also conducted a regeneration test on one of surfaces after it being mechanically damaged, resulting in an easy and simple regeneration of the damaged areas without any superrepellent properties lost.

# 1. INTRODUÇÃO

A molhabilidade de sólidos é uma propriedade muito importante para a ciência dos materiais e físico-química de superfícies e o seu controle pode produzir materiais com grandes potenciais tecnológicos. Quando uma gota de um líquido entra em contato com uma superfície sólida, ela sofre uma deformação em sua forma esférica original como resultado de interações químicas e físicas entre as diferentes composições na interface sólido-líquido e de parâmetros morfológicos estruturais em escala nano/micrométrica do sólido. A gota em contato com a superfície apresentará uma tendência de molhar ou não o sólido, assumindo uma forma intermediária entre dois extremos, um formato esférico tangenciado pela superfície sólida representando um caso extremo de baixa molhabilidade no qual o ângulo de contato formado pelas interfaces líquido-vapor e sólido-líquido é de  $180^\circ$ , e a forma de um filme fino de líquido espalhado pela superfície em um caso de extrema molhabilidade no qual o ângulo de contato produzido é de  $0^\circ$ . Superfícies superrepelentes a líquidos são superfícies de baixíssima molhabilidade que produzem ângulos de contato iguais ou superiores a  $150^\circ$  e histerese deste ângulo inferior a  $10^\circ$ .

As superfícies superrepelentes possuem inúmeras aplicações como na preparação de superfícies anti-corrosivas[1], auto-limpantes[2], anti-embaçantes[3], anti-congelamento[4], anti-bioincrustação[1], resistentes a manchas[5], de redução de arrasto[6], na separação de dispersões tipo água/óleo[7, 8], trazendo enormes contribuições para a sociedade. Sabe-se, por meio dos diversos trabalhos publicados na área de superfícies repelentes, que dois critérios básicos são necessários para que uma superfície seja superrepelente a certo líquido: ela possua uma baixa energia livre de superfície e uma morfologia rugosa em escala nano/micrométrica.[2, 9-14] Estas superfícies superrepelentes podem ser divididas em três grupos de acordo com os líquidos aos quais são repelentes: superfícies superhidrofóbicas, superrepelentes à água; superfícies superoleofóbicas; superrepelentes a líquidos de baixa tensão superficial; superfícies superomnifóbicas (também conhecidas por superanfifóbicas)[13-15], superrepelentes tanto a água quanto a líquidos de baixa tensão superficial. Existem ainda outras superfícies recentemente produzidas com características superrepelentes especiais que as diferenciam da maioria. São essas as superfícies de baixo ângulo de contato e baixa histerese[16-18] e as superfícies superhidrofílicas-superoleofóbicas[19, 20] que não se enquadram em nenhum dos três grupos descritos.

Na natureza existem diversos casos de superhidrofobicidade. Pernas de alguns insetos, como os da família *Gerridae* (*Water Striders*)[21], e patas de lagartixas[1, 22] estão entre elas, mas o mais conhecido deles é o da folha da planta Lótus (*Nelumbo Nucifera*)[9, 23-25]. A planta possui em sua superfície uma micro/nano estrutura rugosa aliada a uma cera de baixa energia livre de superfície, que juntas resultam em superhidrofobicidade[25]. Ao contrario da superhidrofobicidade, a superoleofobicidade possui apenas raros casos de ocorrência natural, mas estes se limitam a superfícies imersas em água [26, 27]. Um exemplo é o caso de certa espécie de peixe que quando imerso em água apresenta características superoleofóbicas em suas escamas[28, 29]. Os estudos desenvolvidos nos últimos anos têm apontado que para obtenção de superoleofobicidade com líquidos de baixa tensão superficial, o uso de moléculas perfluoradas ou fluoradas nas camadas mais externas da superfície é de extrema importância[14, 15, 23, 26, 30-34]. É preciso que se produza uma superfície de baixíssima energia livre de superfície para repelir líquidos de baixa tensão superficial, por isso os recobrimentos são tão importantes para esse objetivo. A modificação da morfologia da superfície amplifica os efeitos produzidos pela diferença entre a energia livre de superfície e a tensão superficial do líquido, tanto no caso de hidro/oleofobicidade quanto hidro/oleofilicidade (superfícies de alta molhabilidade). Tem se demonstrado, em estudos recentes, que a combinação de estruturas nanométricas e micrométricas é mais eficiente para este objetivo do que ambas quando usadas separadamente[2, 9, 14].

Dois modelos são muito utilizados atualmente para descrever a molhabilidade dos sólidos e sua relação com a morfologia das superfícies, o modelo de Wenzel e o modelo de Cassie-Baxter. No modelo de Wenzel, o sólido tem a área em contato com a gota completamente molhada pelo líquido, sem que sejam mantidos volumes de ar aprisionados entre o sólido e o líquido e o ângulo de contato produzido sofre um aumento proporcional à rugosidade da superfície. Já no modelo de Cassie-Baxter, o sólido não é completamente molhado pela superfície e pequenos volumes de ar ficam aprisionados na interface sólido líquido. O ângulo de contato produzido neste caso é aumentado proporcionalmente à fração de líquido apoiada sobre o ar aprisionado. Ambos os modelos, tanto de Wenzel quanto de Cassie-Baxter podem ser válidos para descrever a relação entre o ângulo de contato e a rugosidade e nenhum deles pode ser dito superior ao outro[35].

Existe ainda um efeito adicional relativo à morfologia da superfície que pode aumentar ainda mais os ângulos de contato com líquidos de baixa energia livre de superfície: o efeito produzido por estruturas reentrantes, no qual a geometria da estrutura influencia na direção da força criada pela tensão superficial do líquido de forma que esta força seja usada para repelir ainda mais o líquido[26, 36, 37].

Tendo em mente a importância das superfícies superrepelentes, este trabalho teve a intenção de modificar química e morfologicamente a superfície de metais de alta importância para diversos setores da indústria, o cobre e o alumínio, tornando-os superhidrofóbicos e/ou superoleofóbicos. Além da modificação da superfície, esse trabalho também trata da análise dos parâmetros modificados e suas influências nos resultados das superfícies produzidas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. ÂNGULO DE CONTATO

Quando uma gota de um líquido entra em contato com uma superfície plana de um sólido, ocorre a formação de um ângulo na interface das fases sólida, líquida e gasosa (ou vapor). Este ângulo, chamado de ângulo de contato, é resultado de diferentes forças provenientes das tensões interfaciais entre as fases. A equação de Young, proposta em 1805, relaciona essas tensões com o ângulo de contato:

---

na qual  $\theta_E$  é o ângulo de contato no equilíbrio,  $\gamma$  é a tensão interfacial e os subscritos  $S$ ,  $L$  e  $V$  se referem as fases sólido, líquido e vapor respectivamente.

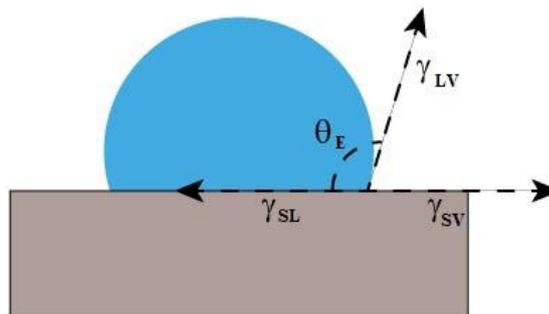


Figura 1. Esquema do ângulo de contato e das tensões interfaciais em uma gota sob um sólido.

Mas a equação de Young considera apenas as energias livres de superfícies das diferentes fases e desconsidera a rugosidade do sólido. Para incluirmos a rugosidade na equação, devemos utilizar os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter. Em 1936, Wenzel propôs um modelo para superfícies rugosas no qual o sólido é completamente molhado pelo líquido (Figura 2 (a)), preenchendo todas as suas poros e cavidades, e o cosseno do ângulo de contato aparente ( $\cos \theta_a$ ) pode ser calculado pelo cosseno do ângulo de contato no equilíbrio ( $\cos \theta_E$ ) multiplicado pelo fator de rugosidade  $r_w$  (a área superficial real dividida pela área superficial do substrato considerando-o livre de rugosidades)[38, 39]

Desta maneira, substratos hidrofóbicos ( $\theta > 90^\circ$ ) têm seus ângulos de contato aparentes aumentados com o aumento da rugosidade e substratos hidrofílicos ( $\theta < 90^\circ$ ) tem seus ângulos de contato aparente diminuídos com o aumento da rugosidade.

No modelo de Cassie-Baxter, o líquido não molha completamente a superfície do substrato como no modelo de Wenzel, mas fica parcialmente apoiado em pequenos volumes de ar aprisionados na interface sólido/líquido[40], Figura 2 (b). O ângulo de contato aparente pode ser calculado através da equação

na qual  $f_1$  e  $f_2$  são as frações da superfície do líquido em contato com o sólido e em contato com o ar aprisionado respectivamente. A equação é simplificada pelo fato de o ângulo de contato no equilíbrio de qualquer líquido com o ar ser igual a  $180^\circ$ [14, 36, 37, 41].

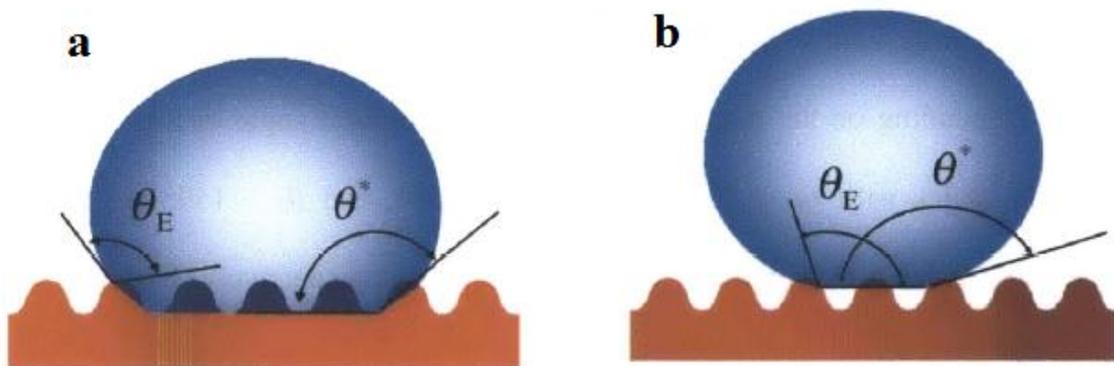


Figura 2. Modelos de molhabilidade de (a) Wenzel e (b) Cassie-Baxter.

A partir destes modelos, foi proposto um modelo híbrido no qual a gota fica parcialmente sobre bolsas de ar e parcialmente molhando a superfície rugosa[42]. O ângulo de contato é dado pela expressão:

Percebe-se que quando  $f_2 = 0$  e  $f_1 = 1$ , a equação se torna a equação do modelo de Wenzel e quando  $f_1 = 0$  e  $f_2 = 1$ , a equação se torna a equação do modelo de Cassie-Baxter.

## 2.2. HISTERESE

Ao se aumentar o volume de líquido de uma gota depositada em uma superfície, observamos que o ângulo de contato aparente aumenta até o momento em que o líquido começa a avançar sobre a superfície, a partir deste momento ele se mantém constante. O ângulo medido na região trifásica na iminência, ou durante, o movimento do líquido sobre a superfície é chamado de “ângulo de avanço” ( $\theta_{adv}$ ). Analogamente tem-se o “ângulo de retrocesso” ( $\theta_{rec}$ ), que pode ser medido ao se diminuir o volume de líquido da gota até o ponto em que o líquido começa a se deslocar no substrato no sentido de diminuir interface sólido-líquido, como é visto na Figura 3.

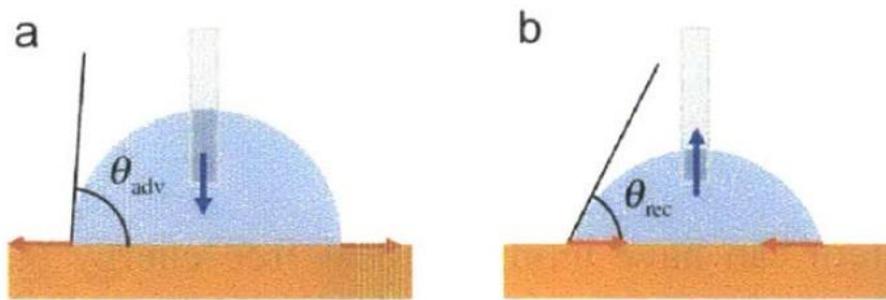


Figura 3. Medida de ângulo de (a) avanço e (b) retrocesso.

Os ângulos de avanço e retrocesso podem ser observados simultaneamente em uma mesma gota quando a mesma se encontra durante o movimento de rolagem, ou prestes a rolar de uma superfície inclinada.

Este fenômeno ocorre em superfícies rugosas já que em um sistema gota-ar-substrato podem existir múltiplos mínimos de energia livre locais durante o processo de molhamento ou secagem. Esta situação dá origem aos diferentes ângulos de contato aparente observados na região de avanço e de retrocesso de uma gota. De forma geral,  $\theta_{adv} \geq \theta_{rec}$  e a diferença entre seus valores é chamada de “histerese” ou também “ângulo de contato dinâmico” [14, 36, 37, 41].

## 2.3. HIDROFOBICIDADE E HIDROFILICIDADE (GRAUS DE REPELÊNCIA)

As superfícies são classificadas de acordo com sua molhabilidade. Superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que  $90^\circ$  são chamadas de hidrofóbicas e

superfícies com ângulos de contato menores que  $90^\circ$  recebem o nome de hidrofílicas. No caso da hidrofobicidade, quando o ângulo de contato é maior que  $150^\circ$  e a histerese menor do que  $10^\circ$ , as superfícies são chamadas de superhidrofóbicas. Essas são superfícies de baixíssima molhabilidade auto-limpantes, já que, quando uma gota d'água cai sobre a superfície, a menor inclinação leva a gota a rolar para fora da mesma, arrastando consigo partículas de sujeira. Quando superfícies hidrofílicas produzem ângulos de contato menores que  $10^\circ$ , elas são classificadas como superhidrofílicas[14, 36, 37, 41].

## **2.4. OUTROS LÍQUIDOS**

Os mesmos parâmetros angulares utilizados para classificar as superfícies quanto a molhabilidade frente à água são utilizados para classificar as superfícies em relação a óleos ou líquidos de baixa tensão superficial. Superfícies superoleofóbicas são superfícies que apresentam ângulos de contato superiores a  $150^\circ$  e histerese inferior a  $10^\circ$  quando um líquido de tensão superficial menor que a água é depositado sobre a mesma[14, 36, 37, 41].

## **2.5. PRODUZINDO SUPERREPELÊNCIA**

Atualmente existe certa unanimidade na comunidade científica quando se trata de meios para a manipulação da molhabilidade de superfícies: a rugosidade e a energia livre de superfície. Como demonstrado nos modelos de molhabilidade de Wenzel e Cassie-Baxter, o controle da rugosidade da superfície é uma forma extremamente eficiente de se alterar a molhabilidade de um material, mas estes modelos não especificam o tipo de rugosidade e nem sua escala quando se trata da previsão do ângulo de contato de um líquido com uma superfície. Apesar disso, os trabalhos produzidos nas últimas duas décadas indicam fortemente que uma sobreposição entre rugosidade nanométrica e micrométrica produz resultados superiores as mesmas quando utilizadas separadamente no intuito de obter superrepelência. Essas morfologias nano/micrométricas tem sido chamadas de hierárquicas, binárias ou fractais[9, 32, 43-46]. Como visto na equação de Wenzel, superfícies hidro/oleofóbicas tendem a aumentar seus ângulos de contato com o aumento da rugosidade enquanto superfícies hidro/oleofílicas tendem a diminuir seus ângulos de contato. Dessa maneira, para que a

rugosidade seja utilizada para preparar uma superfície superrepelente é preciso que ela seja a princípio repelente. Superfícies não repelentes comportam-se como tal devido a suas energias livres de superfície.

Quando uma gota de líquido entra em contato com um sólido, ocorre a formação de uma interface entre eles. A força coesiva entre parte das moléculas de líquido é substituída pela força de adesão às moléculas do sólido, enquanto a gota se deforma para molhar a superfície. A diferença entre essas forças de atração determina se a formação de uma maior interface é mais estável termodinamicamente ou não. Como a interação entre as moléculas de água é muito forte (ligação de hidrogênio), ela possui uma alta tensão superficial, aproximadamente 72,1 mN/m. Para que a gota molhe a superfície, o sólido deve possuir uma energia livre de superfície próxima ou maior que a da água. Caso a energia livre de superfície seja muito menor, as forças de adesão entre o líquido e o sólido não serão grandes o suficiente para aumentar a área superficial da gota, principalmente se o sólido for rugoso, o que leva a uma grande área de interface. Neste caso a gota se mantém praticamente esférica, levando a um ângulo de contato muito elevado e superrepelência[36, 47, 48].

Da mesma maneira que ocorre a repelência com a água, ocorre a repelência com outros líquidos de diferentes tensões superficiais. Quanto menor for a tensão superficial do líquido, menor deverá ser a energia livre de superfície do sólido para que esse seja repelente. Líquidos pouco polares como hidrocarbonetos ou “óleos” possuem tensões superficiais muito menores do que a da água. O hexadecano, por exemplo, apresenta uma tensão superficial de 27,5 mN/m. Para que uma superfície seja repelente à esse líquido ela deve ter uma energia livre de superfície razoavelmente mais baixa do que 27,5 mN/m. Essa é a grande dificuldade na preparação de superfícies superoleofóbicas, atingir valores extremamente baixos de energia livre de superfície. Por esse motivo, a superoleofobicidade ainda é uma área recente da físico-química de superfícies[26, 33, 39, 49]. A Figura 4 traz dados de números de publicações em periódicos por ano contendo as palavras “superhydrophobic” e “superoleophobic” nas últimas duas décadas, dados de Web of Science™ em 06/03/2014.

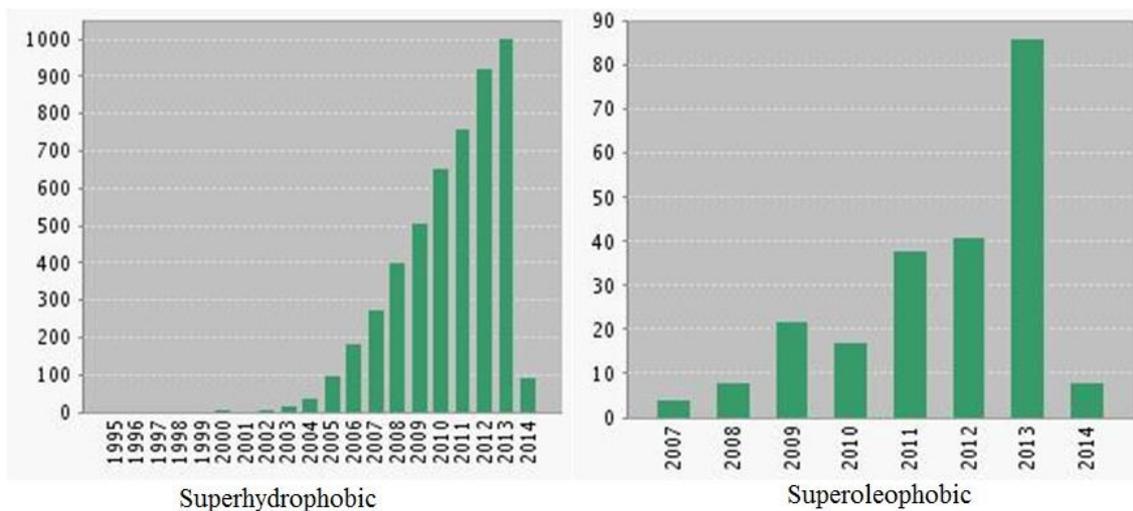


Figura 4. Número de publicações feitas por ano contendo as palavras “superhydrophobic” e “superoleophobic”. Pesquisa feita no site Web of Science™ em 06/03/2014.

## 2.6. O FLÚOR E A SUPERREPELÊNCIA

O flúor tem desempenhado um importante papel no desenvolvimento de superfícies superrepelentes. Graças a suas características atômicas de baixa polarizabilidade, devido ao seu pequeno tamanho e alta eletronegatividade, ele faz interações intermoleculares muito fracas quando ligado ao carbono. Por isso ele é oleofóbico e hidrofóbico. A ligação química entre o flúor e o carbono é extremamente forte, sua energia de ligação é de 481 kJ/mol, enquanto a energia de ligação entre carbonos é cerca de 348 kJ/mol, fazendo com que moléculas fluoradas possuam boa estabilidade térmica e química[5, 7, 19, 23, 32, 33, 50-52].

Ele é encontrado nas superfícies de mais baixas energias livres que existem. Por isso ele tem sido amplamente utilizado no preparo de superfícies superrepelentes. O seu papel é tão grande, que no caso da superoleofobicidade ele é praticamente indispensável nas camadas atômicas mais externas dos materiais. Ele também é extremamente útil no preparo de superfícies superhidrofóbicas, mas neste caso pode ser substituído por outros átomos[30, 53].

## 2.7. SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS DE ALTA ADESÃO

Superfícies superrepelentes são definidas através dos parâmetros de ângulo de contato estático e da histerese, que devem ser acima de  $150^\circ$  e abaixo de  $10^\circ$ , respectivamente. Mas nem todas as superfícies atingem ambos os parâmetros, muitas superfícies naturais e artificiais produzem ângulos de contato estáticos acima de  $150^\circ$  e elevadas histereses. Nestes casos as gotas de líquidos são fortemente aderidas a superfície podendo se manter estáticas mesmo após serem inclinadas  $180^\circ$ . Um exemplo de ocorrência natural deste fenômeno é chamado de efeito pétala, que ocorre em pétalas de rosa (*Rosea Rehd*), quando gotas d'água caem sobre as pétalas elas não molham a superfície, elas mantêm sua forma esférica quase inalterada, mas apesar de aparentemente se tratar de uma superfície superhidrofóbica, as gotas tem uma grande adesão à superfície e não caem das pétalas mesmo quando a flor é completamente virada para baixo[54].

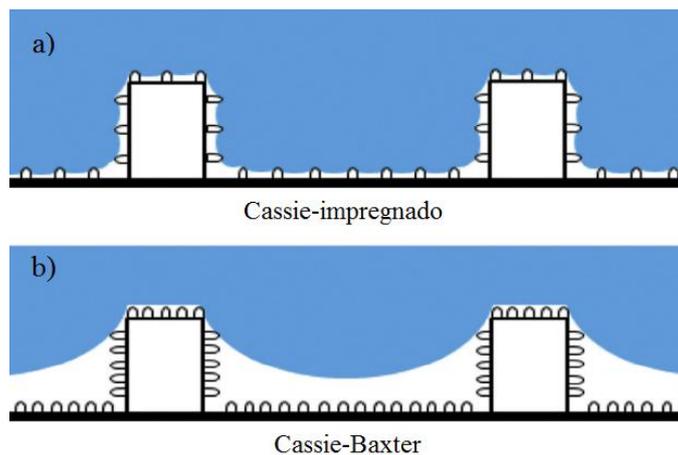


Figura 5. Comparação entre os regimes de molhabilidade a) Cassie-impregnado e b) Cassie-Baxter[54].

O efeito pétala é atribuído a um esquema de molhabilidade especial chamado Cassie-impregnado (*Cassie-impregnating*). Neste regime a superfície possui rugosidades nano e microscópicas e, enquanto que as maiores rugosidades e cavidades são molhadas pelo líquido, as menores se mantêm secas ou parcialmente secas. Uma comparação entre o estado Cassie-Baxter e o estado Cassie-impregnado pode ser vista na Figura 5. Esse modelo pode ser interpretado como um estado intermediário entre os estados de Wenzel e de Cassie-Baxter, no qual a penetração do líquido nas

microestruturas e parcialmente nas nanoestruturas é responsável por uma alta histerese e adesão[55, 56].

Esse tipo de superrepelência apresenta um grande potencial em aplicações nas áreas de microfluídica, transporte de líquidos em pequenos volumes, lubrificação de superfícies entre outros[43, 56].

## **2.8. ESTRUTURAS REENTRANTES**

A rugosidade influencia a repelência de maneira complexa e envolve efeitos em diversas escalas. Micro e nano poros e cavidades reentrantes são de grande importância para a superrepelência, especialmente para líquidos de baixa tensão superficial devido a dificuldade de um alto ângulo de contato aparente com esses materiais. Além de serem adequadas para o aprisionamento do ar entre as superfícies de sólido e líquido, essas estruturas criam um estado Cassie-Baxter termodinamicamente metaestável: um estado relativamente estável termodinamicamente, mas que pode ser quebrado por uma perturbação e passar a outro estado ainda mais estável termodinamicamente. Após essa mudança, o estado inicial não é atingido novamente por meios espontâneos. Por exemplo, uma gota de líquido parcialmente apoiada sobre o ar aprisionado em cavidades de uma superfície rugosa, ao sofrer uma pressão externa em direção ao sólido preenche estas cavidades com líquido e mesmo após a normalização da pressão o líquido não volta a situação inicial.

A geometria das estruturas reentrantes modifica a direção da força criada pela tensão superficial, fazendo com que essa tenha sua componente vertical apontando para cima. Isso é obtido quando se tem:

$$- \Psi > 0$$

sendo  $\Psi$  o ângulo formado entre a linha horizontal e a tangente da linha de contato trifásica como é mostrado na Figura 4[26, 35-37].

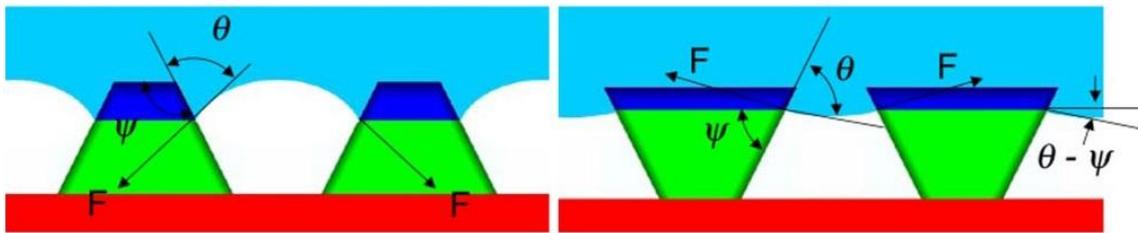


Figura 6. À esquerda, direções das forças produzidas pela tensão superficial em uma superfície com  $\Psi < 0$  e a direita com  $\Psi > 0$  [26].

## 2.9. DURABILIDADE DE SUPERFÍCIES SUPERREPELENTES

Aplicações práticas para superfícies superrepelentes requerem diferentes níveis de resistência mecânica, química e à radiação. Devido às necessidades de alta rugosidade e estruturas reentrantes micro e submicrométricas, a fabricação de superfícies superrepelentes mecanicamente resistentes tem sido um desafio para os cientistas. Estruturas nessas escalas, principalmente nanométrica, tendem a ser muito delicadas e podem ser danificadas facilmente. Além disso, as estruturas nanométricas em superfícies superrepelentes normalmente possuem uma baixa energia livre de superfície, e em casos de recobrimentos, também possuem uma baixa adesão a camada inferior o que torna fácil a sua delaminação. Esse problema é agravado quando a última camada de estruturas não está ligada quimicamente a superfície. Uma maneira de se aumentar a resistência mecânica das superfícies é através da utilização de estruturas monolíticas de materiais mecanicamente robustos ao invés de uma abordagem “de cima para baixo”, na qual se deposita as estruturas de menor escala sobre a de maior escala ou sem rugosidade. A resistência à radiação e ao ataque químico também requerem uma escolha atenciosa de materiais, para que estes sejam da melhor maneira possível resistentes a ambientes ácidos, básicos, solventes, oxidantes e de radiação UV por exemplo [57].

## 2.10. RECOBRIMENTOS DE BAIXA ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE UTILIZADOS

Quatro compostos foram utilizados para recobrir e conferir baixa energia livre de superfície a substratos de cobre e alumínio. Os compostos escolhidos para os recobrimentos foram o politetrafluoretileno (PTFE), trimetoxipropilsilano (TMPSi), o

1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltriétoxisilano (PFOTES) e o 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilttriétoxisilano (PFDTES).

O PTFE, Figura 7, é um polímero obtido através da polimerização do monômero tetrafluoretileno. Este polímero possui alta estabilidade térmica, baixa constante dielétrica e é quimicamente inerte. Por possuir uma energia livre de superfície de cerca de 20,0 mN/m, este polímero é muito utilizado na produção de superfícies superrepelentes a líquidos[58-61].

O Trimetoxipropilsilano é uma molécula que consiste em três grupamentos metoxi e um propil ligados a um átomo de silício, Figura 7. Sua densidade é de 0,932g/mL à temperatura ambiente, ponto de ebulição de 142°C e peso molecular de 164,27g/mol. Apesar de não ser um composto fluorado, esse composto é capaz de formar recobrimentos de baixa energia livre de superfície devido às pequenas cadeias de hidrocarbonetos que ficam expostas na superfície quando este está ligado ao metal.

O 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltriétoxisilano é um silano fluorado como mostrado na Figura 7. Sua densidade é de 1,329 g/mL e seu peso molecular é de 510,38 g/mol. Ele possui uma cadeia de 6 carbonos perfluorados que, assim como no caso da propila no trimetoxipropilsilano, ficam expostas quando silano esta ligado a uma superfície através de seus oxigênios, confereindo ao PFOTES um potencial muito grande para aplicações em superfícies superrepelentes, já que a cauda perfluorada produz uma baixíssima energia livre de superfície. O PFDTES é uma molécula extremamente semelhante ao PFOTES, diferenciando-se por apenas 2 carbonos perfluorados extras na sua estrutura, por isso suas propriedades químicas e físicas também se assemelham. Neste caso, o peso molecular é 610,38g/mol e densidade igual a 1,389g/mL, os pontos de ebulição do PFDTES e do PFOTES ficam em torno de 210-230°C[62-66].

Os silanos utilizados sofrem hidrólise quando em contato com água e seus grupamentos metoxi e etoxi são substituídos por hidroxilas. *Quinton et al* sugerem que a ligação destes silanos com superfícies metálicas se dá através da formação de uma ligação do tipo Si-O-Metal. Essas ligações se formam quando uma hidroxila do silano reage com uma hidroxila presente na superfície metálica oxidada, liberando uma molécula de água. Nem todas as hidroxilas se ligam ao metal. Quando exposto a temperaturas elevadas parte delas sofre reações de desidratação com outras hidroxilas de silanos vizinhos formando uma rede reticulada[67-71]. Mas a hidrólise não é necessária para que esses silanos possam se ligar a superfície metálica covalentemente. Por exemplo, *Xianming Hou et al* utilizam solução de PFDTES em tolueno anidro para

funcionalizar superfícies de óxido de zinco. Apesar da ausência de água impedir a hidrólise do reagente, ele se liga à superfície de óxido de zinco quando esse é imerso na solução por 48 horas.

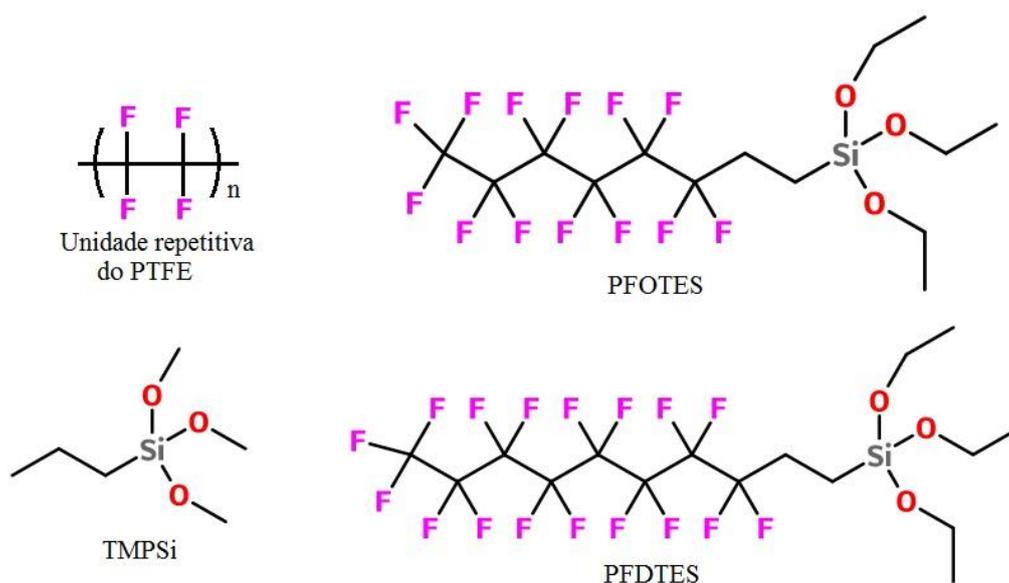


Figura 7. Moléculas utilizadas como recobrimentos de baixa energia livre de superfície.

## 2.11. COBRE

O cobre é um metal de cor avermelhada com massa atômica de 63,546 g/mol, número atômico 29 e densidade 8,96 g/cm<sup>3</sup>, muito dúctil e maleável, excelente condutor elétrico e térmico. Ele foi um dos primeiros metais a ser utilizado pelo homem, datando de mais de 10 mil anos atrás. Na antiguidade foi utilizado para a fabricação de armas, armaduras, moedas, mas devido a sua baixa resistência mecânica, as ligas de cobre com alumínio, zinco, níquel, entre outros, eram e ainda são comuns por o tornarem um material mais resistente aumentando sua versatilidade[72-74]. Atualmente é um dos materiais mais utilizados na indústria elétrica e eletrônica, também é muito utilizado na construção civil e naval, inclusive sendo talvez o segundo material mais importante na indústria, o primeiro sendo o ferro[73]. Quando exposto ao ar, forma uma camada de óxido em sua superfície e, se exposto ao ar com alta umidade, forma uma camada de hidrocarbonato verde[72]. A estrutura cristalina do cobre é do tipo cúbica de face centrada, como demonstrado na Figura 8.

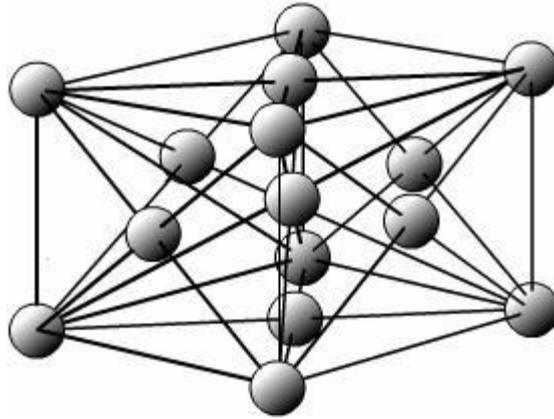
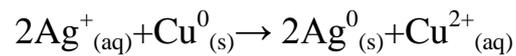


Figura 8. Estrutura cristalina cúbica de face centrada.

Quando o cobre entra em contato com uma solução contendo prata ( $\text{Ag}^+$ ), eles rapidamente sofrem uma reação de oxirredução espontânea na qual o cobre é oxidado e a prata é reduzida, se depositando na superfície do cobre, conforme:



Dependendo das condições de reação, a deposição de prata ocorre em forma dendrítica (Figura 9), produzindo uma morfologia superficial de alta rugosidade, podendo ser aplicada como base estrutural para a superrepelência[75, 76].

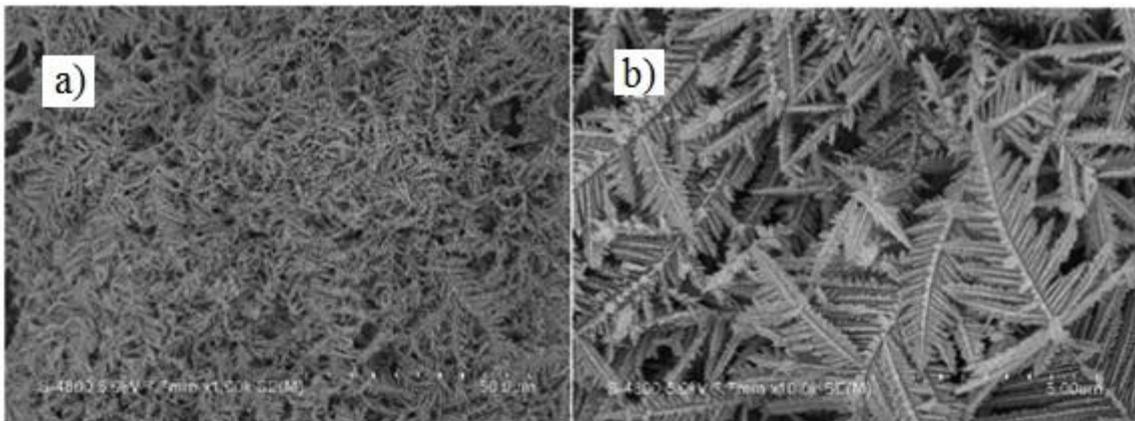


Figura 9. Dendrímeros de prata depositada sobre o cobre[76].

## 2.12. ALUMÍNIO

O Alumínio é um metal branco-prata de número atômico 13 e massa atômica 26,981g/mol. Ele também é um bom condutor de calor e eletricidade e pode ser

facilmente trabalhado por processos metalúrgicos. É um cristal de estrutura cristalina cúbica de face centrada (Figura 8) em todas as faixas de temperatura até seu ponto de fusão[77]. Alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, compreendendo cerca de 8% de sua massa, atingindo em 2013 uma produção mundial de 50,6 mil toneladas[78]. Ele é encontrado na natureza em formas estáveis, principalmente de silicatos e óxidos. Possui uma combinação de propriedades que o tornam versátil e apropriado para a construção de peças para uma grande variedade de aplicações. As três principais propriedades do alumínio que o tornam tão atraente a indústria são sua baixa densidade de cerca de  $2,7\text{g/cm}^3$ , grande resistência mecânica de suas ligas e boa resistência à corrosão produzida por uma camada de óxido que se forma na superfície do alumínio quando exposto ao ar[77]. As propriedades do alumínio são muito influenciadas pela pureza do metal e de suas ligas e características microestruturais formadas nos processos de solidificação, tratamento térmico e deformação. Todas essas características garantem ao alumínio uma diversidade de usos aparentemente interminável, que vai de aeroespacial e eletrônica à construção civil [79].

### **2.13. PHYSICAL VAPOR DEPOSITION**

No método *Physical Vapor Deposition* (PVD) aplicado a polímeros, o polímero é fragmentado termicamente com dessorção de seus fragmentos que se recombina na superfície do substrato alvo formando um recobrimento. A maioria dos polímeros necessita de radiação UV, iniciadores, ionizadores e outros artifícios para poderem ser depositados sobre uma superfície por PVD, mas existem algumas exceções: polímeros de baixo peso molecular e que fazem interações intermoleculares fracas podem ser evaporados e depositados na superfície pela técnica convencional de evaporação a vácuo sob aquecimento, o politetrafluoretileno é um destes polímeros. Durante o procedimento, o polímero evapora monômeros que podem ser polimerizados na superfície alvo[80].

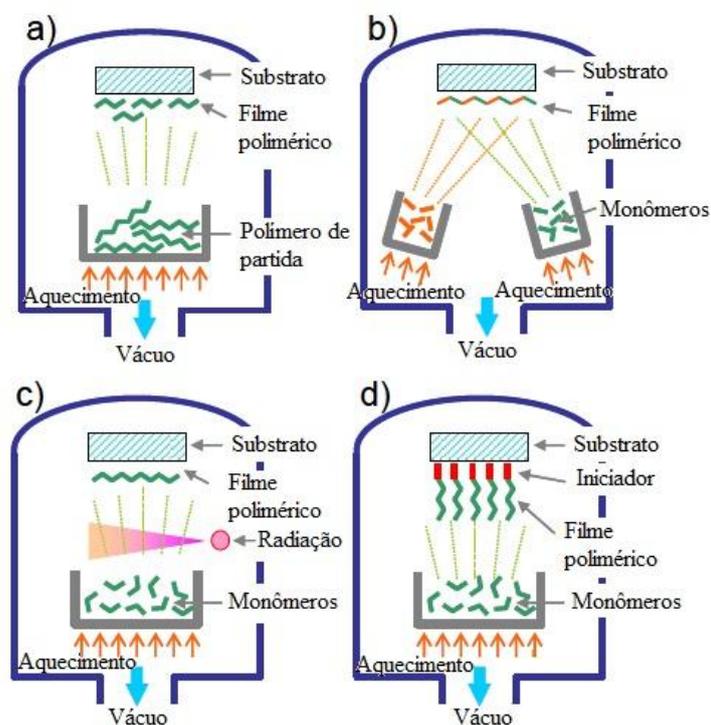


Figura 10. Quatro diferentes procedimentos de PVD: a) evaporação direta, b) condensação ou poliadição, c) polimerização assistida por UV e d) polimerização iniciada pela superfície[80].

A Figura 10 mostra quatro variações comuns do método PVD para a deposição de polímeros em um substrato. Na letra a) vemos um esquema para a evaporação direta, na letra b) um exemplo de condensação por poliadição ou condensação, na letra c) uma polimerização assistida por irradiação UV e na letra d) uma polimerização iniciada pela superfície. A maioria dos filmes produzidos por esta técnica são adsorvidos fisicamente na superfície, ou seja, não fazem ligações químicas com os átomos do substrato, por isso normalmente esses filmes tem uma baixa adesão à superfície. O procedimento por iniciação na superfície, Figura 10 d), é um dos casos no qual a adesão é aumentada por ligações químicas entre o substrato e o recobrimento. Os casos descritos na Figura 10 são variações do procedimento do ponto de vista químico, mas também podem ser feitas variações do ponto de vista físico. Outra maneira de se melhorar a adesão é aumentar a energia cinética das moléculas através de uma diferença de potencial aplicada entre o substrato e um ionizador, que ioniza as partículas evaporadas de polímero como é demonstrado na Figura 11, em uma modificação do procedimento do ponto de vista físico[2, 9, 80].

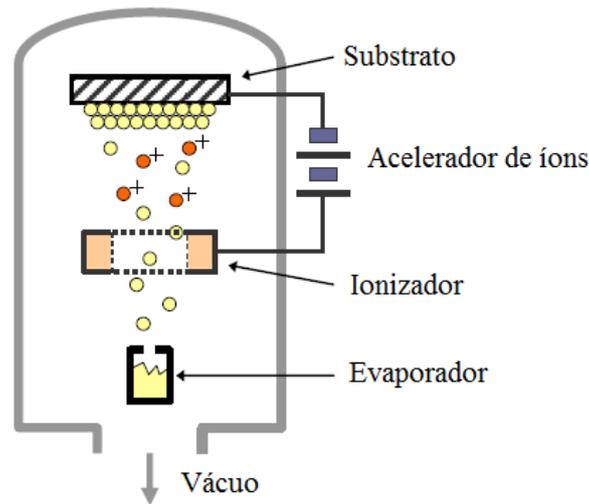


Figura 11. Esquema demonstrando procedimento de PVD assistido por ionização[80].

## 2.14. ETCHING

A técnica de *etching* é definida como um processo de remoção de material da superfície de um substrato. Atualmente existem diversas técnicas diferentes de *etching*, elas são usualmente classificadas como *etching* úmido ou seco, químico ou físico e anisotrópico ou isotrópico. Na técnica de *etching* úmido, os agentes que promovem o ataque da superfície são reagentes químicos em estado líquido, enquanto que na técnica de *etching* seco os agentes são reagentes químicos gasosos ou métodos físicos. Quando a velocidade do *etching* varia com a direção em um substrato cristalino o *etching* é do tipo anisotrópico, isso ocorre porque a velocidade da reação é diferente para diferentes planos cristalinos. Esse tipo de *etching* é muito frequente em *wafers* de silício na preparação de circuitos eletrônicos, mas a maioria das reações de *etching* é do tipo isotrópica, onde a velocidade do *etching* não varia com a direção no substrato. A Figura 12 mostra a diferença entre esses tipos de *etching* sob uma máscara, um material que impede o ataque à superfície onde está recoberta. Na letra a) o efeito produzido por *etching* isotrópico e nas letras b) e c) dois diferentes efeitos produzidos por *etching* anisotrópico. Nas metodologias de *etching* físico, se utilizam feixes de elétrons, íons ou fótons de alta energia para retirar os átomos do substrato, enquanto que, no *etching* químico, reações químicas líquidas ou gasosas cumprem esse papel.

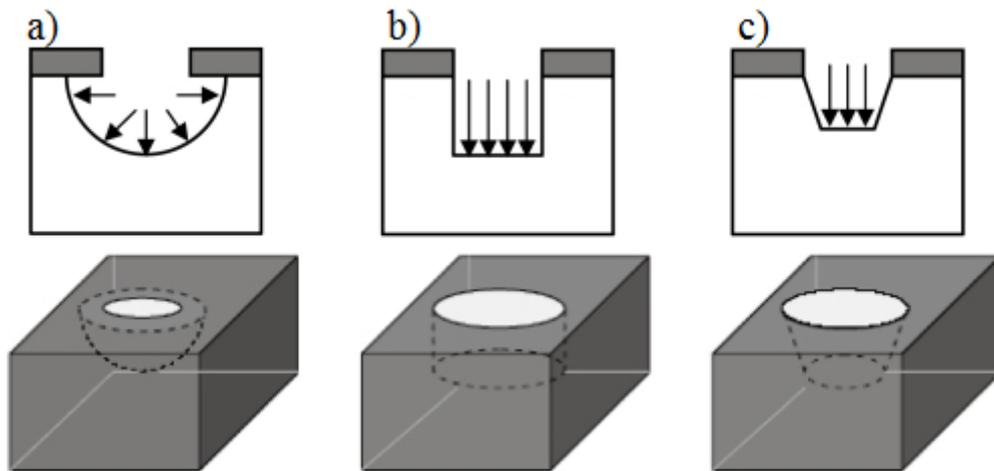


Figura 12. Efeitos de *etching* isotrópico (a) e anisotrópico (b e c) sob a abertura de uma máscara.

A técnica de *etching* úmido pode ser dividida em 5 etapas:

1. Transporte do reagente até a superfície
2. Adsorção do reagente
3. Reação na superfície
4. Dessorção dos produtos
5. Remoção dos produtos da superfície

Cada um desses passos pode funcionar como etapa limitante da velocidade do processo. Se a reação é limitada pelas etapas 1 ou 5, o processo é do tipo limitado por difusão. Neste caso a energia de ativação é controlada pela viscosidade do meio, a velocidade da reação aumenta com agitação, todas as substâncias e orientações cristalinas reagem à mesma velocidade e a profundidade do ataque é proporcional a raiz quadrada do tempo de *etching*. Caso a reação seja limitada pelas etapas 2, 3 ou 4, a velocidade aumenta com a concentração do agente promotor do ataque, a velocidade não aumenta com agitação e a profundidade do ataque é linearmente proporcional ao tempo de *etching*[81-84].

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GERAL**

Produção de superfícies artificiais superrepelentes à água (superhidrofóbicas) e/ou à óleo (superoleofóbicas) em substratos de cobre e alumínio.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Gerar morfologia superficial de alta rugosidade em escala nano/micrométrica adequada à superrepelência.
- Aplicar recobrimentos sobre as morfologias produzidas, a fim de diminuir suas energias livres de superfície.
- Testar um procedimento de regeneração simples para a recuperação das propriedades superrepelentes em áreas das superfícies danificadas mecanicamente.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS

Trimetoxipropilsilano (TMPSi), 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxissilano (PFOTES), 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrietoxissilano (PFDTES), todos com 97% de pureza foram obtidos da Aldrich e utilizados diretamente como foram recebidos. Politetrafluoretileno (PTFE), da Dupont, foi lavado com isopropanol em equipamento de ultrassom antes de ser utilizado. Cobre livre de oxigênio (OFHC: *Oxygen Free High Conductivity*) foi obtido de gaxetas da marca Balzers utilizadas para vedação em equipamentos de ultra alto vácuo. Nitrato de prata, etileno glicol e hexadecano usados eram da marca Aldrich, todos com 99% de pureza e o etanol 95% puro era da marca Nuclear, assim como o ácido clorídrico utilizado. O glicerol 99,5% de pureza foi comprado da Dinâmica. As chapas de alumínio usadas eram da marca Alcoa, tipo 3003.

### 4.2. METODOLOGIA DE PREPARO DAS AMOSTRAS

#### 4.2.1. Substratos de Cobre

Antes de se iniciar as modificações morfológicas e químicas de superfície, os substratos de cobre foram lixados com lixa granulação 180, lavados com água e detergente, mergulhados em solução de ácido clorídrico 1,0 mol/L por cerca de 15 minutos e finalmente, enxaguados com água novamente. Esse procedimento foi feito para a remoção da camada de óxido da superfície do cobre.

Foram preparados cinco tipos diferentes de amostras baseadas na modificação superficial do cobre: substratos de cobre com recobrimentos de prata e TMPSi (Cu+Ag+TMPSi), substratos de cobre com recobrimento de prata e PTFE (Cu+Ag+PTFE), substratos de cobre com recobrimentos de prata, TMPSi e PTFE (Cu+Ag+TMPSi+PTFE), substratos de cobre com recobrimentos de prata e PFDTES (Cu+Ag+PFDTES) e substratos de cobre atacados por ácido clorídrico (*etching*) e recobertos com PFDTES (Cu+PFDTES).

##### 4.2.1.1. Amostra Cu+Ag+TMPSi

Foi preparada uma solução de nitrato de prata 0,1 mol/L e TMPSi 5% v/v a partir da solubilização do TMPSi em igual volume de etanol seguido da adição de água

e de nitrato de prata. A solução foi colocada em equipamento de ultrassom por 10 minutos e estocada por 72 horas. Após esse período, o cobre recém limpo foi imerso na solução por 5 segundos, enxaguado em água e mantido em forno à 150°C por 1 hora.

Optou-se por essa metodologia de funcionalização na qual a deposição de prata e funcionalização com TMPSi ocorrem simultaneamente em um único recipiente devido a resultados de testes preliminares realizados onde também se investigou a possibilidade de um procedimento em duas etapas: uma deposição de prata seguida por uma funcionalização com TMPSi em outro recipiente, mas os resultados de ângulo de contato se mostraram superiores para o procedimento em única etapa contendo ambos os reagentes.

#### 4.2.1.2. Amostra Cu+Ag+PTFE

O cobre foi imerso em solução aquosa de nitrato de prata 0,1mol/L por 5 segundos, enxaguado em água e seco em forno à 150°C por 1 hora. Depois de formada a camada de prata em sua superfície, ele sofreu deposição de PTFE pelo método *Physical Vapor Deposition* (PVD). PTFE foi evaporado de um barco de molibdênio por aquecimento resistivo sob uma pressão de  $4 \times 10^{-4}$  Pa por um tempo de 25 minutos. Durante a evaporação do PTFE o substrato foi mantido horizontalmente acima do barco de molibdênio.

#### 4.2.1.3. Amostra Cu+Ag+TMPSi+PTFE

Neste caso as amostras foram preparadas combinando as metodologias descritas no itens anteriores (4.2.1.1. e 4.2.1.2.). Preparou-se uma amostra do tipo Cu+Ag+TMPSi na qual se depositou PTFE sob as mesmas condições da amostra Cu+Ag+PTFE.

#### 4.2.1.4. Amostra Cu+Ag+PFDTES

Para produzir esta amostra, preparou-se uma solução de PFDTES 5% v/v em etanol contendo uma concentração de ácido clorídrico de 0,01 mol/L. O cobre, primeiramente, recebeu um recobrimento de prata por imersão em solução aquosa de nitrato de prata 0,1 mol/L por 5 segundos e enxágue em água. A seguir, ele foi imerso

na solução de PFDTES por 15 minutos, retirado e enxaguado em etanol puro. Assim como as outras amostras, ele foi seco em forno por 1 hora a 150°C.

#### 4.2.1.5. Amostra Cu+PFDTES

Neste caso, o cobre sofreu *etching* em solução de ácido clorídrico 1 mol/L por 72h para modificação da morfologia da superfície. Logo após o enxágüe do cobre em água, ele foi imerso em solução de PFDTES idêntica à descrita no item 4.2.1.4., também foi enxaguado em etanol e seco por 1 hora à 150°C.

### 4.2.2. Substratos de Alumínio

Quatro amostras de alumínio foram produzidas: Al+PFOTES24h, Al+PFDTES24h, Al+PFDTES1h, Al+PFDTES2min. Todos os substratos de alumínio, aproximadamente 2 cm<sup>2</sup> x 3 mm, receberam um tratamento de *etching* em ácido clorídrico 2 mol/L por 2 horas antes das funcionalizações com silano para que o ataque corrosivo do ácido produzisse a morfologia adequada de alta rugosidade[85].

#### 4.2.2.1. Amostra Al+PFOTES24h

Uma solução de xileno contendo 5% em volume de PFOTES foi preparada. A solução ficou sob ultrassom por 10 minutos e sob agitação magnética por 1 hora. O alumínio foi mergulhado na solução e mantido por 24 horas. Após esse período, eles foram lavados em xileno puro e sofreram tratamento térmico de 150°C por 1 hora.

#### 4.2.2.2. Amostra Al+PFDTES24h

As amostras foram feitas mergulhando o alumínio em solução de xileno e PFDTES 5%. Essa solução também ficou sob ultrassom por 10 minutos e agitação magnética por 1 hora antes de ser utilizada. A lavagem foi feita com xileno e o tratamento térmico foi de 1 hora a 150°C, assim como na amostra contendo PFOTES.

#### 4.2.2.3. Amostra Al+PFDTES1h

Para funcionalizar essas amostras se preparou uma solução de PFDTES em etanol. Antes da adição do PFDTES ao etanol, um pequeno volume de ácido clorídrico aquoso 0,1 mol/L foi misturado ao etanol, de forma que a solução final tivesse 0,01 mol/L de ácido. A acidez da solução foi aumentada para que a hidrólise sofrida pelo silano na presença de água fosse catalisada, assim como a reação do silano com os grupos hidroxila na superfície do metal. A solução ficou sob ultrassom e agitação magnética por 10 minutos e 1 hora, assim como a solução de PFDTES e xileno. Como o efeito esperado do ácido na solução era de acelerar a reação entre o silano e o metal, o alumínio ficou na solução por 1 hora. Em seguida foi lavado em etanol e recebeu o mesmo tratamento térmico que as outras amostras.

#### 4.2.2.4. Amostra Al+PFDTES2min

A mesma solução usada na funcionalização das amostras, Al+PFDTES1h foi usada para preparar essas amostras. O único diferencial foi um tempo de imersão bem menor, ao invés de 1h se fez uma imersão de 2 minutos, seguidos de lavagem e tratamento térmico também idênticos.

### **4.3. TESTE DE REGENERAÇÃO DA AMOSTRA Cu+Ag+TMPSi**

Como mencionado no item 2.9. desse trabalho, a morfologia de alta rugosidade necessária para a superrepelência tende a ser mecanicamente frágil. Estruturas dendríticas como as observadas na Figura 9 possivelmente sofrem desse problema. Por esse motivo e visando à aplicação prática destas superfícies se decidiu investigar a possibilidade de uma regeneração do recobrimento de prata e TMPSi das amostras Cu+Ag+TMPSi após uma danificação mecânica.

No teste de regeneração, foi feita a remoção parcial e total do recobrimento de prata e TMPSi em duas regiões de uma amostra Cu+Ag+TMPSi utilizando um objeto metálico pontiagudo. Uma região da amostra foi intencionalmente mantida intacta para possibilitar a observação do efeito do re-tratamento da amostra em uma superfície não danificada. Para a regeneração do recobrimento a peça recebeu o mesmo tratamento que os substratos de cobre puro e limpos, ou seja, ela foi imersa na solução de nitrato de

prata e TMPSi descrita no item 4.2.1.1. e recebeu a mesma lavagem e tratamento térmico. Depois de regenerada, a amostra teve seus ângulos de contato e histerese com água medidos nas três regiões (danificada totalmente, parcialmente e mantida intacta).

#### **4.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS SUPERFÍCIES**

As superfícies foram visualizadas sob Microscópios Eletrônicos de Varredura (MEV) modelo FEI Inspect F50 com detector de elétrons secundários *Everhart Thornley*, localizado no LNNano em Campinas e modelo EVO50 da marca Carl Zeiss também com detector de elétrons secundários, localizado no CNANO na UFRGS em Porto Alegre.

#### **4.5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA**

Durante as capturas das micrografias com o MEV modelo FEI Inspect F50, se fez análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) com detector de deriva de silício de 80 mm<sup>2</sup> de alta velocidade e sensibilidade. Também foram feitas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) utilizando dois sistemas diferentes. Um sistema da marca Omicron equipado com analisador de energia de alta performance com sete detectores channeltron. A fonte de excitação utilizada foi a radiação K $\alpha$  do magnésio. O espectro de inspeção (*survey*) foi feito com energia de passagem de 50 eV, e em níveis atômicos selecionados, energia de passagem de 10 eV. A calibração foi realizada através da posição do sinal referente a ligações C-C/C-H que foi definida como 285,0 eV. Os tratamentos dos espectros e sua deconvolução (usando a forma Gaussiana-Lorenziana) foram realizados utilizando o programa CasaXPS. No outro sistema, utilizou-se radiação Síncrotron para excitar as amostras. Essas experiências foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP, na linha SGM (Monocromador de Grade Esférica) para VUV e raios-X moles (250-1000 eV) com resolução em energia de  $\Delta E/E \geq 2000$ . As amostras foram fixadas em porta amostra com fita dupla face condutora e submetidos a condições de ultra alto vácuo (UAV) com uma base de pressão 10<sup>-7</sup> Pa. Um sistema da marca Specs equipado com analisador de energia de alto desempenho foi utilizado para as medições de XPS. Os dados receberam o mesmo tratamento já informado anteriormente.

#### 4.6. ANÁLISES DE ÂNGULO DE CONTATO E HISTERESE

Os ângulos de contato foram medidos a temperatura ambiente, utilizando-se gotas de 4-6  $\mu\text{L}$  que foram depositadas sobre as amostras com a ajuda de microseringas. Todas as medidas foram feitas pelo menos três vezes, ou seja, três gotas depositadas em diferentes posições de cada amostra. Foram utilizados diferentes equipamentos para medir os ângulos de contato dependendo principalmente da histerese das amostras. Assim, os equipamentos utilizados foram: um microscópio digital Olympus BX-41 acoplado a um goniômetro mecânico para medidas de ângulos de contato estáticos e dinâmicos de amostras com baixa histerese e um microscópio digital marca Digital Blue modelo QX5 adaptado para medições de ângulos de contato estáticos apenas.

O ângulo de contato foi medido em ambos os lados da gota e a média aritmética destes valores produziu o valor final usado. Para as medidas de histerese do ângulo de contato, se mediu os ângulos de avanço e retrocesso na linha de contato na frente e atrás das gotas quando estas estavam prestes a rolar da superfície dos substratos inclinados. Neste caso a movimentação das gotas foi gravada em vídeo e os *frames* do vídeo, instantes antes da gota se mover, foram usados para visualização dos ângulos. Para as medições foi utilizado o software Surftens 3.0 ou 4.5.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. SUBSTRATOS DE COBRE

#### 5.1.1. Análises de MEV

As Figuras 13, 14, 15 e 16 mostram as micrografias das amostras Cu+Ag+TMPSi, Cu+Ag+PTFE, Cu+Ag+TMPSi+PTFE e Cu+Ag+PFDTES. As micrografias das amostras Cu+Ag+PTFE foram feitas antes da deposição de PTFE. Isso foi feito por considerarmos que a deposição não altera a morfologia da amostra, já que essa deposição produz uma camada muito fina de algumas camadas atômicas de PTFE[2, 9]. A comparação entre as imagens das superfícies de Cu+Ag+TMPSi e Cu+Ag+TMPSi+PTFE comprova que a deposição de PTFE não altera a morfologia das amostras. Elas se diferenciam apenas pela deposição de PTFE e ambas tem suas estruturas superficiais extremamente semelhantes, Figuras 13 b) e 15 b).

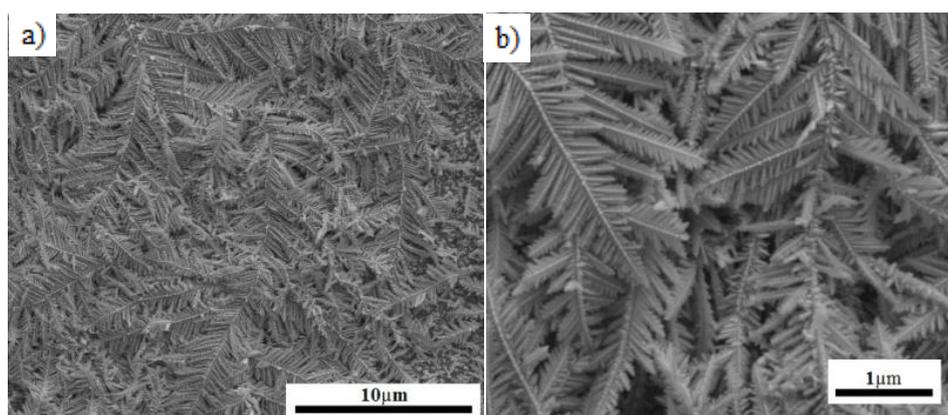


Figura 13. Micrografias das amostras Cu+Ag+TMPSi.

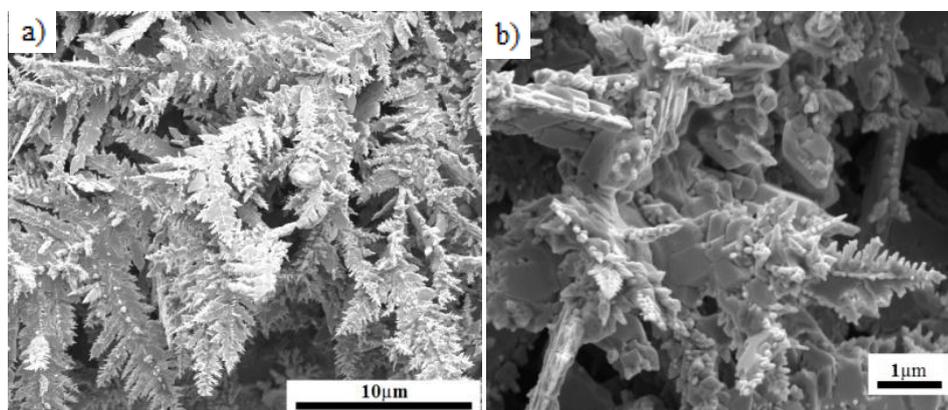


Figura 14. Micrografias das amostras Cu+Ag+PTFE (antes da deposição de PTFE).

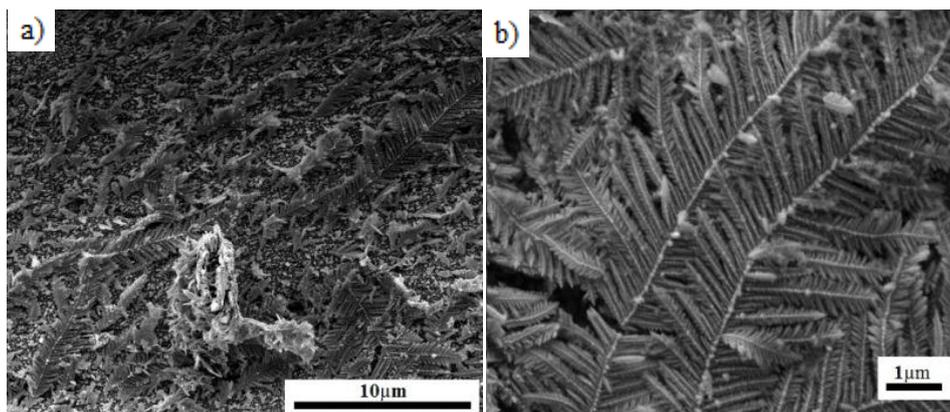


Figura 15. Micrografias das amostras Cu+Ag+TMPSi+PTFE.

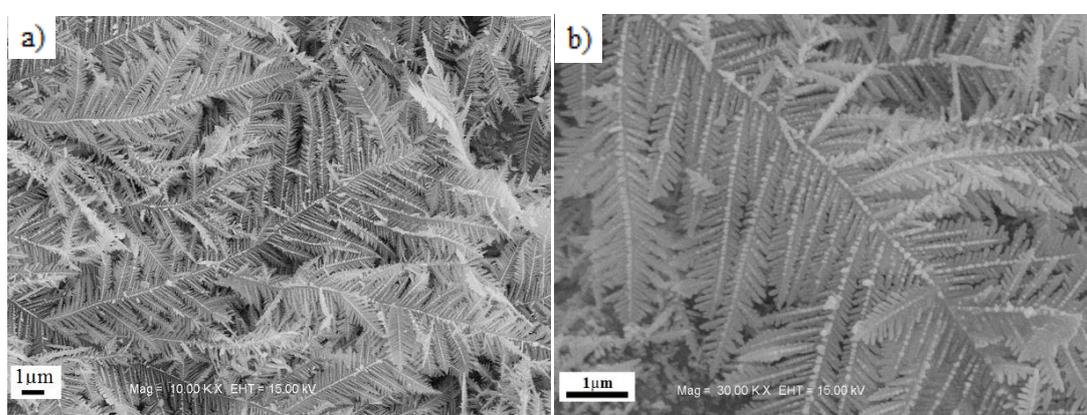


Figura 16. Micrografias das amostras Cu+Ag+PFDTES.

A dinâmica da reação de oxi-redução da prata com o cobre produz como resultado uma morfologia muito particular (Figuras 13 a 16) que apresenta formação de estruturas organizadas e de alta rugosidade. Estruturas com este tipo de morfologia são chamadas na literatura pelo nome de “dendríticas”[86-89], e lembram as plantas conhecidas como Samambaias da divisão *Pteridophyta* [90], mas a morfologia das amostras de Cu+Ag+PTFE se diferencia um pouco das outras amostras. Isso poderia ser atribuído à ausência de silano nessa amostra, já que todas as outras amostras possuem silano em sua composição. Mas a amostra Cu+Ag+PFDTES foi preparada em duas etapas, primeiramente foi feita a reação entre cobre e prata e em seguida a amostra foi funcionalizada com PFDTES, assim como a amostra Cu+Ag+PTFE que só recebeu o recobrimento de PTFE após a formação dos dendrimeros. Portanto não podemos assumir que a diferença na formação dos dendrimeros se dá pela ausência de silano no meio reacional durante a deposição de prata na superfície.

Apesar da pequena diferença observada, as amostras possuem basicamente os mesmos arranjos geométricos que parecem ser apropriadas para a superrepelência, pois aparentemente possuem um fator de rugosidade bastante elevado. Além da rugosidade de forma geral, vemos que as estruturas formadas são bastante complexas em escala micrométrica e submicrométrica. Um enorme número de detalhes nanométricos é visível e a organização dessas formas se dá de forma fractal, os cristais semelhantes a folhas se repetem em menor escala uns sobre os outros varias vezes, como indicado na Figura 17. Como visto na seção 2.5. essas estruturas hierárquicas são capazes de produzir um grande efeito sobre a molhabilidade das superfícies.

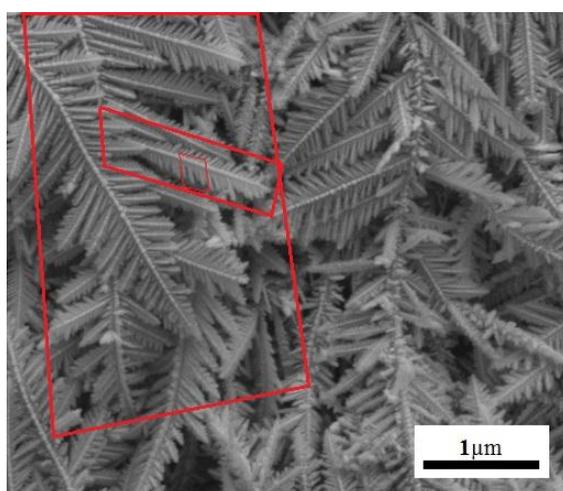


Figura 17. Estruturas fractais de prata na superfície da amostra Cu+Ag+TMPSi.

As amostras Cu+PFDTES tiveram a morfologia da superfície do cobre modificada por uma metodologia muito diferente das amostras baseadas na deposição de prata sobre o cobre e por isso não podemos esperar uma superfície semelhante. O *etching* feito pelo ácido clorídrico no substrato de cobre produziu a superfície vista na Figura 18. O resultado do *etching* forma uma estrutura granular. Também vemos uma morfologia de alta rugosidade em escala nano e micrométrica, mas com menos detalhes em escala nanométrica. Esta superfície não apresenta as características de uma geometria fractal, tão pouco qualquer tipo de organização ou formações cristalinas. A superfície dos grânulos vistos na imagem é lisa, o que não é favorável para a superrepelência. Caso essas superfícies lisas fossem recobertas com nanoestruturas, o efeito da morfologia possivelmente seria amplificado. Apesar disso, são vistos diversas reentrâncias entre os grânulos na superfície. As reentrâncias não são como as descritas

na seção 2.8., com um  $\Psi$  definido, mas, ainda sim, aparentemente capazes de aprisionar o ar entre as interfaces líquido-sólido, possibilitando um aumento no ângulo de contato.

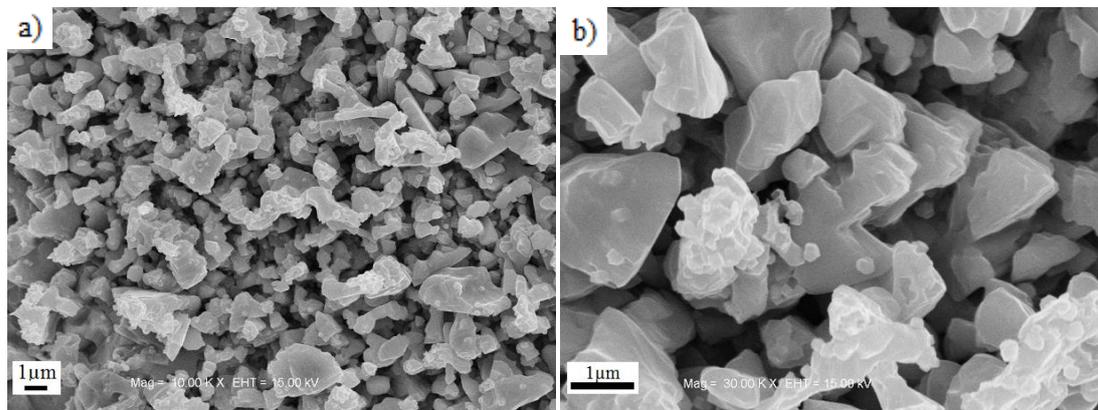


Figura 18. Micrografias das amostras Cu+PFDTES.

### 5.1.2. Análises de MEV-EDS

As amostras Cu+Ag+TMPSi e Cu+Ag+TMPSi+PTFE foram analisadas por MEV-EDS para a determinação das composições químicas em estruturas específicas da morfologia de suas superfícies.

#### 5.1.2.1. Amostra de Cu+Ag+TMPSi

Nos espectros produzidos pelas amostras de Cu+Ag+TMPSi nota-se a diferença de composição entre as estruturas dendríticas e o substrato de cobre ao fundo, Figura 19 e Tabela 1. Quando observamos o espectro obtido no ponto “spectrum 3”, vemos que a superfície é constituída majoritariamente de cobre, mais de 73% dos átomos no local. Neste ponto não é observada a presença de prata ou de silício. Indicando que a prata não se encontra sobre a superfície de forma uniforme, mas apenas nos locais onde há a formação dos dendrímeros. O fato de não haver silício em quantidade detectável, pode se dar por duas razões: o silano não se liga a superfície do cobre ou esse está presente em uma camada muito fina para ser detectado pela técnica de EDS. Como veremos posteriormente, na seção 5.1.4., os silanos de fato se ligam a superfície do cobre puro. O oxigênio está presente em uma concentração de 17,4% dos átomos, de forma que a maior parte do cobre no ponto está sob a forma metálica, já que a concentração atômica de oxigênio é muito menor que a de cobre e parte desses oxigênios se encontra nas moléculas de silano.

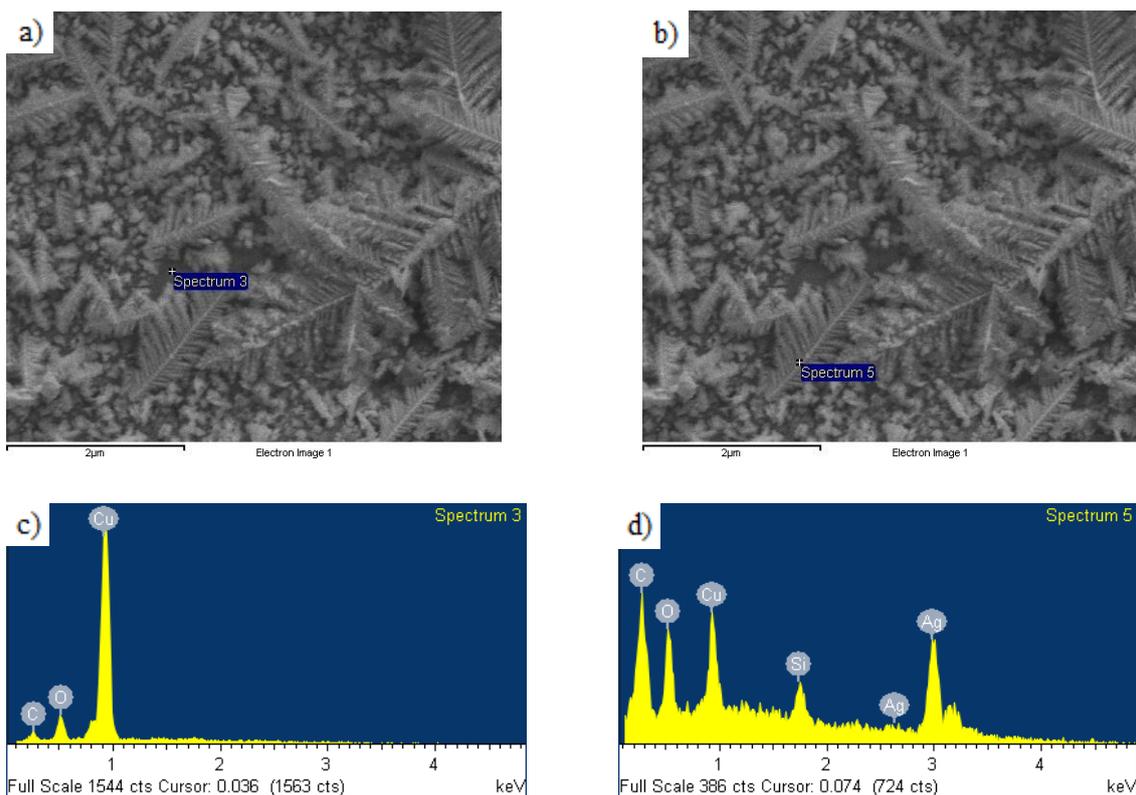


Figura 19. a) e b) Locais onde foram feitos os EDS na amostra Cu+Ag+TMPSi e c) e d) seus respectivos espectros.

Tabela 1. Porcentagens Atômica e Mássica dos Elementos na amostra Cu+Ag+TMPSi.

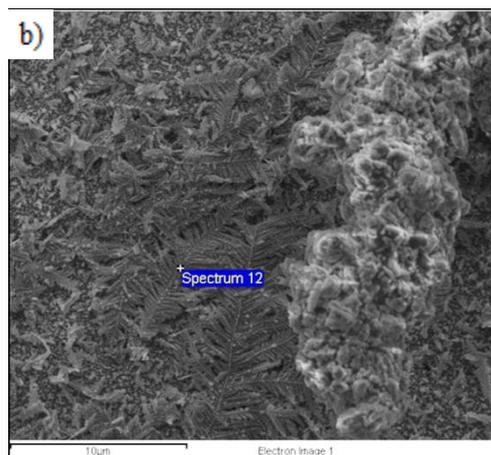
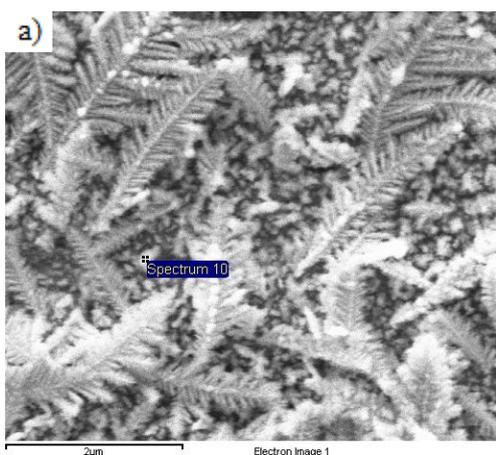
Elemento	Spectrum 3		Spectrum 5	
	Porcentagem Mássica	Porcentagem Atômica	Porcentagem Mássica	Porcentagem Atômica
C	2,3	9,5	2,6	14,8
O	5,5	17,4	4,7	19,8
Cu	92,2	73,1	7,8	8,3
Ag	-	-	82,8	52,0
Si	-	-	2,0	5,0

O ponto “spectrum 5” se localiza sobre um dendrímero e sua composição química é bem diferente do ponto “spectrum 3”. A prata aparece como elemento em maior porcentagem, com 52,0% dos átomos naquele ponto, confirmando que os dendrímeros são formados pela reação de oxiredução entre o cobre e a prata. Ainda vemos a presença do cobre, mas isso é devido à profundidade de análise da técnica, que

pode chegar a mais de 1  $\mu\text{m}$ . Aqui podemos ver a presença de silício em uma concentração atômica de 5,0%, e um pequeno aumento na quantidade de carbono, que deve ser associado à presença de moléculas de TMPSi, assim como o aumento das porcentagens de oxigênio. Neste caso, o silício é detectado por existir uma maior área de superfície analisada (acima, abaixo e em seções laterais dos dendrímeros), além disso, o silano pode estar aprisionado dentro das estruturas por oclusão, já que estava presente em solução quando essas se formaram.

#### 5.1.2.2. Amostra de Cu+Ag+TMPSi+PTFE

O ponto “spectrum 10” na Figura 20 se encontra aparentemente em uma área onde existe uma pequena formação cristalina que pode ser relacionada à concentração atômica de 12,92% de prata na amostra nesse ponto. O cobre ainda está presente, mas em uma concentração atômica baixa (menos de 10%) assim como o oxigênio (menos de 4%). A deposição de PTFE é confirmada pela alta concentração atômica de flúor, 11,12%, que explica em parte o grande aumento na concentração de carbono no local em relação a amostra Cu+Ag+TMPSi, mas tal aumento é maior do que o esperado, já que nas moléculas de PTFE a proporção atômica de flúor e carbono é 2:1. O silício não é visto em nenhum dos espectros obtidos para esta amostra, podendo ter sido omitido devido sua baixa concentração e camada de PTFE depositada logo acima desse.



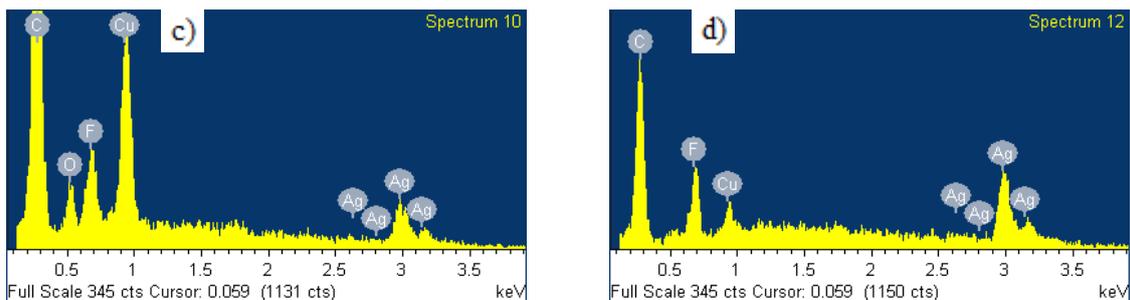


Figura 20. a) e b) Locais onde foram feitos os EDS na amostra Cu+Ag+TMPSi+PTFE e c) e d) seus respectivos espectros.

Tabela 2. Porcentagens Atômica e Mássica dos Elementos na amostra Cu+Ag+TMPSi+PTFE.

Elemento	Spectrum 10		Spectrum 12	
	Porcentagem Mássica	Porcentagem Atômica	Porcentagem Mássica	Porcentagem Atômica
C	24,7	62,4	6,9	32,4
O	2,0	3,9	-	-
Cu	20,3	9,7	2,7	2,3
Ag	46,0	12,9	82,9	43,1
F	7,0	11,1	7,5	22,2

Na Figura 20 b) vemos que o espectro foi feito sobre um dendrímero, por isso a concentração atômica de prata aumenta para 43,82%. Aqui a concentração de flúor é aproximadamente duas vezes maior que no ponto “spectrum 10”, esse aumento é devido à maior área superficial analisada neste ponto assim como no caso do silício na amostra Cu+Ag+TMPSi. O oxigênio não é detectado nesse ponto, mas sua concentração já era baixa no ponto “spectrum 10”, aqui ele é completamente suprimido pela camada de PTFE.

### 5.1.3. Análises de XPS

A Figura 21 mostra os espectros de XPS obtidos para as amostras Cu+Ag+PTFE antes da deposição de PTFE (identificada por Cu+Ag apenas), Cu+Ag+TMPSi e Cu+Ag+TMPSi+PTFE. Na figura pode ser observada a presença predominante dos sinais correspondentes à prata e sua diminuição à medida que camadas de TMPSi e PTFE são depositadas na superfície. Quando o PTFE é depositado, o sinal da prata

diminui a quase a zero. As porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras foram calculadas a partir dos dados dos espectros de XPS totais (*surveys*), Figura 21, e são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras.

Amostra	Porcentagem Atômica						
	C	O	Ag	Cu	F	Si	Cl
Cu+Ag	41,1	25,3	19,8	3,5	-	-	11,1
Cu+Ag+TMPSi	42,1	23,5	24,0	-	-	10,4	-
Cu+Ag+TMPSi+PTFE	46,8	1,5	0,2	-	51,6	-	-

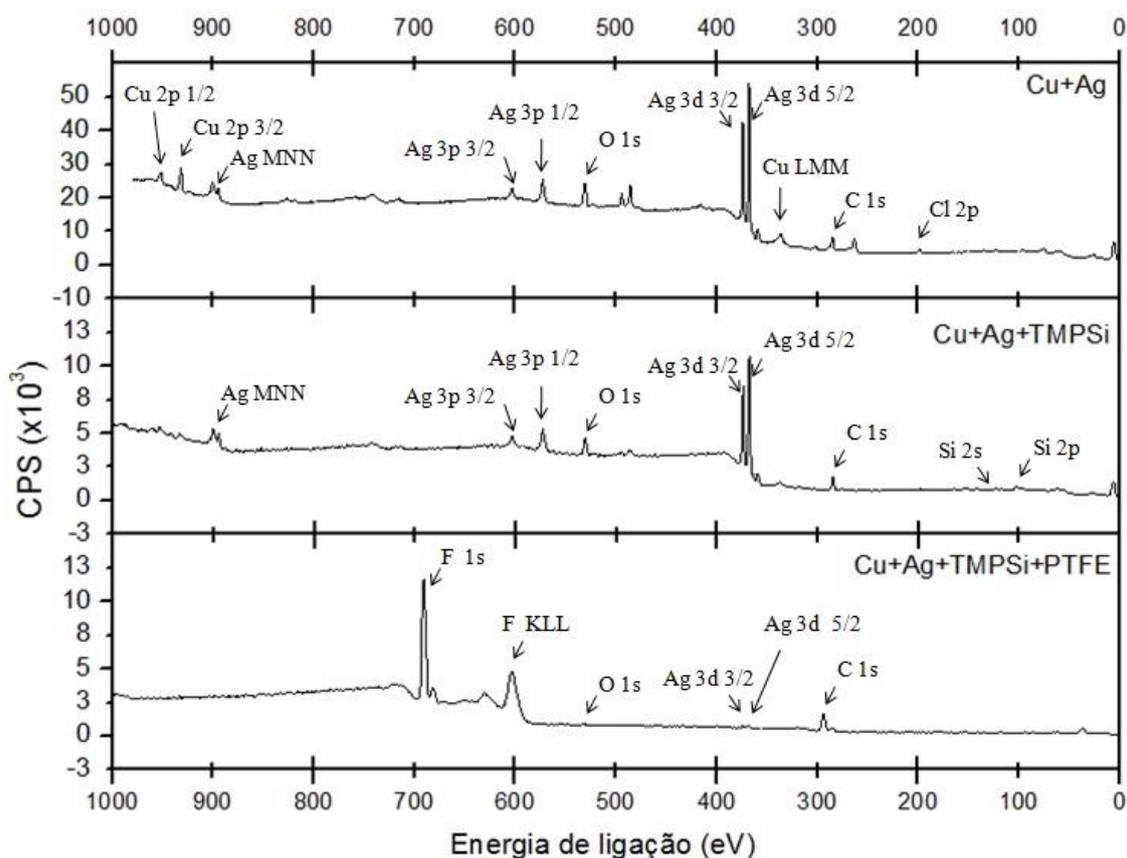


Figura 21. Espectros XPS *survey* das amostras Cu+Ag, Cu+Ag+TMPSi e Cu+Ag+TMPSi+PTFE.

A concentração superficial de carbono em todas as amostras foi de pouco mais de 40%, mas podemos observar que este valor aumenta com o aumento de camadas

depositadas sobre as amostras. O pequeno aumento que vemos da amostra Cu+Ag para a amostra Cu+Ag+TMPSi, apesar de quase desprezível, provavelmente foi causado pelos átomos de carbono contidos nas moléculas de TMPSi. O aumento que vemos da amostra de Cu+Ag+TMPSi para a amostra Cu+Ag+TMPSi+PTFE, apesar de também pequeno, tem um significado diferente. Como a concentração de flúor aumentou de 0% para 51,56%, o que se esperaria é que outras porcentagens atômicas de elementos que não foram adicionados na amostra se reduzissem a pelo menos metade do que eram, portanto este aumento na porcentagem de carbono significa que uma grande quantidade do elemento foi adicionada junto com o flúor, por isto as concentrações de oxigênio e prata caem de cerca de 20% nas outras amostras para menos de 2% nesta amostra. Estes aumentos nas concentrações de flúor e carbono são facilmente compreendidos já que o PTFE contém apenas estes dois elementos em sua estrutura. A razão 2x1 de flúor esperada em análises de PTFE não é observada já que durante a fragmentação térmica, o PTFE não necessariamente se recombina em uma estrutura semelhante, podendo se recombinar em fragmentos menores, ou apenas parte dos fragmentos ser adsorvida pela superfície. Isso também explica porque vemos espécies como  $CF_3$  e  $CF-CF_n$  em quantidades tão grandes quando comparados ao  $CF_2$  na parte inferior da Figura 22. Além disso, pode haver uma quantidade extra de carbono somada ao carbono do PTFE devido a contaminações, assim como o carbono também não era esperado na amostra Cu+Ag, mas vemos uma alta concentração de carbono nessa amostra.

O cobre aparentemente foi suprimido pelas deposições de prata, TMPSi e PTFE. Ele só é identificado na amostra Cu+Ag, mas, como vemos na Tabela 3, em baixa concentração (3,5%). Na amostra Cu+Ag+TMPSi confirmamos a deposição de TMPSi pelos 10,4% de silício. Não se pode dizer o mesmo sobre a concentração de silício na amostra Cu+Ag+TMPSi+PTFE, nela o silício não é detectado mas assim como o oxigênio e a prata, o silício possivelmente foi suprimido pelas altas concentrações de flúor e carbono, e, como o preparo das amostras Cu+Ag+TMPSi e Cu+Ag+TMPSi+PTFE é o mesmo exceto pela etapa adicional de deposição de PTFE, não há motivos para crer que o TMPSi não está presente sob a camada de PTFE. Na amostra Cu+Ag uma concentração de 11,1% de cloro foi detectada. Esse cloro pode ser resíduo da lavagem com ácido clorídrico.

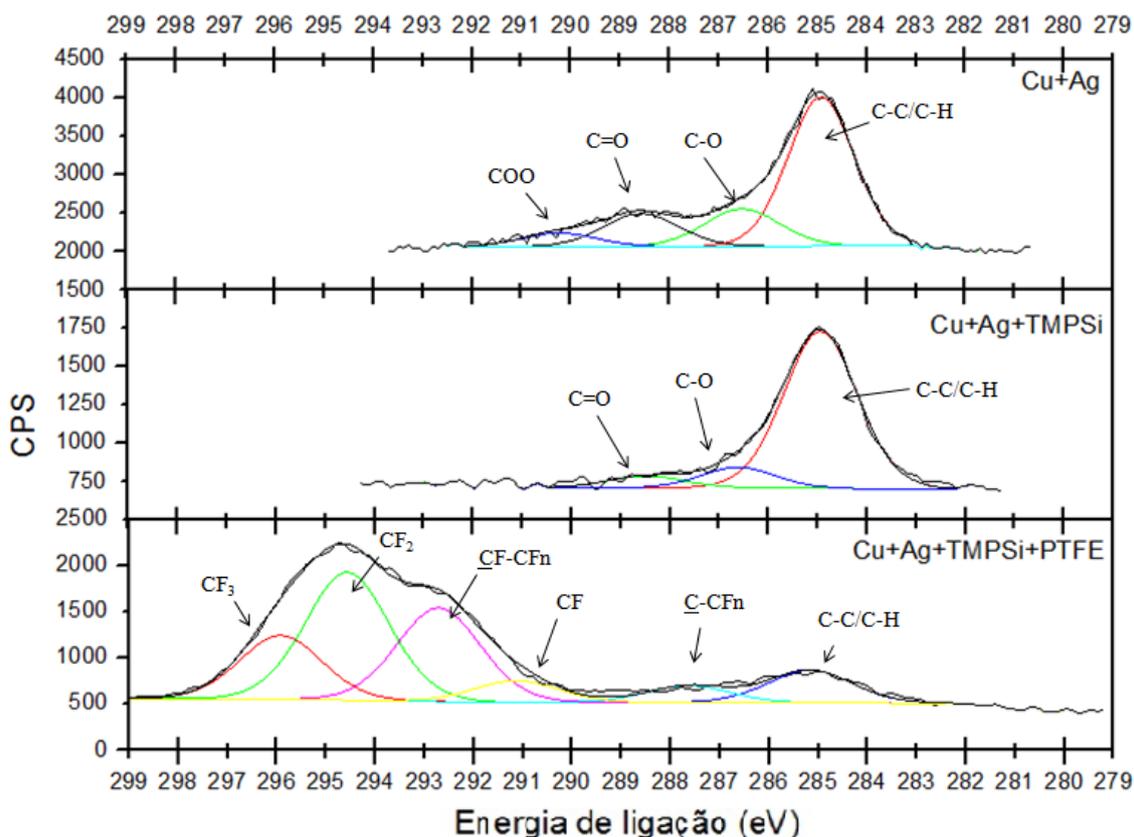


Figura 22. Espectros XPS do C 1s das amostras Cu+Ag, Cu+Ag+TMPSi e Cu+Ag+TMPSi+PTFE.

Os espectros deconvoluídos do C1s podem ser vistos na Figura 22. Nas amostras Cu+Ag e Cu+Ag+TMPSi os picos de C-C/C-H, C-O, C=O e COO foram identificados de acordo com a literatura[91-97] e são muito semelhantes entre as duas amostras. Essas ligações químicas são atribuídas em sua maioria às impurezas e contaminações das amostras, com exceção da amostra Cu+Ag+TMPSi onde existe uma contribuição do TMPSi para as espécies C-C e C-O, por isso existe uma pequena diferença entre a relação de áreas C-O/C=O, que para a amostra Cu+Ag é 1,13 e para a amostra Cu+Ag+TMPSi é 1,72. O espectro da amostra Cu+Ag+TMPSi+PTFE é bem diferente dos espectros das outras amostras devido à grande quantidade de ligações carbono-flúor. Ainda se vê o pico produzido pelas ligações C-C/C-H, mas, esse é muito menor que os provenientes de carbonos fluorados. Os picos em 295,92; 294,57; 292,71; 291,14 e 287,64 eV são atribuídos a ambientes químicos do tipo CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CF-CF<sub>n</sub>, CF e C-CF<sub>n</sub> respectivamente[91-97]. Estes resultados não deixam dúvida de que PTFE ou fragmentos do mesmo se encontram depositados em grande quantidade sobre a superfície.

A análise do sinal 3d deconvolvido da prata (Figura 23) mostra principalmente a presença de óxido de prata e uma pequena quantidade de prata metálica. Mas a deconvolução destes picos é extremamente difícil pela técnica de XPS, já que eles possuem energias de ligação muito próximas. Segundo a literatura, os picos  $\text{Ag}^0$  possuem uma energia de ligação de cerca de 0,4 eV a mais que a  $\text{Ag}_2\text{O}$ , que por sua vez possui uma energia 0,4 eV superior ao  $\text{AgO}$ [98-103]. A diferença energética observada nos picos deconvolvidos da Figura 23 é de cerca de 1,1 eV, tanto para o sinal 3d 3/2 quanto para o sinal 3d 5/2. Portanto, a determinação do estado de oxidação da prata neste ponto é duvidosa, devido à diferença energética entre os picos podemos sugerir que a maior parte da prata se encontra na forma  $\text{AgO}$ , mas como os picos se sobrepõem, é possível que também exista uma considerável concentração de prata na forma  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

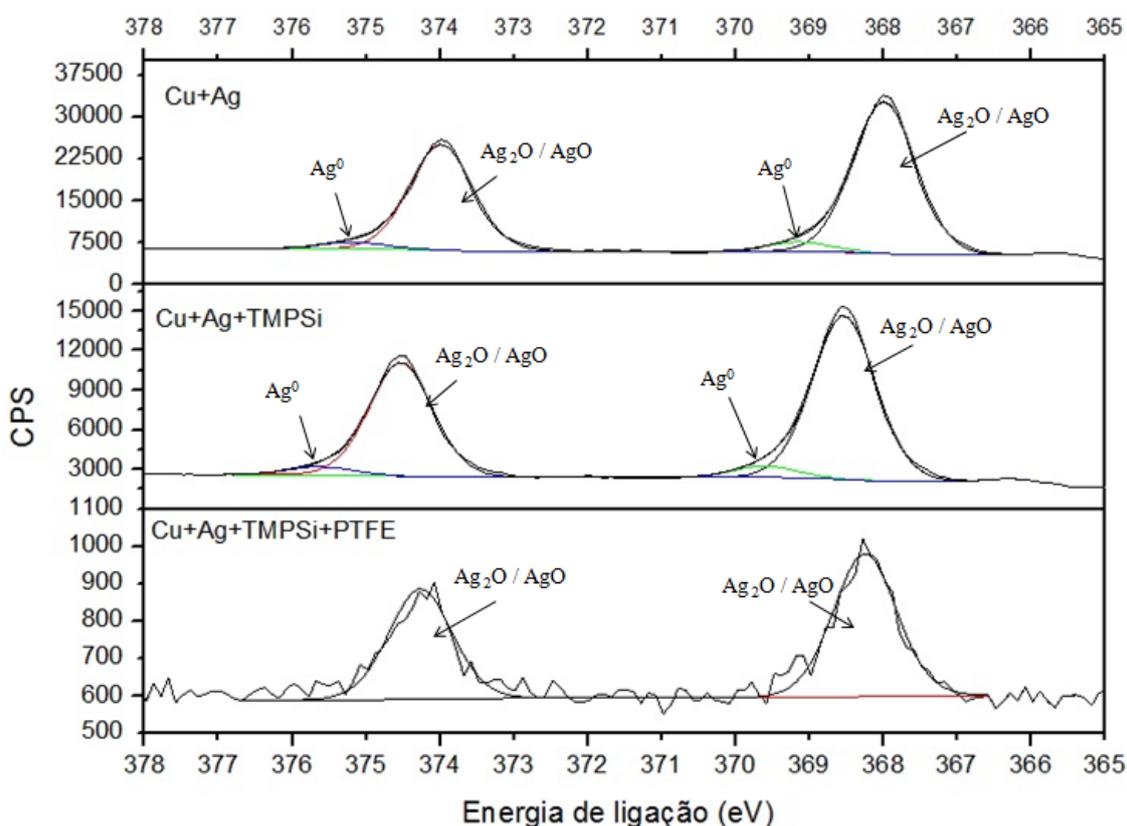


Figura 23. Espectros XPS de Ag 3d das amostras Cu+Ag, Cu+Ag+TMPSi e Cu+Ag+TMPSi+PTFE.

Vemos que a cada recobrimento adicionado a intensidade do sinal cai drasticamente, na amostra Cu+Ag+TMPSi+PTFE apenas se identifica óxido de prata, muito possivelmente porque o sinal da prata metálica esta a nível de ruído. De acordo com a reação de oxi-redução entre cobre e prata, a princípio a deposição de prata ocorre na

forma metálica, já que ela se reduz ao oxidar o cobre. Mas a prata é, provavelmente, oxidada pelas condições do meio reacional e pelo próprio ar em contato com ela após a reação. O tratamento térmico também pode ter acelerado essa oxidação.

#### 5.1.4. Análises de Ângulos de Contato e Histerese

As amostras tiveram seus ângulos de contato e histerese medidas com cinco líquidos de diferentes tensões superficiais; água, glicerol, etileno glicol, óleo de canola e hexadecano. Os valores de tensão superficial variam entre 72,1 mN/m e 27,5 mN/m e representam líquidos de teste usados nas medidas de ângulos de contato foram escolhidos devido a seus valores de tensão superficial, que variam. A Tabela 4 traz tais valores.

Tabela 4. Valores de tensão superficial dos líquidos de teste[36, 104]

Líquido	Tensão superficial (mN/m)
Água	72,1
Glicerol	63,6
Etileno Glicol	48,4
Óleo de Canola	35,7
Hexadecano	27,5

Esses líquidos foram escolhidos por terem seus valores de tensão superficial variando de forma bem distribuída, além de serem bastante utilizados na literatura específica relacionada a superfícies superrepelentes. Como veremos a seguir, nem todas as amostras tiveram seus valores de histerese determinados para todos os líquidos testados. Isso aconteceu por seus valores serem altos demais para serem medidos pelo goniômetro utilizado, que só permite a inclinação da amostra até um ângulo de cerca de aproximadamente 45°. Nos casos em que a gota ficou aderida à amostra até o limite do equipamento, não se pôde determinar o valor de histerese. A falta desses dados não deve ser interpretada como, por exemplo, a adesão observada em superfícies do tipo pétala de rosa, que podem ser inclinadas indeterminadamente sem que a gota role da superfície. Em muitos casos a gota rolou das amostras quando inclinada manualmente a ângulos superiores ao limite do goniômetro.

Os resultados de ângulos de contato para as amostras Cu+Ag+TMPSi, Cu+Ag+PTFE, Cu+Ag+TMPSi+PTFE e Cu+Ag+PFDTES são apresentados na Tabela 5, Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8 respectivamente.

Tabela 5. Ângulos de contato das amostras Cu+Ag+TMPSi.

Líquido de Teste	Ângulo de Contato Estático (°)	Histerese do Ângulo de Contato (°)
Água	165,7 ± 0,9	5,8 ± 0,3
Glicerol	161,1 ± 1,1	11,4 ± 0,7
Etileno Glicol	147,2 ± 0,4	-
Óleo de Canola	~0	-
Hexadecano	~0	-

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.

Tabela 6. Ângulos de contato das amostras Cu+Ag+PTFE.

Líquido de Teste	Ângulo de Contato Estático (°)	Histerese do Ângulo de Contato (°)
Água	164,6 ± 0,4	2,0 ± 0,9
Glicerol	163,4 ± 0,5	4,2 ± 0,7
Etileno Glicol	160,9 ± 1,2	7,6 ± 0,2
Óleo de Canola	71,4 ± 0,8	-
Hexadecano	5,3 ± 0,2	-

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.

Tabela 7. Ângulos de contato das amostras Cu+Ag+TMPSi+PTFE.

Líquido de Teste	Ângulo de Contato Estático (°)	Histerese do Ângulo de Contato (°)
Água	165,2 ± 0,5	0,9 ± 0,4
Glicerol	164,7 ± 0,6	1,9 ± 0,6
Etileno Glicol	159,4 ± 0,9	7,2 ± 0,4
Óleo de Canola	74,4 ± 0,3	-

Hexadecano	$35,6 \pm 0,5$	-
------------	----------------	---

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.

Tabela 8. Ângulos de contato das amostras Cu+Ag+PFDTES.

Líquido de Teste	Ângulo de Contato Estático (°)	Histerese do Ângulo de Contato (°)
Água	$169,8 \pm 2,0$	$0,7 \pm 1,1$
Glicerol	$167,7 \pm 4,3$	$1,5 \pm 1,0$
Etileno Glicol	$161,0 \pm 3,2$	$9,6 \pm 0,9$
Óleo de Canola	$157,5 \pm 2,7$	-
Hexadecano	$152,6 \pm 4,1$	-

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.

Uma das imagens típicas obtidas nas medidas de ângulo de contato pode ser vista na Figura 24, na qual uma gota de água foi depositada sobre a superfície da amostra de Cu+Ag+TMPSi+PTFE.



Figura 24. Gota de água depositada sobre a superfície da amostra de Cu+Ag+TMPSi+PTFE. Ângulo de contato estático desta gota:  $166,3^\circ \pm 0,3^\circ$ ; ângulo de contato dinâmico:  $0,9^\circ \pm 0,3^\circ$ .

Em todos os casos, as amostras se enquadraram nos parâmetros de superhidrofobicidade, tendo seus ângulos de contato estáticos com água pelo menos  $14^\circ$  acima do parâmetro estático ( $150^\circ$ ) e seus ângulos de contato dinâmicos não ultrapassando  $6^\circ$  em nenhum caso, o que é de absoluta importância quando se tratam de

superfícies auto-limpantes, já que a baixa histerese é que permite que água role da superfície e leve as partículas de sujeira com ela. Para os líquidos de maior tensão superficial, a água, o glicerol e o etileno glicol, os diferentes recobrimentos não resultaram em grandes diferenças nos ângulos de contato estáticos, isso ocorre por que estes valores estão muito próximos do limite teórico de  $180^\circ$  (a gota é uma esfera perfeita e a superfície apenas tangencia a gota) que se somado ao efeito da força gravitacional de deformação da gota, torna esse valor impossível de ser atingido na prática com os tamanhos de gota utilizados no presente trabalho. Mesmo assim, há um aumento considerável no valor de ângulo de contato de etileno glicol das amostras contendo PTFE ou PFDTES em relação às amostras Cu+Ag+TMPSi. Isso, somado ao fato de o óleo de canola e hexadecano molharem totalmente as superfícies das amostras de Cu+Ag+TMPSi, demonstra a limitação do recobrimento de TMPSi para repelência de líquidos de baixa energia superficial comparado aos recobrimentos fluorados. Podemos fazer esse tipo de observação porque as morfologias das amostras são muito semelhantes, todas baseadas na formação de dendrímeros de prata sobre o substrato de cobre. Caso as amostras possuíssem morfologias relativamente diferentes, o efeito da rugosidade sobre a repelência seria muito grande e poderia influenciar fortemente os ângulos de contato para mais ou para menos. Considerando-se apenas os ângulos de contato estáticos do óleo de canola e o hexadecano, a repelência das amostras cresce conforme:  $\text{Cu+Ag+TMPSi} < \text{Cu+Ag+PTFE} < \text{Cu+Ag+TMPSi+PTFE} < \text{Cu+Ag+PFDTES}$ .

De forma geral, as amostras Cu+Ag+TMPSi+PTFE produziram valores de ângulos de contato dinâmicos menores e valores de ângulo de contato estáticos maiores do que os das amostras de Cu+Ag+TMPSi e Cu+Ag+PTFE, mas principalmente para óleo de canola e hexadecano. Esses resultados indicam que a sobreposição de recobrimentos foi eficiente. Tais resultados poderiam ter sido diferentes, e terem sido observados ângulos de contato semelhantes para as amostras com as últimas camadas contendo PTFE e mesma morfologia, mas não é o que ocorre. Apesar de estar oculto sobre a camada de PTFE, o TMPSi produz um efeito de aumento de repelência, observado principalmente no caso do hexadecano que aumenta de  $5,3 \pm 0,2$  para  $35,6 \pm 0,5$ .

A amostra que mais se destacou por seus resultados foi a amostra Cu+Ag+PFDTES. Todos os seus ângulos de contato estáticos foram maiores do que os das outras amostras, principalmente os ângulos de contato com óleo de canola e hexadecano, que

foram extremamente superiores aos resultados de todas as outras amostras. Os ângulos de contato dos líquidos de alta tensão superficial foram superiores, mas como mencionado anteriormente, estão muito próximos do limite teórico em quase todas as amostras, portanto não se pode esperar um aumento nas mesmas proporções que o observado nos líquidos de baixa tensão superficial. Isso indica que o recobrimento de PFDTES produz uma energia livre de superfície mais baixa do que os outros. Isso pode ser atribuído a sua estrutura molecular, que possui uma calda perfluorada de 8 carbonos, ou, a eficiência da funcionalização da superfície, que é feita através de reações de desidratação via úmida, produzindo ligações do tipo Si-O-M (seção 2.10.) enquanto que os recobrimentos de PTFE são feitos por *PVD*. Caso a diferença nos resultados seja proveniente do método de funcionalização da superfície, podemos ainda especular que durante a deposição do PTFE, seus fragmentos se depositem nas estruturas superficiais mais proeminentes, formando uma camada efetiva nessas estruturas antes de chegar às reentrâncias mais profundas da amostra, deixando essas últimas sem um recobrimento apropriado.

Na Tabela 9, vemos os resultados de ângulo de contato para as amostras Cu+PFDTES. Aqui as amostras tiveram suas morfologias modificadas por *etching* químico, o ataque corrosivo do ácido clorídrico à superfície do cobre, portanto, as comparações entre ângulo de contato devem ser feitas considerando também as diferentes rugosidades.

Tabela 9. Ângulos de contato das amostras Cu+PFDTES.

Líquido de Teste	Ângulo de Contato Estático (°)	Histerese do Ângulo de Contato (°)
Água	165,8 ± 2,6	4,8 ± 1,7
Glicerol	165,8 ± 2,7	6,5 ± 1,3
Etileno Glicol	144,8 ± 3,3	-
Óleo de Canola	124,3 ± 2,5	-
Hexadecano	110,4 ± 2,5	-

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.

A partir dos resultados vistos na Tabela 9 podemos dizer que a amostra Cu+PFDTES também se enquadra nos critérios de superhidrofobicidade. Seus

resultados de ângulos de contato estáticos tem um comportamento um pouco diferenciado das tendências que vemos nas outras amostras. Os ângulos de contato com óleo de canola e hexadecano são muito superiores aos observados nas amostras com recobrimentos de TMPSi e/ou PTFE, mas os resultados para os outros líquidos não se destacam como esses. Na verdade, os ângulos de contato com água e glicerol das amostras Cu+PFDTES são muito próximos aos das amostras com recobrimentos de TMPSi e/ou PTFE e os resultados para etileno glicol são, inclusive, menores do que os observados nas amostras Cu+PFDTES. Essas observações podem ser melhor visualizadas na Figura 25, que mostra a relação entre ângulo de contato estático e tensão superficial dos líquidos testados para as diferentes amostras.

Como visto na seção 2.1. apenas amostras repelentes (ou seja, que produzem ângulos de contato acima de  $90^\circ$  com rugosidade nula) podem ter seus ângulos de contato aumentados pelo aumento na rugosidade, já amostras não repelentes tem seus ângulos de contato diminuídos pelo aumento na rugosidade. Dessa maneira, temos que assumir que a funcionalização da superfície das amostras Cu+PFDTES ocorreu devidamente, caso contrário seria impossível um ângulo de contato de  $110,4^\circ \pm 2,5$  com hexadecano. Se a funcionalização não tivesse ocorrido ou tivesse ocorrido em pequena quantidade, a energia livre de superfície seria alta demais para repelir um líquido de tensão superficial igual a  $27,5 \text{ mN/m}$ , como no caso das amostras Cu+Ag+TMPSi, que possuem morfologia adequada para a repelência, mas sua energia livre de superfície não é baixa o suficiente para repelir hexadecano e óleo de canola.

Tratando, agora, dos valores de histerese das amostras, observamos que todas as amostras contendo dendrímeros de prata parecem seguir a mesma tendência que os ângulos de contato estáticos (a tendência de maiores ângulos de contato estáticos produzirem menores histereses), com exceção da histerese da amostra Cu+Ag+PFDTES com etileno glicol, Tabela 8. Nesse caso, como o ângulo de contato estático é muito superior aos ângulos das outras amostras, um valor de histerese mais alto que das amostras Cu+Ag+PTFE e Cu+Ag+TMPSi+PTFE faz pouco sentido. Visto que apenas esse valor, a histerese desta amostra com etileno glicol, é visivelmente discrepante, ele é considerado uma anomalia. Já quando comparamos a amostra Cu+PFDTES, podemos ver que os resultados de histerese fogem a tendência vista nos ângulos de contato estáticos. Esses ângulos estão acima dos valores vistos nas amostras Cu+Ag+PTFE, Cu+Ag+TMPSi+PTFE, mas suas histereses são maiores que as dessas amostras. Para a

água, por exemplo, o valor de histerese visto nas amostras Cu+Ag+PTFE e Cu+Ag+TMPSi+PTFE é de  $2,0^\circ \pm 0,9^\circ$  e  $0,9^\circ \pm 0,4^\circ$  respectivamente, e na amostra Cu+PFDTES é de  $4,8^\circ \pm 1,7^\circ$ . Tendo em mente que o recobrimento de PFDTES é capaz de produzir um recobrimento de energia livre de superfície mais baixa do que os recobrimentos de TMPSi e/ou PTFE, temos de associar essa diferença em histerese a morfologia das amostras. Como discutido na seção 5.1.1., a morfologia granular da amostra Cu+PFDTES parece ser um pouco menos favorável a superrepelência do que as amostras contendo dendrímeros de prata, por possuir áreas lisas sobre os grânulos e rugosidade nanométrica menos complexa. Essas áreas lisas sobre os grânulos de cobre, sem nanoestrutura, devem ser responsáveis por esse aumento em histerese. Além disso, considerando que a amostra Cu+Ag+PFDTES teve ângulos de contatos estáticos para líquidos de baixa tensão superficial superiores à amostra Cu+PFDTES, que contém o mesmo recobrimento de baixa energia livre, é mais um forte indício de que devemos relacionar essa diferença à morfologia superficial da amostra. Dessa forma, confirmamos que as estruturas hierárquicas de sobreposição nano/micrométrica são mais eficientes que uma micro estrutura não recoberta por nanoestrutura, assim como previsto pela literatura.

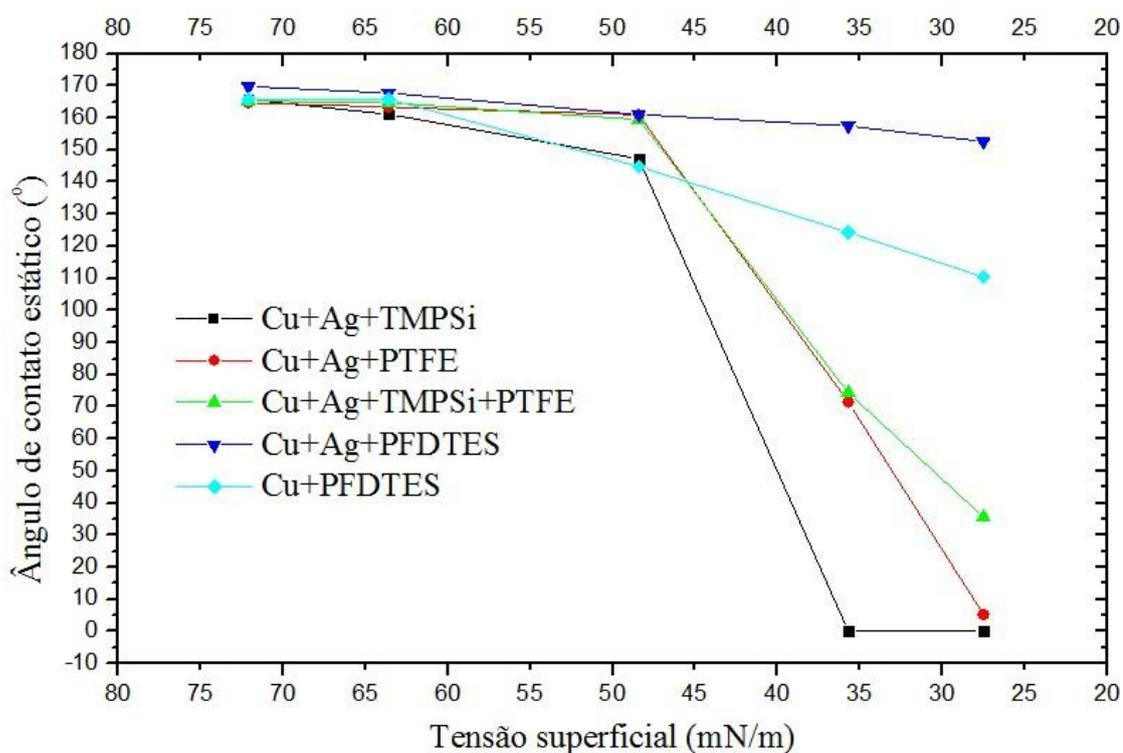


Figura 25. Relação entre ângulo de contato estático e tensão superficial dos líquidos de testados para as amostras de cobre.

De acordo com os resultados de ângulos de contato estáticos e dinâmicos, todas as amostras produzidas a partir do cobre são superhidrofóbicas. Quanto a superoleofobicidade, é necessário certa cautela para classificar essas amostras já que a definição de superoleofobicidade é abrangente. Existem incontáveis líquidos de tensão superficial menor que a da água, alguns de baixa tensão superficial, e outros nem tanto, como o glicerol. A definição de superoleofobicidade atualmente usada no meio científico não especifica um valor de tensão superficial a ser considerado “baixo”. Neste trabalho optamos, arbitrariamente, por considerar o etileno glicol um líquido de baixa energia livre de superfície, portanto as amostras Cu+Ag+PTFE, Cu+Ag+TMPSi+PTFE e Cu+Ag+PFDTES são consideradas superoleofóbicas, frente ao etileno glicol e líquidos de maior tensão superficial que ele. Podemos, ainda, classificar a amostra Cu+Ag+PFDTES como superoleofóbica de alta adesão frente a todos os líquidos testados, já que ela apresenta ângulos de contato estáticos superiores a 150° com qualquer um dos líquidos, apesar de uma histerese superior a 10°.

## 5.2. SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO

### 5.2.1. Análises de MEV

As micrografias feitas das amostras de Al+PFOTES24hX, Al+PFDTES24hX, Al+PFDTES1h e Al+PFDTES2min são apresentadas nas Figuras 26, 27, 28 e 29, respectivamente.

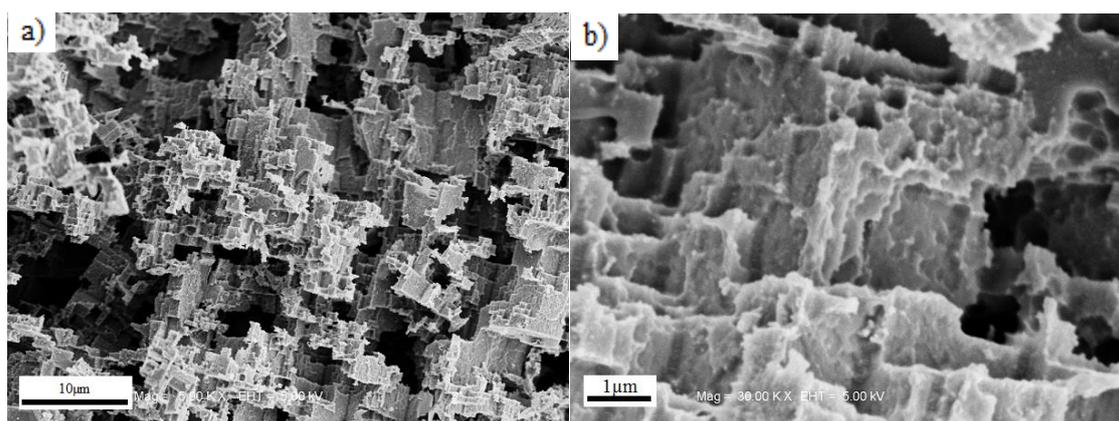


Figura 26. Micrografias das amostras de Al+PFOTES24hX.

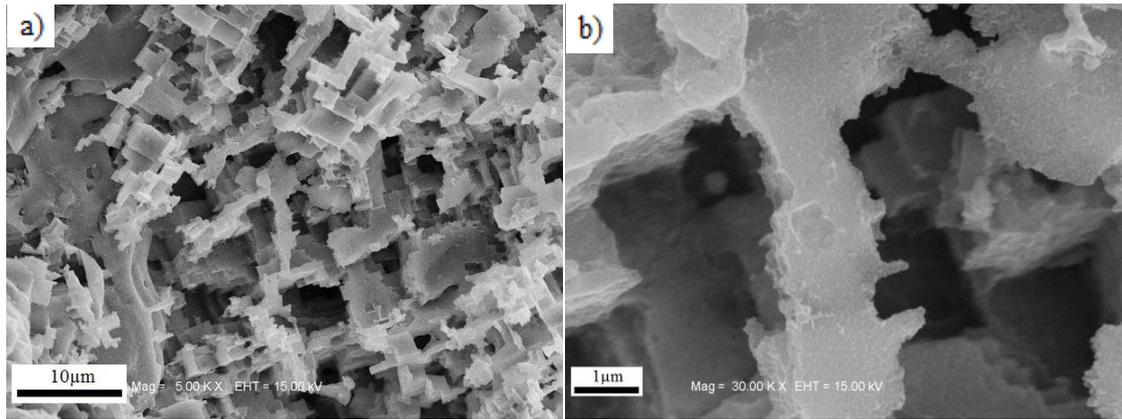


Figura 27. Micrografias das amostras Al+PFDTES24hX.

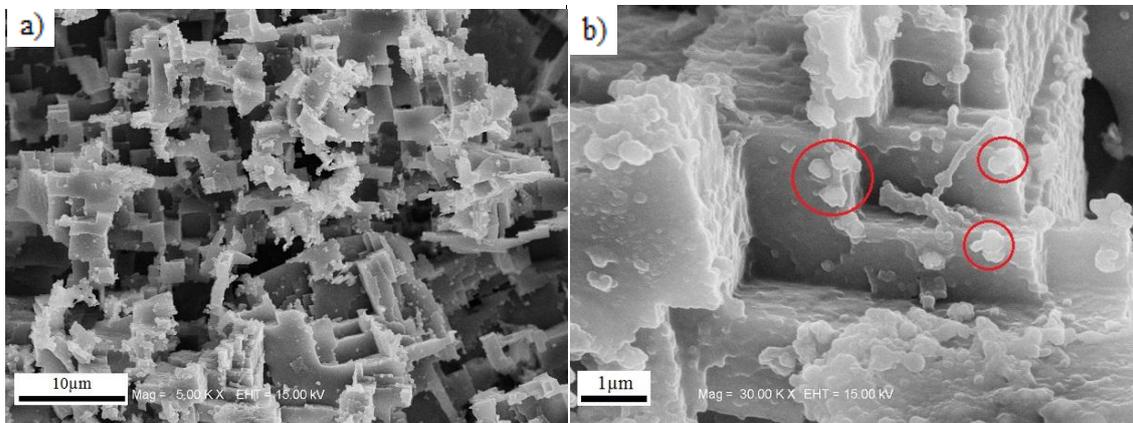


Figura 28. Micrografias das amostras Al+PFDTES1h.

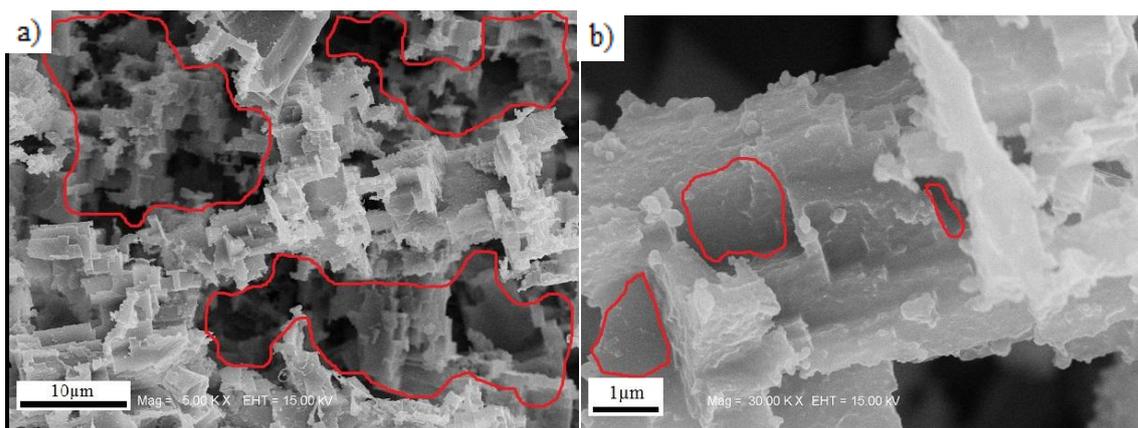


Figura 29. Micrografias das amostras Al+PFDTES2min.

As imagens mostram que a morfologia das superfícies é praticamente a mesma. Essa semelhança ocorreu porque todos os substratos de alumínio tiveram a morfologia

modificada pelo mesmo procedimento de *etching* em ácido clorídrico, nas mesmas condições e pelo mesmo tempo de reação. Todas as amostras possuem a superfície rugosa em escala micrométrica com alguns detalhes em escala nanométrica. Podemos ver também que o *etching* neste caso foi do tipo anisotrópico, permitindo a visualização parcial da estrutura cristalina cúbica do alumínio. Aqui também vemos, assim como no nas amostras Cu+PFOTES, superfícies lisas sobre a microestrutura. Além disso, vemos uma grande quantidade de reentrâncias de tamanhos muito variados, algumas delas de largura maior que 10  $\mu\text{m}$ , outras menores, com cerca de 1  $\mu\text{m}$ . Essas reentrâncias foram ressaltadas em vermelho nas Figuras 29 a) e b).

O que se pode perceber em termos de diferenciação entre as amostras é que a amostra Al+PFOTES24hX parece ter rugosidade em escala nanométrica um pouco mais complexa que as outras. Essa diferença não deve ser explicada pelo recobrimento de PFOTES, que é incapaz de modificar a morfologia da superfície nesse sentido, apenas o ataque corrosivo do ácido pode modificar a estrutura metálica dessa forma. Apesar de as condições de *etching* terem sido as mesmas, alguma pequena variação de concentração ou temperatura deve ter ocasionado essa diferença. Outra diferença observada é a formação de algumas partículas granulares nas amostras Al+PFOTES1h e Al+PFOTES2min que não são vistas nas amostras Al+PFOTES24hX e Al+PFOTES24hX. Algumas dessas formações foram marcadas na figura 28 b). A formação dessas partículas ocorre nas amostras preparadas em solução de etanol, na qual se adicionou uma pequena concentração de ácido clorídrico para que as reações de hidrólise sofressem catálise ácida. Por isso podemos relacionar essas partículas com a diferente metodologia. Como se espera que a presença do ácido acelere as reações de hidrólise tanto entre hidroxilas dos silanos quanto entre hidroxilas dos silanos com hidroxilas da superfície do metal, pode-se sugerir que esses grãos sejam compostos de PFOTES, que se ligou em grande quantidade à superfície ou produziu aglomerados de PFOTES antes que esses se ligassem a superfície, ou após essa ligação. Outra possível explicação para a formação desses grãos é que durante a funcionalização, a presença do ácido clorídrico na solução (mesmo que em baixa concentração) possa continuar o processo de *etching* de maneira não homogênea. Áreas da amostra já funcionalizadas pelo PFOTES não seriam atacadas pelo ácido, enquanto que as áreas não funcionalizadas seriam menos resistentes ao ataque. A quantidade dos grãos parece aumentar com o tempo, já que na amostra que ficou uma hora em solução eles aparecem

em maior número do que na amostra que ficou dois minutos em solução. Deve-se notar também que nas amostras feitas em solução de xileno, o silano se liga ao metal por um mecanismo diferente que nas amostras contendo ácido clorídrico em solução de etanol. Nas soluções de xileno o PFDTES e o PFOTES não sofrem hidrólise já que não há a presença de água no meio. A ligação dos silanos deve ser feita por um mecanismo semelhante ao de desidratação, mas liberando etanol durante a reação com a superfície ao invés de água. Essa reação deve ser muito mais lenta que no caso das soluções de etanol e ácido clorídrico devido ao impedimento estérico do silício, polaridade do meio, e ausência do catalisador.

### 5.2.2. Análises de XPS

A amostra Al+PFOTES24hX foi analisada por XPS para a determinação da composição química de sua superfície. Não foram feitas análises de todas as amostras devido à semelhança de estrutura entre o PFOTES e o PFDTES. O espectro *survey* da amostra com os picos devidamente identificados é visto na Figura 30 e as porcentagens atômicas calculadas a partir do espectro são apresentadas na Tabela 10.

As concentrações atômicas de carbono, oxigênio, flúor e silício na superfície da amostra comprovam a funcionalização com o PFOTES, apesar de não ser observada a relação atômica entre, por exemplo, flúor e silício como se esperaria já que em cada molécula de PFOTES existe um átomo de silício e 13 átomos de flúor. Já a relação entre oxigênio e flúor fica um pouco mais próxima da esperada, 2,95 quando deveria ser 4,3, mas se deve considerar a oxidação natural do alumínio ao ar, que aumenta a quantidade de átomos de oxigênio na superfície da amostra. A concentração de alumínio é de 11,0%, evidentemente produzida pelo substrato de alumínio abaixo do recobrimento.

Os 31,4% de cloro na superfície da amostra são atribuídos ao *etching* de ácido clorídrico que, apesar da lavagem da amostra, persiste na superfície. O que é compreensível, dado a grande complexidade das estruturas reentrantes da superfície, que podem ter influenciado na efetividade da lavagem. A concentração de carbono também é maior do que se esperaria, podendo ter sido aumentada por contaminações orgânicas.

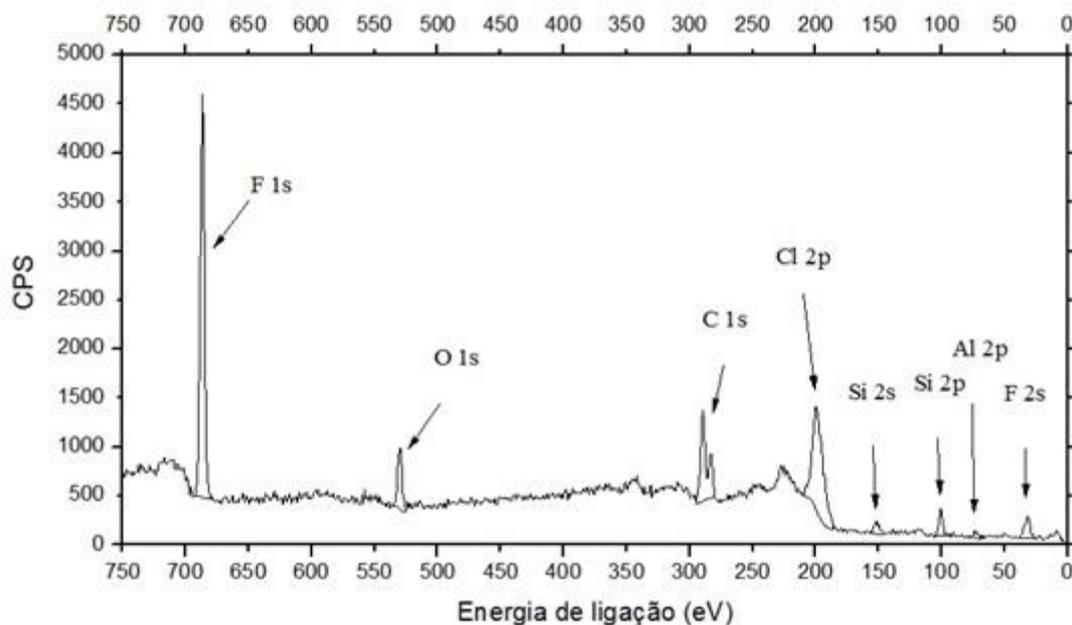


Figura 30. Espectros XPS *survey* da amostra Al+PFOTES24hX.

Tabela 10. Porcentagens Atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras.

Amostra	Porcentagem Atômica					
	C	O	Al	F	Si	Cl
Al+PFOTES24hX	35,5	4,2	11,3	12,4	5,1	31,4

O espectro deconvoluído do carbono 1s é visto na Figura 31. De acordo com referências[63, 105-109], os picos foram identificados. Os sinais de  $\underline{\text{CF}}_3\text{-CF}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{C-O}$  e  $\text{C-C/C-H}$  foram encontrados em energias de ligação de 293,4; 291,5; 288,5 286,5 e 285,0 eV respectivamente. O grande volume de ligações tipo C-F e C-O confirma mais uma vez a efetividade do recobrimento de PFOTES. Já o ambiente químico  $\text{C=O}$  não é condizente com a estrutura do PFOTES, por que os oxigênios da molécula estão ligados ao silício e não podem ser rearranjados para a formação de carbonila sem que sejam eliminados na forma de etanol. Assim como foi observado nas amostras de cobre, esse sinal é relacionado a contaminações na amostra.

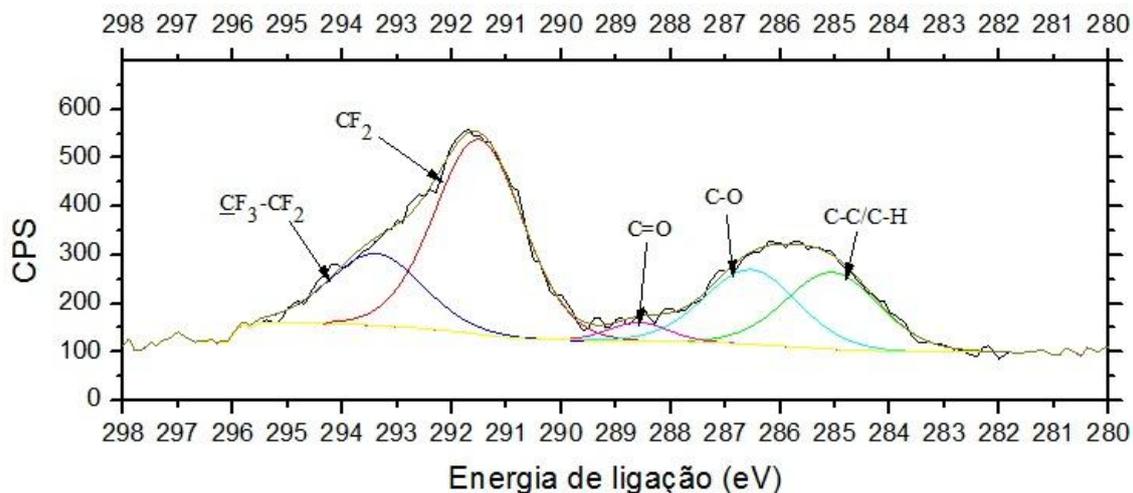


Figura 31. Espectros XPS do C 1s da amostras Al+PFOTES24hX.

### 5.2.3. Análises de Ângulos de Contato e Histerese

A seguir, nas Tabelas 11, 12, 13 e 14, estão os resultados de ângulo de contato estático e histerese das amostras Al+PFOTES24hX, Al+PFDTES24hX, Al+PFDTES1h e Al+PFDTES2min, respectivamente.

Novamente todas as amostras atingiram a superhidrofobicidade. Primeiramente, comparando os diferentes recobrimentos (Al+PFOTES24hX e PFDTES24hX), vemos que os resultados apresentam uma pequena diferença entre os recobrimentos. A amostra recoberta com PFOTES possui os ângulos de contato estáticos com água, glicerol e etileno glicol superiores aos da amostra com recobrimentos de PFDTES, enquanto que os valores para os líquidos de mais baixa tensão superficial são mais baixos. A Figura 32 facilita a comparação dos ângulos de contato, relacionando os ângulos de contato produzidos com as tensões superficiais dos líquidos usados. A diferença entre essas duas amostras é, como observado nas análises por MEV, uma estrutura nanométrica um pouco mais complexa no caso da amostra Al+PFOTES24hX, e um recobrimento com uma cauda perfluorada com dois carbonos a menos que na amostra Al+PFDTES24hX. Dessa forma, a explicação mais evidente para essas diferenças de ângulos de contato é que para líquidos de mais alta tensão superficial (água, glicerol e etileno glicol) a maior rugosidade nanométrica da amostra Al+PFOTES24hX tem um peso maior sobre os ângulos de contato, enquanto que para os líquidos de menor tensão superficial (óleo de canola e hexadecano) o maior número de carbonos perfluorados no recobrimento de baixa energia livre de superfície tem uma influência maior sobre a repelência.

Tabela 11: Ângulos de contato das amostras de Al+PFOTES24hX.

Líquido de Teste	Ângulo de Contato Estático (°)	Ângulo de Contato Dinâmico (°)
Água	161,4 ± 0,9	9,5 ± 1,1
Glicerol	160,2 ± 1,2	4,2 ± 1,2
Etileno Glicol	155,1 ± 1,2	10,8 ± 1,8
Óleo de Canola	140,5 ± 0,9	-
Hexadecano	115,3 ± 0,8	-

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.

Tabela 12. Ângulos de contato das amostras Al+PFDTES24h xileno.

Líquido de Teste	Ângulo de Contato Estático (°)	Ângulo de Contato Dinâmico (°)
Água	156,2 <sup>o</sup> ± 1,2	5,7 <sup>o</sup> ± 4,8
Glicerol	154,8 <sup>o</sup> ± 4,3	6,9 <sup>o</sup> ± 2,8
Etileno Glicol	146,8 <sup>o</sup> ± 2,9	-
Óleo de Canola	143,2 <sup>o</sup> ± 1,9	-
Hexadecano	134,5 <sup>o</sup> ± 2,3	-

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.

Tabela 13. Ângulos de contato das amostras Al+PFDTES1h.

Líquido de Teste	Ângulo de Contato Estático (°)	Ângulo de Contato Dinâmico (°)
Água	161,1 ± 1,2	8,2 ± 1,9
Glicerol	159,4 ± 1,8	15,3 ± 2,9
Etileno Glicol	156,2 ± 2,9	21,3 ± 1,1
Óleo de Canola	148,1 ± 6,5	-
Hexadecano	143,9 ± 2,3	-

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.

Tabela 14. Ângulos de contato das amostras Al+PFDTES2min.

Líquido de Teste	Ângulo de Contato Estático (°)	Ângulo de Contato Dinâmico (°)
Água	162,0 ± 1,6	8,1 ± 2,9
Glicerol	161,1 ± 1,8	9,4 ± 2,0
Etileno Glicol	154,8 ± 3,3	24,9 ± 4,1
Óleo de Canola	154,9 ± 3,9	-
Hexadecano	151,6 ± 2,0	-

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.

Comparando as três amostras com recobrimentos de PFDTES, percebe-se em todos os valores de ângulo de contato estáticos uma maior repelência nas duas amostras preparadas em solução de etanol e ácido clorídrico, demonstrando a superioridade da metodologia utilizando catálise ácida. Os ângulos de contato das amostras Al+PFDTES2min foram, com exceção do etileno glicol, maiores do que os da amostra Al+PFDTES1h. Neste caso, os resultados são consistentes, apontando para a maior repelência da amostra que foi funcionalizada em um tempo de imersão muito menor. As morfologias dessas amostras diferem apenas pela quantidade de grânulos vistos na superfície, que é maior na amostra funcionalizada por 1h. Não foi identificada uma razão para a amostra com menor tempo de funcionalização e aparentemente um recobrimento menos espesso ter ângulos de contato maiores que da amostra com maior tempo de funcionalização.

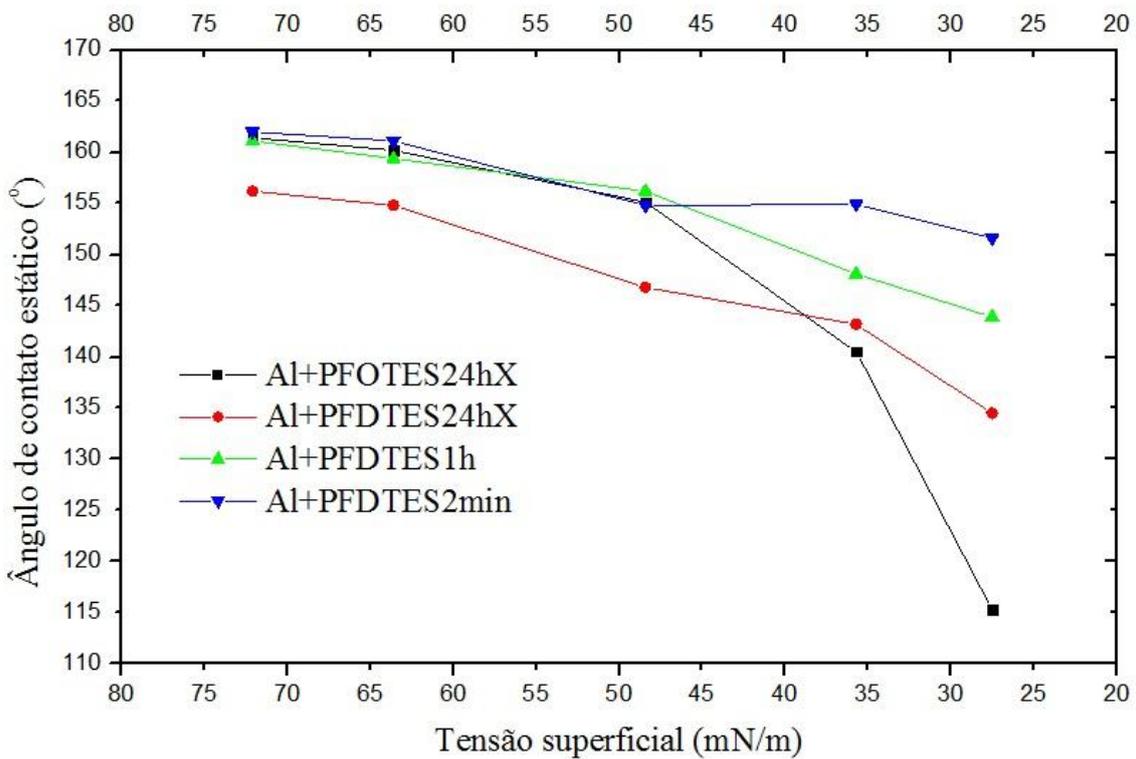


Figura 32. Relação entre ângulo de contato estático e tensão superficial dos líquidos testados para as amostras de alumínio.

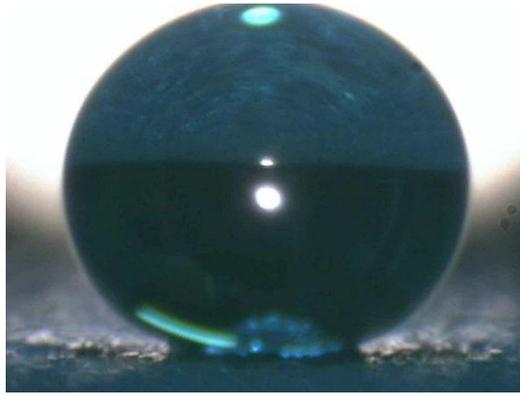


Figura 33. Gota de etileno glicol depositada sobre a superfície da amostra de Al+PFDTES1h. Ângulo de contato estático:  $158,2^{\circ} \pm 0,9^{\circ}$ .

Um exemplo das imagens utilizadas para as medidas de ângulo de contato da amostra Al+PFDTES1h é apresentada na Figura 33, onde se pode ver uma gota de etileno glicol depositada sobre a amostra.

A histerese das amostras parece não apresentar nenhuma tendência visível, variando bastante entre cada uma delas. Mas, quando comparadas com as amostras de cobre, vemos que as amostras de alumínio, de forma geral, têm histereses superiores (principalmente para a água) apesar de seus ângulos de contato para líquidos de baixa tensão superficial serem maiores do que os das amostras de cobre. Nesse caso, o grande volume das reentrâncias nas amostras de alumínio pode estar produzindo um estado de molhabilidade do tipo Cassie-impregnado (seção 2.7.), no qual a histerese é aumentada devido à penetração parcial do líquido nas microestruturas (Figura 5), como observado nas pétalas de rosa.

### **5.3. TESTE DE REGENERAÇÃO DA AMOSTRA Cu+Ag+TMPSi**

As amostras de Cu+Ag+TMPSi utilizadas no teste de regeneração são mostradas com gotas de água em sua superfície na Figura 34, antes de serem danificadas.



Figura 34. Gotas de água sobre as amostras de Cu+Ag+TMPSi antes do teste de regeneração.

Após a danificação com objeto metálico em duas regiões da amostra, uma delas totalmente danificada e outra parcialmente danificada, Figura 35, os ângulos de contato e histerese foram medidos em cada região, inclusive a que não sofreu qualquer dano. Os resultados estão apresentados na Tabela 15 e as fotografias das amostras danificadas na Figura 35.

Tabela 15. Ângulos de contato com água da amostra regenerada após a danificação, antes da regeneração.

Região	Ângulo de Contato Estático (°)	Histerese (°)
Mantida intacta	163,2 ± 2,4	6,1 ± 1,2
Parcialmente removido	106,7 ± 1,7	-
Totalmente removido	41,0 ± 1,4	-

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.



Figura 35. Amostras de Cu+Ag+TMPSi danificadas. À esquerda das amostras o recobrimento foi parcialmente removido, à direita totalmente removido e no meio mantido intacto.

Após a regeneração, por uma simples repetição no procedimento de preparo das amostras (seção 4.2.1.1) elas recuperaram totalmente suas características superhidrofóbicas com apenas pequenas oscilações nos seus ângulos de contato e histerese, como é visto na Tabela 16 e Figura 36. Por isso, o teste de regeneração foi considerado muito bem sucedido, já que não houve perda das características em nenhuma das regiões, inclusive a que foi mantida intacta e recebeu um segundo tratamento.



Figura 36. Gotas de água sobre as amostras após a regeneração.

Tabela 16. Ângulos de contato da amostra regenerada depois da regeneração.

Região	Ângulo de Contato Dinâmico	
	Ângulo de Contato Estático (°)	(°)
Mantida intacta	$163,5^{\circ} \pm 1,7$	$5,7^{\circ} \pm 1,9$
Parcialmente removido	$162,3^{\circ} \pm 2,1$	$7,2^{\circ} \pm 1,3$
Totalmente removido	$163,5^{\circ} \pm 1,5$	$6,4^{\circ} \pm 0,9$

Nos campos preenchidos com “-” a gota não rolou da superfície.

## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta metodologias simples e baratas para a produção de superfícies superhidrofóbicas e superoleofóbicas, com diferentes graus de repelência a líquidos de baixa tensão superficial, em superfícies de cobre e alumínio. A superfície do alumínio teve sua rugosidade superficial aumentada por *etching* químico em solução de ácido clorídrico, assim como a do cobre. Também se utilizou uma deposição de dendrímeros de prata por uma reação espontânea, na superfície do cobre, para modificar a rugosidade do mesmo. Foram usados quatro compostos de baixa energia livre de superfície, ou combinações desses, para funcionalizar a superfície das amostras, possibilitando a superrepelência.

Através da comparação entre os resultados de ângulos de contato com diversos líquidos e dos resultados de análises de XPS, MEV e EDS, se relacionou o grau de repelência das amostras com as diferenças em suas morfologias e composições químicas de superfície. Foi confirmada a importância do flúor na superrepelência de líquidos de baixa tensão superficial, assim como a importância da rugosidade nano e micrométrica combinadas. Observou-se que a técnica de deposição de PTFE (*physical vapor deposition*) pode acarretar problemas no recobrimento das amostras, quando comparada às técnicas de funcionalização por imersão utilizadas. Mesmo se tratando de um polímero perfluorado (PTFE), o recobrimento por essa metodologia não permitiu altos ângulos de contato com líquidos de baixa tensão superficial.

De acordo com os resultados do teste de regeneração, a superfície de Cu+Ag+TMPSi pode ser completamente regenerada através de uma metodologia muito simples, após ser total ou parcialmente danificada. Esse resultado serve como indício de que outras superfícies semelhantes possam, também, ser facilmente recuperadas, o que aumenta muito a viabilidade do uso dessas superfícies em aplicações industriais.

As metodologias desenvolvidas nesse trabalho acrescentam valor a dois metais já muito utilizados em diversas áreas da indústria e pesquisa por proporcionar novos meios para modificar os metais e suas propriedades, ampliando suas possíveis aplicações como, por exemplo, em situações onde seja necessária a diminuição do contato ou atrito de líquidos com esses materiais. Além disso, a partir da discussão dos dados obtidos, esse trabalho também ajuda a melhor compreendermos como as

morfologias nano/micrométricas e recobrimentos influenciam a molhabilidade das superfícies contra líquidos de diferentes tensões superficiais.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Genzer, J. and K. Efimenko, *Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review*. *Biofouling*, 2006. **22**(5): p. 339-360.
2. Feil, A.F., et al., *Micro and Nano-Texturization of Intermetallic Oxide Alloys by a Single Anodization Step: Preparation of Artificial Self-Cleaning Surfaces*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011. **3**(10): p. 3981-3987.
3. Chen, Y., et al., *Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging*. *Applied Physics Letters*, 2012. **101**(3): p. -.
4. Kako, T., et al., *Adhesion and sliding of wet snow on a super-hydrophobic surface with hydrophilic channels*. *Journal of Materials Science*, 2004. **39**(2): p. 547-555.
5. Leng, B., et al., *Superoleophobic Cotton Textiles*. *Langmuir*, 2009. **25**(4): p. 2456-2460.
6. Lee, C. and C.-J. Kim, *Underwater Restoration and Retention of Gases on Superhydrophobic Surfaces for Drag Reduction*. *Physical Review Letters*, 2011. **106**(1): p. 014502.
7. Yao, X., et al., *Superoleophobic Surfaces with Controllable Oil Adhesion and Their Application in Oil Transportation*. *Advanced Functional Materials*, 2011. **21**(22): p. 4270-4276.
8. Xue, Z., et al., *A Novel Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Hydrogel-Coated Mesh for Oil/Water Separation*. *Advanced Materials*, 2011. **23**(37): p. 4270-4273.
9. Weibel, D.E., et al., *Adjustable Hydrophobicity of Al Substrates by Chemical Surface Functionalization of Nano/Microstructures*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(31): p. 13219-13225.
10. Ramanathan, R. and D.E. Weibel, *Novel liquid–solid adhesion superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane*. *Applied Surface Science*, 2012. **258**(20): p. 7950-7955.
11. Nakajima, A., et al., *Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties*. *Langmuir*, 2000. **16**(17): p. 7044-7047.
12. Lai, Y., et al., *Markedly Controllable Adhesion of Superhydrophobic Spongelike Nanostructure TiO<sub>2</sub> Films*. *Langmuir*, 2008. **24**(8): p. 3867-3873.
13. Nosonovsky, M. and B. Bhushan, *Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009. **14**(4): p. 270-280.
14. Jiang, W., *Fluorinated Raspberry-Like Particles for Superamphiphobic Coatings*, in *Department of Chemistry*. 2013, Queen's University: Kingston.
15. Pan, S., et al., *Superomniphobic Surfaces for Effective Chemical Shielding*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **135**(2): p. 578-581.
16. Wong, T.-S., et al., *Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity*. *Nature*, 2011. **477**(7365): p. 5.
17. Kim, P., et al., *Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance*. *ACS Nano*, 2012. **6**(8): p. 6569-6577.
18. Lafuma, A. and D. Quéré, *Slippery pre-suffused surfaces*. *EPL (Europhysics Letters)*, 2011. **96**(5): p. 56001.
19. Yang, J., et al., *Superhydrophilic-superoleophobic coatings*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(7): p. 2834-2837.

20. Kota, A.K., et al., *Hygro-responsive membranes for effective oil/water separation*. Nature, 2012. **3**(1025).
21. Gao, X.J., Lei, *Water-repellent legs of water striders*. Nature, 2004. **432**(7013).
22. Autumn, K.L., Yiching A.; Hsieh, S. Tonia; Zesch, Wolfgang; Chan, Wai Pang; Kenny, Thomas W.; Fearing, Ronald; Full, Robert J., *Adhesive force of a single gecko foot-hair*. Nature, 2000. **405**(6787): p. 681-685.
23. Tuteja, A., et al., *Designing Superoleophobic Surfaces*. Science, 2007. **318**(5856): p. 1618-1622.
24. Zhao, H., K.-Y. Law, and V. Sambhy, *Fabrication, Surface Properties, and Origin of Superoleophobicity for a Model Textured Surface*. Langmuir, 2011. **27**(10): p. 5927-5935.
25. Barthlott, W. and C. Neinhuis, *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*. Planta, 1997. **202**(1): p. 1-8.
26. Tuteja, A., et al., *Robust omniphobic surfaces*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008.
27. Nishimoto, S. and B. Bhushan, *Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity*. RSC Advances, 2013. **3**(3): p. 671-690.
28. Cai, Y., et al., *Filefish-Inspired Surface Design for Anisotropic Underwater Oleophobicity*. Advanced Functional Materials, 2013: p. n/a-n/a.
29. Aulin, C., et al., *Design of Highly Oleophobic Cellulose Surfaces from Structured Silicon Templates*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(11): p. 2443-2452.
30. Nishino, T., et al., *The Lowest Surface Free Energy Based on  $-CF_3$  Alignment*. Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4321-4323.
31. Hare, E.F., E.G. Shafrin, and W.A. Zisman, *Properties of Films of Adsorbed Fluorinated Acids*. The Journal of Physical Chemistry, 1954. **58**(3): p. 236-239.
32. Kota, A.K., et al., *Hierarchically Structured Superoleophobic Surfaces with Ultralow Contact Angle Hysteresis*. Advanced Materials, 2012. **24**(43): p. 5838-5843.
33. Arun, K.K. and T. Anish, *Superoleophobic Surfaces*, in *Advances in Fluorine-Containing Polymers*. 2012, American Chemical Society. p. 171-185.
34. Meng, H., et al., *Facile Means of Preparing Superamphiphobic Surfaces on Common Engineering Metals*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(30): p. 11454-11458.
35. Liu, K., Y. Tian, and L. Jiang, *Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application*. Progress in Materials Science, 2013. **58**(4): p. 503-564.
36. Park, K.C., *Physico-Chemical Hydrodynamics of Droplets on Textured Surfaces with Engineered Micro/Nanostructures*, in *Department of Mechanical Engineering*. 2013, Massachusetts Institute of Technology.
37. Jin, H., *Bio-Inspired Functional Materials*, in *Department of Applied Physics*. 2012, Aalto University School of Science.
38. Wenzel, R.N., *Resistance Of Solid Surfaces To Wetting By Water*. Industrial & Engineering Chemistry, 1936. **28**(8): p. 988-994.
39. Valipour M, N., F.C. Birjandi, and J. Sargolzaei, *Super-non-wettable surfaces: A review*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **448**(0): p. 93-106.
40. Cassie, A.B.D. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1944. **40**(0): p. 546-551.

41. Jung, Y.C., *Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction*, in *Graduate Program in Mechanical Engineering*. 2009, Ohio State University.
42. Marmur, A., *Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?* *Langmuir*, 2003. **19**(20): p. 8343-8348.
43. Liu, Y., et al., *Biomimetic Superhydrophobic Surface of High Adhesion Fabricated with Micronano Binary Structure on Aluminum Alloy*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. **5**(18): p. 8907-8914.
44. Teisala, H., M. Tuominen, and J. Kuusipalo, *Adhesion Mechanism of Water Droplets on Hierarchically Rough Superhydrophobic Rose Petal Surface*. *Journal of Nanomaterials*, 2011. **2011**.
45. Guo, Y., Q. Wang, and T. Wang, *Facile fabrication of superhydrophobic surface with micro/nanoscale binary structures on aluminum substrate*. *Applied Surface Science*, 2011. **257**(13): p. 5831-5836.
46. Cottin-Bizonne, C., C. Barentin, and L. Bocquet, *Scaling laws for slippage on superhydrophobic fractal surfaces*. *Physics of Fluids (1994-present)*, 2012. **24**(1): p. -.
47. Tadros, T., *Interfacial forces in aqueous media*, Carel J. van Oss, Marcel Dekker Inc., New York, 1994, viii + 440 pp., price US\$165.00. ISBN 0 8247 9168 1. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1995. **64**(3): p. 311-311.
48. Yildirim, I., *Surface Free Energy Characterization of Powders*, in *Mining and Minerals Engineering*. 2001, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University: Blacksburg.
49. Bellanger, H., et al., *Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories*. *Chemical Reviews*, 2014. **114**(5): p. 2694-2716.
50. Saraf, R.U., *Superhydrophobic and Superoleophobic Nonwoven Fabrics*. 2012: North Carolina State University.
51. Tan, P., *Multi-Scale Force-Resistant Superhydrophobic Superoleophobic Textile Surfaces*. 2012: North Carolina State University.
52. Xue, Z., M. Liu, and L. Jiang, *Recent developments in polymeric superoleophobic surfaces*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012. **50**(17): p. 1209-1224.
53. Pulker, H.K., H. Schmidt, and A. Aegerter, *Coatings on Glass 1998*. 1999: Elsevier Science.
54. Ebert, D. and B. Bhushan, *Wear-resistant rose petal-effect surfaces with superhydrophobicity and high droplet adhesion using hydrophobic and hydrophilic nanoparticles*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. **384**(1): p. 182-188.
55. Feng, L., et al., *Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force*. *Langmuir*, 2008. **24**(8): p. 4114-4119.
56. Bhushan, B. and E.K. Her, *Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with High and Low Adhesion Inspired from Rose Petal*. *Langmuir*, 2010. **26**(11): p. 8207-8217.
57. Kota, A.K., W. Choi, and A. Tuteja, *Superomniphobic surfaces: Design and durability*. *MRS Bulletin*, 2013. **38**(05): p. 383-390.
58. McCoy, B.K., *Hydrogen Plasma Surface Modification of Polytetrafluoroethylene*, in *Department of Chemical and Materials Engineering*. 2007, San Jose State University.

59. Karnath, M.A., *Frictional Characteristics Of Thin Polytetrafluoroethylene Films Deposited On Glass By Hot Filament Chemical Vapor Deposition Method*, in *Department of Mechanical and Industrial Engineering*. 2008, Northeastern University: Boston.
60. Wanke, C.H., *Tratamento Superficial do Polipropileno Visando Controle da Molhabilidade*, in *Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais*. 2012, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
61. Hanford, W.E. and R.M. Joyce, *Polytetrafluoroethylene*. *Journal of the American Chemical Society*, 1946. **68**(10): p. 2082-2085.
62. Valipour Motlagh, N., J. Sargolzaei, and N. Shahtahmassebi, *Super-liquid-repellent coating on the carbon steel surface*. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **235**(0): p. 241-249.
63. Nakasa, K., R. Wang, and A. Yamamoto, *Superhydrophobicity produced by vapor deposition of a hydrophobic layer onto fine protrusions formed by sputter-etching of steels*. *Surface and Coatings Technology*, 2012. **210**(0): p. 113-121.
64. Cunha, A.G., et al., *Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic-inorganic hybrid materials*. *Carbohydrate Polymers*, 2010. **80**(4): p. 1048-1056.
65. Gorelikov, I., et al., *Silica-Coated Quantum Dots for Optical Evaluation of Perfluorocarbon Droplet Interactions with Cells*. *Langmuir*, 2011. **27**(24): p. 15024-15033.
66. SigmaAldrich. 6/2014.
67. Quinton, J.S. and P.C. Dastoor, *Characterizing the bonding mechanisms at silane-metal interfaces: A model system*. *Journal of Materials Science Letters*, 1999. **18**(22): p. 1833-1835.
68. Quinton, J.S. and P.C. Dastoor, *The effect of experimental conditions on the oscillatory adsorption of propyltrimethoxysilane on aluminium oxide surfaces*. *Applied Surface Science*, 1999. **152**(3-4): p. 131-137.
69. Quinton, J.S. and P.C. Dastoor, *Modelling the observed oscillations in the adsorption kinetics of propyltrimethoxysilane on iron and aluminium oxide surfaces*. *Surface and Interface Analysis*, 2000. **30**(1): p. 25-28.
70. Quinton, J., P. Dastoor, and W. Allison, *PTMS on iron and aluminium oxide surfaces: a study of damped adsorption kinetics*. *Surface Science*, 1998. **402-404**(0): p. 66-70.
71. Li, Y.-S., et al., *Spectroscopic Studies of Trimethoxypropylsilane and bis(trimethoxysilyl)ethane Sol-Gel Coatings on Aluminum and Copper*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006. **65**(3-4): p. 779-786.
72. Carriconde, L.d.L., *Estudo Prévio da Viabilidade de Extração de Cobre a Partir de Minérios Oxidados por Lixiviação Ácida*, in *Departamento de Engenharia Química*. 2011, UFRGS: Porto Alegre.
73. Leprevost, A., *Minerais para a industria*. 1978: Universidade Federal do Parana.
74. Lu, L., *EXPERIMENTAL STUDY OF REVERSE CREVICE CORROSION OF COPPER*, in *Department of Chemical Engineering*. 2005, University of Saskatchewan: Saskatoon.
75. Feng, X., et al., *Preparation of superhydrophobic silver nano coatings with feather-like structures by electroless galvanic deposition*. *Chinese Science Bulletin*, 2013. **58**(16): p. 1887-1891.

76. Zhang, X., et al., *Controllable synthesis of silver nanodendrites on copper rod and its application to hydrogen peroxide and glucose detection*. CrystEngComm, 2013. **15**(6): p. 1173-1178.
77. Sheasby, P.G. and R. Pinner, *The surface treatment of aluminium and its alloys*. 6 ed. Vol. 1. 2001: Finishing Publications Ltd.
78. World-Aluminium. *PRIMARY ALUMINIUM PRODUCTION*. 6/2014.
79. Sverdlin, A., *Handbook of aluminium: Alloy Production and Materials Manufacturing* ed. D.S.M. George E. Totten. Vol. 1. 2003.
80. Usui, H. *Formation of polymer thin films and interface control by physical vapor deposition*. 2009.
81. Williams, R., *Modern GaAs processing methods*. 1990: Artech House.
82. HAYS, D.C., *Selective Etching of Compound semiconductors*. 1999, University of Florida.
83. Hou, X., et al., *Fabrication of ZnO submicrorod films with water repellency by surface etching and hydrophobic modification*. Thin Solid Films, 2011. **519**(22): p. 7813-7816.
84. Kim, K.S., J.A. Hurtado, and H. Tan, *Evolution of a Surface-Roughness Spectrum Caused by Stress in Nanometer-Scale Chemical Etching*. Physical Review Letters, 1999. **83**(19): p. 3872-3875.
85. Michels, A.F., et al., *Processo de preparação de superfícies superhidrofóbicas e auto-limpantes*, U.F.d.R.G.d. Sul, Editor. 2010: Brasil.
86. Kang, Y. and F. Chen, *Preparation of Ag–Cu bimetallic dendritic nanostructures and their hydrogen peroxide electroreduction property*. Journal of Applied Electrochemistry, 2013. **43**(7): p. 667-677.
87. Dong, J. and H. Zheng, *Self-assembled synthesis of SEF-active silver dendrites by galvanic displacement on copper substrate*. Applied Physics B, 2013. **111**(3): p. 523-526.
88. Hu, Y., et al., *Superhydrophobicity and surface enhanced Raman scattering activity of dendritic silver layers*. Thin Solid Films, 2010. **519**(4): p. 1314-1318.
89. Sarkar, D.K. and N. Saleema, *One-step fabrication process of superhydrophobic green coatings*. Surface and Coatings Technology, 2010. **204**(15): p. 2483-2486.
90. Smith, A.R., et al., *A classification for extant ferns*. Taxon, 2006. **55**(3): p. 705-731.
91. Coulson, S.R., et al., *Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(7): p. 2031-2038.
92. Henry, F., et al., *Synthesis of superhydrophobic PTFE-like thin films by self-nanostructuring in a hybrid plasma process*. Surface Science, 2012. **606**(23–24): p. 1825-1829.
93. Wilson, D.J., R.L. Williams, and R.C. Pond, *Plasma modification of PTFE surfaces. Part I: Surfaces immediately following plasma treatment*. Surface and Interface Analysis, 2001. **31**(5): p. 385-396.
94. Sarani, A., et al., *Surface modification of PTFE using an atmospheric pressure plasma jet in argon and argon+CO<sub>2</sub>*. Surface and Coatings Technology, 2012. **206**(8–9): p. 2226-2232.
95. Kavan, L., et al., *Carbonization of Highly Oriented Poly(tetrafluoroethylene)*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(2): p. 329-335.
96. Vandencastele, N., H. Fairbrother, and F. Reniers, *Selected Effect of the Ions and the Neutrals in the Plasma Treatment of PTFE Surfaces: An OES-AFM-Contact Angle and XPS Study*. Plasma Processes and Polymers, 2005. **2**(6): p. 493-500.

97. Xu, H., et al., *Surface modification of polytetrafluoroethylene by microwave plasma treatment of H<sub>2</sub>O/Ar mixture at low pressure*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **80**(1): p. 278-282.
98. Cioffi, N., et al., *Silver nanofractals: electrochemical synthesis, XPS characterization and application in LDI-MS*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009. **394**(5): p. 1375-1383.
99. Prieto, P., et al., *XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth*. Applied Surface Science, 2012. **258**(22): p. 8807-8813.
100. Berglund, S.P., et al., *Screening of transition and post-transition metals to incorporate into copper oxide and copper bismuth oxide for photoelectrochemical hydrogen evolution*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(13): p. 4554-4565.
101. Waterhouse, G.I.N., G.A. Bowmaker, and J.B. Metson, *Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone*. Applied Surface Science, 2001. **183**(3): p. 191-204.
102. Samokhvalov, A., et al., *Surface characterization of Ag/Titania adsorbents*. Applied Surface Science, 2010. **256**(11): p. 3647-3652.
103. Siegel, J., et al., *Properties of silver nanostructure-coated PTFE and its biocompatibility*. Nanoscale Research Letters, 2013. **8**(1): p. 1-10.
104. Zhu, X., et al., *Facile fabrication of a superamphiphobic surface on the copper substrate*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **367**(1): p. 443-449.
105. La, D.-D., et al., *A stable superhydrophobic and superoleophilic Cu mesh based on copper hydroxide nanoneedle arrays*. Applied Surface Science, 2011. **257**(13): p. 5705-5710.
106. Zhang, F., et al., *Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers*. Applied Surface Science, 2011. **257**(7): p. 2587-2591.
107. Wang, D., R.D. Oleschuk, and J.H. Horton, *Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) with a Perfluorinated Alkoxysilane for Selectivity toward Fluorous Tagged Peptides*. Langmuir, 2007. **24**(3): p. 1080-1086.
108. Guo, F., et al., *Bioinspired fabrication of stable and robust superhydrophobic steel surface with hierarchical flowerlike structure*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **401**(0): p. 61-67.
109. Vilčnik, A., et al., *Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol–Gel Coatings for Cotton Fabrics*. Langmuir, 2009. **25**(10): p. 5869-5880.