



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/01.17.12.20-TDI

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES
SUPER-HIDROFÓBICAS PARA COLETORES DE ÁGUA
DA ATMOSFERA A PARTIR DO NANOCOMPÓSITO
VACNT/PE**

Romário Araújo Pinheiro

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 28 de fevereiro de 2020.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3UPM4RE>>

INPE
São José dos Campos
2020

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/01.17.12.20-TDI

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES
SUPER-HIDROFÓBICAS PARA COLETORES DE ÁGUA
DA ATMOSFERA A PARTIR DO NANOCOMPÓSITO
VACNT/PE**

Romário Araújo Pinheiro

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 28 de fevereiro de 2020.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3UPM4RE>>

INPE
São José dos Campos
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Pinheiro, Romário Araújo.

P655d Desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas para coletores de água da atmosfera a partir do nanocompósito VACNT/PE / Romário Araújo Pinheiro. – São José dos Campos : INPE, 2020.

xxiv + 109 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/01.17.12.20-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2020.

Orientador : Dr. Evaldo José Corat.

1. Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhado. 2. Super-hidrofobicidade. 3. Super-hidrofilicidade. 4. Coleta de água. 5. Polietileno. I.Título.

CDU 661.669:620.3



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Romário Araújo Pinheiro**

Título: "DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS PARA COLETORES DE ÁGUA DA ATMOSFERA A PARTIR DO NANOCOMPÓSITO VACNT/PE"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Doutor(a)** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dr. Eivaldo José Corat

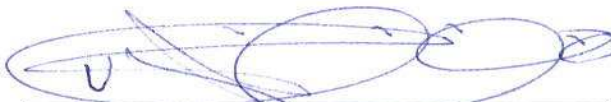


Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. João Paulo Barros Machado



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. João Roberto Moro



Convidado(a) / IFSP.. / Bragança Paulista - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de *Doutor(a)* em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dra. Érica Freire Antunes

Érica Freire Antunes

Convidado(a) / UNESP / Guaratinguetá - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 28 de fevereiro de 2020

*“Somente quem carrega a sua própria água sabe o valor de cada gota
derramada!”.*

Eli Odara Theodoro

*A meus pais, Antonio e Meiry, meus irmãos Mauriy, Meiriane e Maryane e
a meus avós José – in memoriam e Clementina – in memoriam*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a meus pais Antonio e Meiry pelo apoio incondicional, conselhos e lições de vida sem os quais jamais conseguiria superar todas as dificuldades encontradas.

A meus irmãos Mauriy, Meiriane e Maryane, que apesar da distância e da óbvia saudade, sempre foram muito presentes e companheiros.

Ao Prof. Dr. Evaldo José Corat pela oportunidade de realizar este trabalho, pelos ensinamentos e pelo exemplo de profissional que sempre levarei comigo. Agradeço-o ainda pelos momentos descontraídos que sempre tornaram nosso ambiente mais leve e produtivo.

Ao Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi pelos sábios conselhos, ensinamentos e pela oportunidade de atuar no grupo.

À minha noiva Amanda pelo companheirismo e pelas sábias palavras. Serei sempre grato por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis e pela paciência e sabedoria que sempre teve, me ajudando a superar os obstáculos. E ainda, pelo apoio direto no desenvolvimento desta tese.

Aos companheiros de laboratório e de sala pelo companheirismo e pelos momentos de descontração que ajudaram a superar os momentos de cansaço e estresse. Deixo meu agradecimento em especial a André, Djoille, Filipe, Carlos e Javier, amigos que levarei para toda a vida. E a minhas ex-colegas de curso do IFNMG e amigas, Rosana e Jadylene pela amizade e apoio.

Ao grupo DIMARE pela oportunidade e por toda a infraestrutura disponibilizada sem a qual não seria possível desenvolver este trabalho.

Ao INPE e em especial ao LABAS pela disponibilidade da infraestrutura e dos equipamentos MEG-FEG, RAMAN, DRX e XPS e de pessoal que foram cruciais para que esta tese fosse desenvolvida.

Ao Professor Dr. Getúlio de Vasconcelos do IEAv e a seu aluno Renê Volu por todo o apoio e suporte na execução do tratamento a laser, por todo o conhecimento trocado nesses anos de muito trabalho e amizade.

À Maria do Carmo de Andrade Nono pela utilização da câmara climatizada instalada no laboratório do Grupo TECAMB.

Aos professores das disciplinas de pós-graduação do curso ETE-CMS.

À FAPESP pela bolsa e pela reserva técnica financiada através do projeto *Proc. n° 2016/07912-3* e do projeto temático *Proc. n° 2012/15857-1*.

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido tomando como base a uma estratégia recente que visa a coleta da água na forma de gotículas formando a névoa ou na forma de vapor compondo a mistura gasosa do ar atmosférico. Duas estratégias são apresentadas: a coleta a partir do nevoeiro que dispensa uma fonte de potência (passiva); e a coleta do vapor de água componente da mistura gasosa do ar atmosférico por condensação que necessita de uma fonte de energia para promover a condensação (ativa). Para isto foram desenvolvidas superfícies coletoras a partir de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados revestidos com o polímero polietileno. Os testes de coleta passiva de água foram realizados usando amostras tridimensionais, como telas de aço inox e feltros de fibra de carbono, posicionadas no interior de uma câmara que simula a condição de nevoeiro, construída artesanalmente. Os melhores resultados de coleta de modo passivo foram alcançados usando amostras com dois perfis de molhabilidade, super-hidrofóbico (coleta) e super-hidrofílico (drenagem e armazenamento). Foram obtidos valores de coleta de 31,8 (L/m²)/h usando a tela de 100 mesh e de 40 (L/m²)/h aplicar a tela de 200 mesh, resultado 40 vezes maior que o reportado na literatura. Por outro lado, os resultados alcançados contrariam o consenso de que superfícies super-hidrofóbicas sempre apresentam resultados inferiores na coleta ativa de água. Ao final dos testes ficou determinado que ao proporcionar salto de gotas de diâmetros milimétricos em vez dos micrométricos já reportados, as superfícies super-hidrofóbicas aqui desenvolvidas alcançavam valores de coleta de 4,9 (L/m²)/h, resultado 5 vezes maior que o reportado na literatura. Para compreender os fatores que levam a este resultado foi feito um estudo usando um sistema térmico, em que se empregou uma pastilha de resfriamento Peltier. Concluiu-se que estes saltos ocorriam devido a dois fatores: às modificações morfológicas causadas pela irradiação a laser que criou níveis nanométricos, micrométricos e até milimétricos de rugosidade de superfície; e à transição do estado de super-hidrofobicidade Cassie-Baxter, conhecido como efeito Lotus, para o estado de Cassie-Baxter impregnado, conhecido como efeito pétala.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhado. Super-hidrofobicidade. Super-hidrofilicidade. Coleta de água. Polietileno.

STUDY OF THE GROWTH ENVIRONMENT OF MONOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS BY MWPACVD

ABSTRACT

This work was developed based on a recent strategy that aims to collect water from the fog or the air moisture. Two strategies are presented: the collection from the fog that dispenses a power source (passive); and the collection of the water vapor from the atmospheric air moisture that requires a power source to promote the condensation (active). For this purpose, collecting surfaces were developed from Vertically Aligned Carbon Nanotubes coated with polyethylene polymer. Passive water collection tests were performed using three-dimensional samples, such as stainless-steel screens and carbon fiber felts, positioned inside a fog-simulated condition into a handcrafted chamber. The best passive collection results were achieved using samples with two wettability profiles, superhydrophobic (collection) and super hydrophilic (drainage and storage). Collection values of 31.8 (L/m²)/h obtained using the 100 mesh screen and 40 (L/m²)/h applying the 200 mesh screen, this result is about 40 times higher than the reported in the literature. In another hand, the results achieved contradict the consensus that superhydrophobic surfaces always present inferior results in active water collection. At the tests end, it was determined that by providing the jumping of millimetric drops instead of the micrometrics already reported, the superhydrophobic surfaces developed here reached collection values of 4.9 (L/m²)/h which is about 5 times higher than reported in the literature. To understand the factors that lead to this result a study was made using a thermal system composed by a Peltier cooling cell. Thus, it was concluded that these jumps occurred due to two factors: the morphological modifications caused by laser irradiation that created nanometric, micrometer and even millimeter levels of surface roughness; and the transition from the Cassie-Baxter superhydrophobicity state, known as the Lotus effect, to the impregnated Cassie-Baxter state, known as the petal effect.

Keywords: Vertically Aligned Carbon Nanotubes. Superhydrophobicity. Superhydrophilicity. Water collection. Polyethylene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Gráfico da pressão de vapor da água em função da temperatura entre 0 °C e 100 °C.....	8
Figura 2.2 - Definição de superfícies hidrofílicas, hidrofóbicas e super-hidrofóbicas...	10
Figura 2.3 - Alguns estados comuns de super-hidrofobicidade.....	13
Figura 2.4 - Morfologias típicas de nanotubos de carbono obtidos pelo método CVD.	17
Figura 2.5 - Esquema de superfície com dois níveis de rugosidade e do salto de gotas para fora da superfície.	27
Figura 2.6 - Esquema do processo de condensação hierárquica.....	31
Figura 3.1 - Esquema da câmara climatizada montada artesanalmente e exemplificação dos mecanismos de coleta.	38
Figura 3.2 - Arranjo experimental montado para girar os tubos durante a irradiação a laser.	42
Figura 3.3 - Câmara climática (a) e arranjo experimental usado nos testes de eficiência de coleta de água.	42
Figura 3.4 – Sistema térmico montado usando pastilha Peltier.....	44
Figura 4.1 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos VACNTs crescidos usando cânfora e hexano.....	48
Figura 4.2 - Micrografias obtidas por MEV-FEG de VACNTs crescidos usando etanol e acetileno como fontes precursoras de carbono.....	49
Figura 4.3 - Espectros Raman das amostras de VACNT obtidas com diferentes precursores de carbono.	51
Figura 4.4 - Micrografias das amostras irradiadas por Laser de CO ₂	55
Figura 4.5 - Espectro de Espalhamento Raman das amostras irradiadas pelo Laser de CO ₂	56
Figura 4.6 - Difractogramas de Raios-X das amostras irradiadas por Laser de CO ₂	56
Figura 4.7 - Deposição de camadas de PE sobre VACNTs a partir de uma solução de 0,5% em peso.	58
Figura 4.8 - Deposição de camadas de PE sobre VACNTs a partir de uma solução de 1% em peso.....	59
Figura 4.9 - Micrografias mostrando a base dos VACNTs após deposição da camada de PE.	60
Figura 4.10 - Micrografias da camada de PE sobre os VACNTs após a oxidação por plasma de oxigênio.....	60
Figura 4.11 - Micrografias das amostras após a irradiação por laser de CO ₂ e deposição de polietileno.	62
Figura 4.12 - Espectros de Espalhamento Raman com laser de 514 nm.....	65
Figura 4.13 - Medidas do ângulo de contato de gotas de água com a superfície das amostras preparadas.	66

Figura 4.14 - Micrografias das amostras preparadas para os testes de coleta passiva. ..	68
Figura 4.15 - Micrografias dos tubos de aço preparados para os experimentos de coleta ativa de água.	69
Figura 5.1 - Quadros dos vídeos do processo de coleta de água a partir da névoa.	73
Figura 5.2 - Resultados dos testes comparativos de coleta de água.	76
Figura 5.3 - Dependência da coleta de água em relação à temperatura da superfície. ...	78
Figura 5.4 - Imagens obtidas durante os testes de coleta de água.	80
Figura 5.5 - Trilhas com larguras entre 40µm e 50µm formadas durante a irradiação a laser.	82
Figura 5.6 – “Frames” representativos do vídeo de coleta de água de uma amostra plana posicionada verticalmente.	83
Figura 5.7 - Dependência da temperatura de superfície da amostra sem revestimento e da amostra VACNT-PE com a potência dissipada pela pastilha Peltier.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Valores da pressão de vapor da água em função da temperatura ambiente .	9
Tabela 3.1 - Amostras do Grupo 1 preparadas para o teste de coleta de água	39
Tabela 3.2 - Amostras do Grupo 2 preparadas para o teste de coleta de água	39
Tabela 3.3 - Características do Laser de CO ₂ e os parâmetros usados na irradiação	41
Tabela 3.4 - Descrição das amostras preparadas para os testes de coleta ativa de água	43
Tabela 4.1 - Amostras preparadas para as análises de Espectroscopia Raman e XPS ...	64
Tabela 5.1 - Resultados da coleta passiva de água	75

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AC	Ângulo de Contato
CVD	Deposição Química na fase de Vapor, do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i>
DIMARE	Diamante e Materiais relacionados
DRX	Difratometria de Raios-X
FFC	Feltro de Fibra de Carbono
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MWCNT	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas, do inglês <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>
MWCVD	Deposição Química na fase de Vapor assistida por plasma de micro-ondas, do inglês - <i>Micro-Wave Chemical Vapor Deposition</i>
PE	Polietileno
PPP	Pontos por polegada
\dot{Q}_p	Fluxo de calor removido pela Peltier
\dot{Q}_R	Fluxo de calor por efeito joule
\dot{Q}_{Conv}	Fluxo de calor convectivo
\dot{Q}_{HS}	Fluxo de calor a partir da face quente da pastilha Peltier
\dot{Q}_L	Fluxo de calor latente de condensação
RBM	Modos de respiração radiais, do inglês <i>Radial Breathing Modes</i>
S	Coefficiente de saturação
SCCM	Standard Cubic Centimeters Per Minute
SEM-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de elétrons por emissão de campo, do inglês <i>Scanning Electron Microscopy Field Emission Gun</i>
SWCNT	Nanotubo de Carbono de parede simples, do inglês <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>
T_s	Temperatura de superfície
T_{AMB}	Temperatura ambiente
TCVD	Deposição Química na fase de Vapor ativada termicamente ou CVD térmico, do inglês <i>Thermal Chemical Vapor Deposition</i>
U_r	Umidade relativa
VACNT	Nanotubo de Carbono Verticalmente Alinhado, do inglês <i>Vertically Aligned Carbon Nanotubes</i>
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X, do inglês <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

π	Coefficiente de Peltier
θ_r	Ângulo de contato de recuo
θ_a	Ângulo de contato de avanço
γ_{SV}	Tensão superficial na interface sólido-vapor
γ_{SL}	Tensão superficial na interface sólido-líquido
γ_{LV}	Tensão superficial na interface líquido-vapor
ϕ_s	Fração de sólido em contato com o líquido
ΔG	Energia livre de Gibbs
σ_{lv}	Energia de superfície líquido vapor
K	Constante de Boltzmann
J	Taxa de nucleação

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nome
Ar	Argônio
C ₂ H ₂	Acetileno
C ₂ H ₅ OH	Etanol
C ₁₀ H ₁₆ O	Cânfora
C ₆ H ₁₄	Hexano
C ₈ H ₁₀	Xileno
CO ₂	Dióxido de Carbono
Co	Cobalto
Co (NO ₃) ₂	Nitrato de Cobalto
C ₁₀ H ₁₀ Fe	Ferroceno
Fe	Ferro
Fe ₂ Co	Liga Ferro-Cobalto
Fe (NO ₃)	Nitrato de Ferro
H	Hidrogênio
N	Nitrogênio

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 Objetivo geral	4
1.1.2 Objetivos específicos.....	4
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Atmosfera: fonte abundante de água	5
2.2 Principais estados de molhabilidade de superfícies.....	10
2.3 Características de molhabilidade dos nanotubos de carbono	16
2.4 Condensação e nucleação de água sobre superfícies.....	18
2.5 Transporte de calor e massa como consequência do processo de condensação e nucleação heterogênea.....	20
2.6 Mecanismos relacionados à coleta de água a partir do ar atmosférico.....	31
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1 Obtenção de amostras para utilização na coleta de água através do método passivo	35
3.1.1 Síntese de nanotubos de carbono verticalmente alinhados	35
3.1.2 Funcionalização dos VACNTs.....	36
3.1.3 Deposição de polietileno (PE).....	37
3.1.4 Sistema de coleta de água.....	37
3.2 Obtenção de amostras para utilização na coleta de água através do método ativo .	39
3.2.1 Crescimento de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados	40
3.2.2 Irradiação por Laser de CO ₂	41
3.2.3 Testes de eficiência de coleta de água pelo método ativo.....	42
3.2.4 Medidas de transferência de calor de sistema de coleta água pelo método ativo	43
3.3 Técnicas de caracterização	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES – OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	47
4.1 Crescimento de nanotubos de carbono verticalmente alinhados	47

4.2 Irradiação por laser de CO ₂	52
4.3 Deposição de polietileno (PE)	57
4.4 Caracterização da superfície	62
4.5 Amostras preparadas para os testes de coleta de água para ambos os métodos	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES - TESTES DE COLETA DE ÁGUA DA ATMOSFERA.....	71
5.1 Coleta passiva de água da atmosfera	71
5.2 Coleta ativa de água da atmosfera	76
5.3 Testes de caracterização dos mecanismos de coleta em sistema térmico e medidas de transferência de calor.....	84
6. CONCLUSÃO	89
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
ANEXO A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA	107
A1- Trabalhos completos publicados em periódicos:.....	107
A2- Trabalhos completos submetidos em periódicos:.....	109

1. INTRODUÇÃO

Apesar de o planeta Terra apresentar um estoque de água de $1,4 \text{ Tm}^3$, deste total apenas 2,5% é água potável, o restante, 97,5%, é água salina. Destes 2,5%, 0,26% estão em fontes acessíveis, tais como rios, lagos e lençóis freáticos. E ainda, como é de conhecimento de todos, o Brasil, país muito privilegiado, possui 12% do total da água potável do planeta. Contudo, 75% desta água potável encontra-se na bacia amazônica onde reside apenas 5% da população. Devido às suas dimensões continentais e ao clima tropical, em algumas regiões, principalmente no Nordeste, parte da população enfrenta o problema de escassez de água potável (DAHMAN. et al., 2017).

De modo geral, este baixo percentual de água potável disponível, o aumento populacional, a diversidade de tipos de clima e o advento das mudanças climáticas em conjunto com a maior necessidade de água para indústria e agropecuária, gera a necessidade de desenvolvimento de tecnologias que permitam o fornecimento de água potável de modo seguro, barato e energeticamente eficiente (MILJKOVIC et al., 2013). Em algumas regiões do globo a única fonte de água potável disponível é a água que se encontra dispersa na forma de gotículas formando o nevoeiro. Alguns insetos e plantas, durante sua evolução, desenvolveram estruturas que lhes permitiram sobreviver nessas regiões utilizando esta fonte de água (GARROD et al., 2007). Em outras regiões, como no semiárido brasileiro, em certas épocas do ano a única água disponível encontra-se salobra em postos artesianos ou contaminadas em açudes improvisados. Isto cria um problema social e de saúde pública, o qual exige dos governos uma série de medidas mitigatórias como o fornecimento de água por caminhões pipa e a criação de reservatórios para acumular água da chuva, as chamadas cisternas. Em tal ambiente uma fonte de água inexplorada é a remoção de parte do vapor que compõe a mistura do ar atmosférico junto ao nitrogênio, oxigênio e outros gases.

Neste intuito, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a possibilidade da aplicação de superfícies super-hidrofóbicas e super-hidrofílicas, e até uma combinação de ambas, para coleta de água a partir da atmosfera. São apresentadas duas maneiras através das quais a coleta pode ocorrer, sendo elas a coleta de modo passivo, onde nenhuma fonte de energia é usada e, a coleta de modo ativo, onde é necessária uma fonte

de energia para a condensação da água. A escolha entre um método e outro depende de como a água se encontra dispersa no ar, se na forma de gotículas (névoa) ou na forma de vapor.

Os Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados, do inglês – *Vertically Aligned Carbon Nanotubes*- VACNTs, são um material bastante conhecido pela facilidade de modificação de suas características de molhabilidade, desde sua natural super-hidrofobicidade até a super-hidrofilicidade (RAMOS et al., 2010)(LOBO et al., 2012b). VACNTs super-hidrofílicos são extensivamente aplicados em contato com líquidos devido às suas propriedades químicas e físicas que são únicas (TROJANOWICZ, 2006). No entanto, apesar das inúmeras aplicações possíveis estes são pouco aplicados comercialmente, principalmente nas aplicações que envolvem o contato direto com o usuário, devido a sua muito conhecida toxicidade. (LAM et al., 2006). Bellucci et al. (2009) demonstraram em seu trabalho que os nanotubos de carbono super-hidrofílicos quando dispersos em água são muito mais tóxicos do que aqueles como obtidos (BELLUCCI, 2009). Uma vez funcionalizados estes podem induzir uma massiva perda da viabilidade celular. Trabalhos de nosso grupo demonstraram que os VACNT não são tóxicos (LOBO et al., 2012a). O problema seria a extração dos nanotubos da superfície, com sua dispersão na água. Foi estabelecida que uma dose de 400µg/ml, aproximadamente 10 milhões nanotubos de carbono por célula, poderia causar a morte celular. Nesta tese foi proposto o revestimento dos nanotubos de carbono com o polímero polietileno com a finalidade de fixá-los ao substrato, podendo assim contornar este problema, fixando-os à superfície. Os resultados aqui obtidos demonstram que esta estratégia pode ter sido bem sucedida mantendo a morfologia e evitando que os nanotubos fossem removidos do substrato durante os testes realizados (PINHEIRO et al., 2018). Além disso, o polietileno, material hidrofóbico, uma vez depositado sobre os nanotubos normalizou a energia de superfície das amostras. Os nanotubos como obtidos podem possuir uma série de terminações de superfície, consequência da presença de espécies oxigenadas na atmosfera de crescimento, causando heterogeneidade na energia de superfície. Outro fator relevante foi a manutenção da super-hidrofobicidade e até mesmo o aumento do ângulo de contato aparentes mensurado sobre as amostras revestidas com o polímero. Características como a elevada densidade de nanotubos por unidade de área,

grande área geométrica, facilidade de controle do perfil de molhabilidade e de modificação morfológica os tornam bastante atraentes para esta finalidade. Logo, os VACNTs, após as devidas modificações morfológicas e superficiais, apresentam grande potencial para aplicação como revestimento de superfícies de coletores de água. O revestimento de polietileno reproduz tudo isso e ainda normaliza a superfície, aumentando a super-hidrofobicidade.

Esta tese de doutoramento foi elaborada com o objetivo de desenvolver superfícies para coletores de água que pudessem ser aplicadas nos dois métodos. Assim, foram estudados experimentalmente a eficiência, os parâmetros e os mecanismos envolvidos em ambos os métodos de coleta. Ao final do trabalho foi demonstrado que as superfícies com molhabilidade alternada, ou seja, formadas por regiões super-hidrofóbicas e super-hidrofílicas, apresentam melhores resultados quando aplicadas no método passivo. O melhor resultado foi alcançado tornando a parte coletora super-hidrofóbica e a parte removedora super-hidrofílica. Com o dispositivo tridimensional desenvolvido foi obtida a incrível coleta de 40 L/m².h, valor 40 vezes maior que outros do tipo relatados na literatura. No método ativo, as superfícies com único perfil de molhabilidade, no caso super-hidrofóbicas, apresentaram maior eficiência. Estes resultados pouco intuitivos demonstram que apesar da limitação teórica prevista para a condensação sobre superfícies de baixa molhabilidade, a habilidade de expulsar as gotas coalescidas sobre a superfície evitando a formação de um filme de água as torna ideais para ambas as aplicações. Neste caso, foi observado um fenômeno inédito, a remoção de água da superfície pelo salto por coalescência de gotas grandes (centenas de micrometros até mm de diâmetro), onde estas gotas grandes eram mantidas através do efeito pétala, ou efeito Cassie-Baxter impregnado. Este fenômeno foi responsável pela coleção de até 100% a mais de volume de água, para a mesma área superficial.

Finalizando, neste trabalho demonstra-se que é possível coletar água na escala do consumo humano com eficiência volumétrica, pois existe uma maior capacidade volumétrica de coleção, usando as superfícies aqui desenvolvidas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Estudar a viabilidade de aplicação de superfícies desenvolvidas a partir dos Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados em sistemas de coleta de água, visando a melhor relação volume coletado/área de superfície através dos métodos passivo e ativo de coleta de água da atmosfera.

1.1.2 Objetivos específicos:

- ✓ Obter Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados sobre a superfície dos substratos necessários ao desenvolvimento de cada método de coleta através do CVD Térmico;
- ✓ Reduzir a quantidade de grafite remanescente nas amostras através da otimização dos parâmetros de síntese de nanotubos de carbono;
- ✓ Estudar a deposição da camada de polietileno sobre os VACNTs e encontrar a concentração e a quantidade de camadas que preservam as características de molhabilidade e morfológicas das amostras;
- ✓ Estabelecer através de pesquisa bibliográfica e dos testes comparativos de coleta de água as características de molhabilidade e morfológicas ideais para cada método de coleta;
- ✓ Sistematizar os testes de coleta ativa de água de modo que seja possível determinar a eficiência coleção e os fenômenos envolvidos na coleta através deste método.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Atmosfera: fonte abundante de água

É esperado que a população mundial chegue a 10 bilhões nas próximas duas décadas. Este crescimento populacional em conjunto com o uso irracional, os problemas com poluição/contaminação e as mudanças climáticas podem causar uma severa crise hídrica que poderá atingir cerca de um terço da humanidade se não ocorrer nenhuma mudança em relação à forma como lidamos com o crescente déficit de água (MARC EL BEYROUTHY, 2015). Em algumas regiões do planeta já é difícil encontrar água potável (SCHEMENAUER; JOE, 1989; MAZOL; MEGIA, 2008; DODSON; BARGACH, 2015). Em alguns destes locais é possível encontrar água salobra ou contaminada, mas o processo necessário para tornar esta água adequada para o consumo humano pode exigir etapas longas e ter um custo elevado (YING et al., 2017). Técnicas como a deionização capacitiva e a osmose reversa já são empregadas para estas finalidades, apesar dos custos relativamente altos (GREENLEE et al., 2009; WELGEMOED; SCHUTTE, 2005). Já em outras regiões a única fonte de água acessível é aquela presente no ar atmosférico. O ar pode conter água de duas formas, na forma de névoa, em que gotículas são transportadas ou, como vapor em sua composição gasosa conhecida comumente como umidade relativa. Estima-se que a quantidade de água presente no ar atmosférico na troposfera, região da atmosfera mais próxima à superfície, seja de até 4,25% em volume (DAHMAN. et al., 2017). Numa relação entre massa e volume mais clara, o ar extremamente seco (0% de umidade relativa) contém zero grama por metro cúbico de ar enquanto que o ar saturado de umidade (100% de umidade relativa) contém 50 gramas de água por metro cúbico, a uma temperatura de 40°C. Considerando o volume da troposfera é possível estimar que esta contenha aproximadamente $1,4 \times 10^7 \text{ km}^3$ de vapor de água que pode ser coletado de forma passiva ou ativa para diversos usos da humanidade (DAHMAN. et al., 2017).

Existem várias formas de se mensurar a quantidade de vapor de água presente no ar entre elas:

Umidade absoluta: se refere à massa de vapor de água existente por unidade de volume de ar, geralmente expressa em gramas por centímetro cúbico.

Umidade específica: é a razão entre a massa de vapor de água e a massa total da parcela de ar (ar seco mais vapor de água). Um termo alternativo é a razão de mistura, a qual indica a relação entre a massa de vapor de água em um dado volume de ar e a massa de ar seco no mesmo volume.

Umidade relativa: é a relação entre a quantidade vapor de água presente no ar e a quantidade máxima que poderia existir (ponto de saturação) na mesma temperatura e pressão. A umidade relativa é sempre expressa como uma porcentagem e nunca pode ultrapassar o valor de 100%.

Outro conceito importante é o de ponto de orvalho. Este se refere a condição em que a umidade relativa alcança o valor de 100%, ou seja, ocorre a saturação. O ponto de orvalho depende da temperatura, da umidade relativa do ar e da pressão atmosférica. Neste ponto não é mais possível adicionar vapor de água à mistura e todo o excedente, caso seja fornecido, será dispensado na forma líquida. Mas é importante ressaltar que no ponto de orvalho a quantidade de água condensada é ínfima, pois trata-se de uma condição de equilíbrio. Por outro lado, a remoção de um objeto de uma geladeira em um dia quente, por exemplo, ajuda a compreender o que ocorre quando uma superfície com temperatura muito inferior ao ponto de orvalho é exposta ao ar ambiente. Neste caso, como a temperatura da superfície do objeto encontra-se muito abaixo do ponto de orvalho naquelas condições ambientais, o vapor de água tende a condensar sobre sua superfície. Outro detalhe é que quanto mais fria a superfície e quanto mais quente e úmido o ar atmosférico maior será a quantidade de água que é condensada.

O vapor de água é condensado até que a superfície e o ar ambiente entrem num estado de equilíbrio térmico, ou seja, até que o ponto de orvalho seja alcançado (WAHLGREN, 2001). Para determinar a quantidade de água que pode ser condensada até que se atinja o equilíbrio é necessário fazer uso do diagrama de Mollier. O diagrama de Mollier determina a massa de água contida para cada metro cúbico de ar atmosférico em função da temperatura do ar e da umidade relativa. Assim é possível determinar a massa de água que deve ser condensada para que o sistema atinja o equilíbrio numa dada temperatura, conhecida como temperatura de saturação (neste caso a temperatura da superfície do objeto T_s) (MEYERS; CRAGOE; MUELLER, 1947). Em uma situação hipotética, mantendo-se resfriado o objeto, nas mesmas condições em que foi removido da geladeira,

o vapor de água continuaria a condensar indefinidamente. Nesta situação o único fator limitante seria o volume de ar disponível para interação com a superfície resfriada.

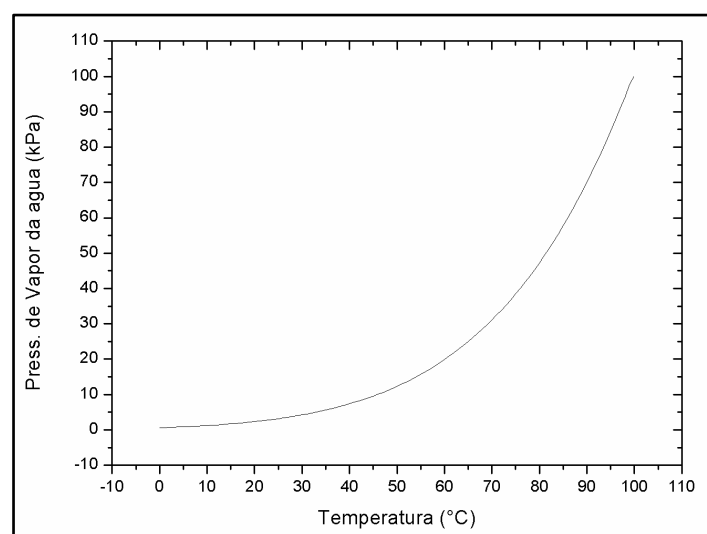
Estes conceitos são de fundamental importância quando se pretende estabelecer o método através do qual se pretende extrair parcial ou completamente a água do ar, ou em outras situações, realizar o controle da umidade ambiente. Em residências é comum a presença de umidificadores de ar que dispersam água na forma de gotículas e de dispositivos antimofos que trabalham removendo a umidade do ar por condensação.

De modo geral existem duas maneiras pelas quais é possível extrair água do ar atmosférico, o método passivo e o método ativo. A escolha entre um método e outro depende de como a água encontra-se disponível no ar. No caso em que a água encontra-se dispersa na forma de gotículas, já no estado líquido, formando um nevoeiro o método ideal a ser aplicado é método passivo de coleta. Já no caso em que a água se encontra dispersa na forma de vapor compondo a mistura gasosa do ar atmosférico o método a ser empregado é o ativo.

Na coleta de modo passivo a coleta ocorre sem o consumo de energia elétrica. A superfície coletora deve ser capaz de capturar as gotículas reunindo-as em gotas maiores e as removendo para um reservatório sem que para isso seja necessário o consumo de energia elétrica. Por dispensar a utilização de fonte de energia este método pode ser aplicado em regiões isoladas, como é o caso de regiões montanhosas, por exemplo. Porém, devido a sua especificidade torna-se funcional apenas em regiões com alta incidência de nevoeiros (MARC EL BEYROUTHY, 2015). Os métodos passivos de se coletar água da atmosfera compreendem aqueles em que se coleta o vapor que condensou naturalmente, seja na forma de chuva ou de névoa. O método passivo mais recente de se coletar água do ar é o uso de telas que se mostra muito eficiente principalmente na presença de ventos. Outra forma de se coletar água do ar passivamente é a utilização de tecidos quimicamente modificados que são capazes de absorver umidade, estes podem coletar até três vezes seu peso em água da atmosfera (CHEM, 2013). Existem alguns projetos sociais que fazem uso destes métodos passivos de coleta de água para melhorar as condições de sobrevivência em regiões áridas como o Warka Water (MARC EL BEYROUTHY, 2015) e o Water for Life (PARK et al., 2013).

Por outro lado, no método ativo é necessário condensar o vapor presente no ar atmosférico, o que é feito resfriando a superfície coletora abaixo do ponto de orvalho. Como o processo de condensação envolve a troca de energia na forma de calor latente de condensação, a coleta através deste método demanda certa quantidade de potência a ser fornecida por uma fonte externa. O método ativo, por apresentar menos limitações quanto ao ambiente de aplicação, pode ser aplicado em qualquer local sendo mais eficiente em locais com umidade relativa alta. O impasse aqui fica por conta da viabilidade financeira em relação a outras medidas paliativas. É necessário, portanto, desenvolver estruturas e equipamentos que possibilitem uma coleta energeticamente eficiente que permita às regiões áridas e semiáridas tornarem-se autossuficientes na produção de água para o consumo humano, principalmente. No entanto, como é de conhecimento comum a condensação de cada gota de água exige a troca de 2259,36 J/g de calor latente. Desse modo a eficiência volume/potência consumida não muda, o que se faz é ao aumentar o volume coletado é aumentar a potência consumida. Assim, dispositivos que coletam mais água irão por consequência consumir mais potência. Logo o foco no desenvolvimento destes dispositivos deve ser voltado para o aumento da eficiência volumétrica da coleta por unidade de área de superfície. O consumo de potência proveniente de perdas por efeito Joule ou a baixa eficiência de componentes é um problema de engenharia que não está diretamente relacionado à coleta de água (XIAO et al., 2013; LEE et al., 2012).

Figura 2.1 - Gráfico da pressão de vapor da água em função da temperatura entre 0 °C e 100 °C.



Fonte: Produção do autor.

Um parâmetro bastante utilizado para descrever as condições ambientes em que a coleta ativa de água é realizada é o nível de supersaturação de vapor (S). O valor do nível de supersaturação de vapor depende da pressão de vapor da água (P_v) na temperatura ambiente (condição na qual a coleta é realizada) e da pressão de saturação do vapor da água (P_{sat}) na temperatura de saturação (T_s). Estas grandezas estão relacionadas de acordo com a Equação 2.1 (SEO et al., 2016).

$$S = \frac{P_v}{P_{sat}(T_s)} \quad \text{Equação 2.1.}$$

Tabela 2.1 - Valores da pressão de vapor da água em função da temperatura ambiente.

Temp. (°C)	P. de Vapor (kPa)	Temp. (°C)	P. de Vapor (kPa)	Temp. (°C)	P. de Vapor (kPa)	Temp. (°C)	P. de Vapor (kPa)
0	0,61	10	1,23	20	2,34	30	4,25
1	0,66	11	1,31	21	2,49	31	4,495
2	0,71	12	1,4	22	2,64	32	4,76
3	0,76	13	1,5	23	2,81	33	5,03
4	0,81	14	1,6	24	2,98	34	5,32
5	0,87	15	1,71	25	3,17	35	5,63
6	0,94	16	1,82	26	3,36	36	5,94
7	1,00	17	1,94	27	3,57	37	6,23
8	1,07	18	2,06	28	3,78	38	6,63
9	1,15	19	2,2	29	4,01	39	6,99
						40	7,38

Fonte: Produção do autor.

Na Tabela 2.1.1 estão os dados referentes à pressão de vapor da água para temperaturas entre 0 °C e 40 °C. A Figura 2.1 apresenta o gráfico da Pressão de vapor da água em função da temperatura (WEXLER, 1976). Neste gráfico fica claro o aumento exponencial

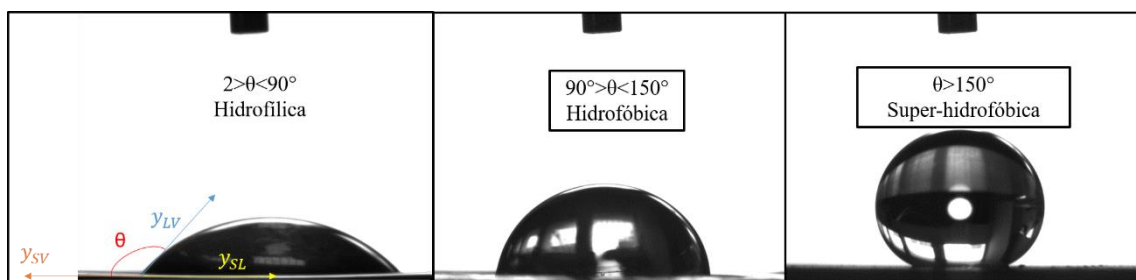
da pressão de vapor com o aumento da temperatura. Através da Tabela 2.1 é possível obter os valores de S para as condições experimentais que serão utilizadas nesta tese.

2.2 Principais estados de molhabilidade de superfícies

Antes de estudar mais profundamente os processos de coleta de água é necessário compreender melhor a forma como cada tipo de superfície interage com a água. A técnica mais comum de se analisar a interação de uma superfície com a água é mensurar o ângulo de contato (AC) aparente. Nesta técnica uma gota de alguns poucos microlitros de volume é depositada sobre a superfície e o ângulo de contato na linha de contato entre as fases sólido-líquido-gasoso é mensurado. Esta medida é baseada na ideia de se medir a tensão de superfície que é produzida pelo fato de os átomos ou moléculas da superfície de um sólido ou líquido, respectivamente, possuírem menos vizinhos com os quais possam interagir, seja através de ligações químicas ou por forças intermoleculares. Deste modo, estes átomos ou moléculas encontram-se em um estado de energia superior aos presentes no interior do sólido ou líquido criando o que se conhece como tensão superficial (FENG et al., 2008). Em 1805, Young propôs que o balanço entre as tensões de superfície poderia ser calculado através de uma equação que ficou conhecida como Equação de Young (Equação 2.2).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad \text{Equação 2.2.}$$

Figura 2.2 - Definição de superfícies hidrofílicas, hidrofóbicas e super-hidrofóbicas.



Fonte: Produção do autor.

Na Equação 2.2 γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} são as tensões interfaciais por unidade de comprimento na linha de contato nas interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente. E θ é o ângulo de contato aparente (MAKKONEN, 2016). Na Figura 2.2 são apresentadas as forças interfaciais nas linhas de contato definidas por Young.

A partir do conhecimento do ângulo de contato foram estabelecidas convenções para a designação das superfícies de acordo com o ângulo de contato aparente entre as linhas de contato nas interfaces líquido-vapor e sólido-vapor. Como apresentado na Figura 2.2 uma superfície com ângulos de contato compreendidos entre 2° e 90° passou a ser classificada como hidrofílica, ou seja, que possui certa afinidade com a água. Por outro lado, superfícies com ângulos de contato aparentes compreendidos entre 90° e 150° são classificadas como hidrofóbicas, ou seja, que possui pouca afinidade com a água. Estas duas classificações não compreendem todo o intervalo de ângulos de contato, já que consideram apenas superfícies que possuem certo grau de molhabilidade, hidrofílicas, ou pouco grau de molhabilidade, hidrofóbicas. Contudo, existem superfícies com elevado grau de molhabilidade e com nenhum grau de molhabilidade, que são consideradas casos extremos e que muitas vezes possuem ângulos de contato imensuráveis que, portanto, não satisfazem a equação de Young. As superfícies com ângulos de contato menores que 2° são conhecidas como super-hidrofílicas por apresentarem grande afinidade com a água. Sobre estas superfícies uma gota de água se espalha numa fração de segundos não restando nenhuma região com aspecto de semiesfera na qual o ângulo de contato poderia ser mensurado. Já as superfícies com ângulos de contato superiores a 150° são denominadas super-hidrofóbicas e possuem pouco e até nenhuma molhabilidade com a água (LAW, 2014).

Em uma superfície perfeitamente plana e homogênea o ângulo de contato estático, como descrito acima, é um número que caracteriza o estado de uma única posição de equilíbrio de uma linha de contato sólido-líquido-ar. No entanto, quando o contato ocorre em uma superfície rugosa na qual existem múltiplas posições de equilíbrio se torna possível a existência de um leque de AC possíveis. Nesta situação torna-se interessante mensurar o ângulo de contato dinâmico ou ângulo de contato de histerese, resultado da variação no valor da energia de superfície que resulta em uma histerese de adesão. A histerese de adesão causa uma mudança nos ângulos de contato à medida em que a gota é movimentada sobre a superfície rugosa. Assim ao invés de apenas um AC estático podem ser mensurados um ângulo de recuo θ_r e um ângulo de avanço θ_a . A diferença entre os valores destes ângulos é conhecida como histerese de ângulo de contato e é uma

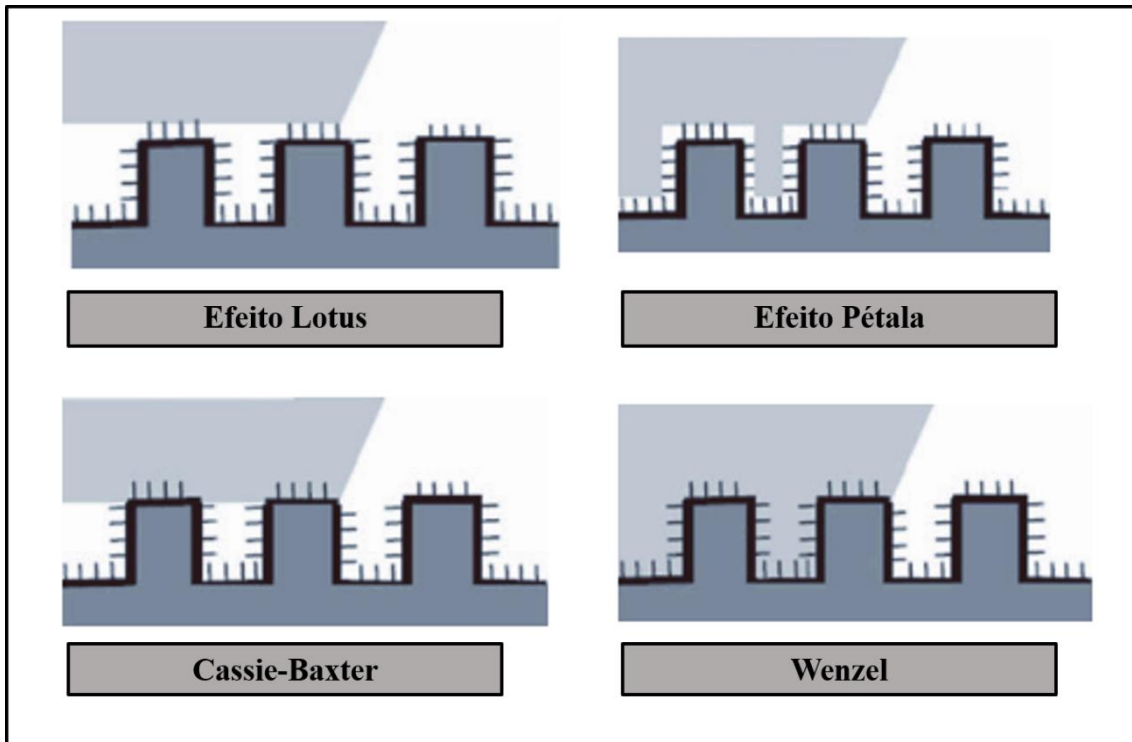
caracterização mais efetiva quando se trata de uma superfície rugosa, já que considera sua heterogeneidade (GRUNDKE et al., 2015).

Um efeito bem conhecido é que ao aumentar a rugosidade de um sólido hidrofóbico aumenta-se por consequência sua hidrofobicidade (ONDA et al., 1996). Por exemplo, se o ângulo de contato de uma gota de água com um sólido de superfície lisa varie entre 100° e 120° , esse ângulo passa para um valor entre 160° e 175° caso ele seja rugoso ou microtexturizado (LAFUMA; QUÉRÉ, 2003). Este resultado é notável uma vez que tal comportamento não pode ser produzido apenas através da modificação da química da superfície. Existem duas propostas distintas para explicar este efeito. A rugosidade aumenta a área superficial do sólido, o que geometricamente aumenta a hidrofobicidade, que é conhecido como modelo de Wenzel (WENZEL, 1936). Por outro lado, o ar pode permanecer preso abaixo da gota o que conduz um comportamento de super-hidrofobicidade já que a gota se apoia parcialmente no ar, o que é conhecido como modelo de Cassie-Baxter (B D CASSIE; BAXTER, 1944).

Estes dois estados de molhabilidade são demonstrados esquematicamente na Figura 2.3. Contudo, ambas as situações são muito diferentes a partir de suas propriedades adesivas, porque as gotas de Wenzel são encontradas mais fortemente fixadas na superfície que as de Cassie-Baxter. E ainda, transições irreversíveis entre os estados de Cassie e Wenzel podem ser induzidas, com a perda das propriedades antiadesivas geralmente associadas com a perda da super-hidrofobicidade (LAFUMA; QUÉRÉ, 2003). Exemplos esquemáticos de superfícies que obedecem aos modelos de Cassie-Baxter e Wenzel são apresentados na Figura 2.3.

Para ambos os estados de super-hidrofobicidade de Cassie-Baxter e Wenzel, minimizando-se a energia de superfície de uma gota produz-se uma queda em seu ângulo de contato aparente θ^* sobre um substrato hidrofóbico rugoso, como a função do ângulo de contato de Young θ (determinado em uma superfície plana da mesma natureza).

Figura 2.3 - Alguns estados comuns de super-hidrofobicidade.



A figura apresenta esquemas que representam estados de super-hidrofobicidade com diferentes níveis de molhabilidade e que podem sofrer transições entre si. O *efeito lotus* representa o estado em que o grau de molhabilidade é nulo e uma gota de Cassie-Baxter tem total mobilidade sobre a superfície. No estado de Cassie-Baxter a gota molha a parte superior da superfície rugosa, mas não consegue penetrar nesta estrutura, aqui a gota encontra um nível baixo de adesão e mobilidade reduzida em relação à superfície que apresenta o *efeito lotus*. No *efeito pétala*, a gota penetra a superfície, mas sem molhá-la completamente mantendo-se presa por múltiplos pontos úmidos apesar de ainda preservar a interface de ar. No caso do estado de Wenzel, uma gota de Wenzel penetra e molha a estrutura rugosa da superfície e apesar do ângulo de contato elevado apresenta alta adesão e praticamente nenhuma mobilidade.

Fonte: Adaptado de Bhushan e Nosonovsky (2010).

No modelo de Wenzel, a rugosidade r é definida como a razão entre o cosseno do ângulo de contato real e o cosseno do ângulo de contato aparente como mostrado na Equação 2.3.

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad \text{Equação 2.3.}$$

Para a gota de Cassie-Baxter, o ângulo de contato é a média entre o valor sobre o ar (que é 180°) e sobre o sólido (que é θ), o qual pode ser calculado para uma simples textura geométrica como canais paralelos usando a Equação 2.4, por exemplo. Isto é feito denotando por φ_s a fração de sólido em contato com o líquido. A equação do modelo de

Cassie-Baxter pode ser aplicada para substratos muito hidrofóbicos ou muito rugosos (BICO; THIELE; QUÉRÉ, 2002).

$$\cos \theta = \varphi_s(1 + \cos \theta) - 1 \quad \text{Equação 2.4.}$$

Em ambos os limites, o modelo de Wenzel prevê uma secagem total da superfície, o que não é fisicamente possível devido ao contato que deve existir entre a gota e seu respectivo substrato, como mostrado no esquema da Figura 2.3. Da mesma forma, é esperado que a equação de Wenzel contemple sólidos que são ligeiramente hidrofóbicos (θ ligeiramente maior que 90°). Assim, bolsões de ar, ou muitos outros casos envolvendo interfaces líquido-vapor de alta energia superficial, não devem ser considerados.

As Equações 2.3 e 2.4 devem ser sucessivamente obedecidas à medida em que o ângulo de contato cresce e o valor de θ_c entre os dois regimes pode ser obtido igualando as duas equações. A comparação entre as energias interfaciais associadas com as situações de Wenzel e Cassie-Baxter confirmam que bolsões de ar só devem ser contemplados quando θ é muito maior que θ_c .

Em muitos casos, observa-se que gotas de Cassie-Baxter podem ser encontradas sobre superfícies de hidrofobicidade e rugosidade moderada. Isto é revelado em particular por uma descontinuidade do ângulo de contato, geralmente em uma superfície com gradiente de molhabilidade, quando ao entrar na região mais hidrofóbica. Isto sugere que dois estados de super-hidrofobicidade podem coexistir, o que levanta a questão da transição entre os dois estados (SHIBUICHI et al., 1996). E ainda, já foi mostrado que uma gota pode ter seu ângulo de contato alterado, caso uma pressão seja exercida sobre ela contra a superfície. Outro fenômeno observado é que gotas de tamanhos diferentes podem apresentar ângulos de contato aparente diferentes, resultado da mudança de energia de superfície em função da mudança de diâmetro e do próprio peso da gota, que aumenta a pressão que ela exerce sobre o ponto de apoio (BICO; MARZOLIN; QUÉRÉ, 1999). Quéré et al. discutiram em seu trabalho a existência de tais transições e a adesão das gotas em ambos os estados. Os autores chegaram à conclusão de que ambos os estados podem existir em um regime moderado de hidrofobicidade e que para ângulos de contato inferiores a 120° o regime de Cassie-Baxter é metaestável. Outra conclusão é a de que ao aplicar pressão sobre uma gota é possível induzir uma transição irreversível do estado do

estado de Cassie-Baxter para o de Wenzel, em que a interface sólido/líquido segue o formato da textura da superfície. Os ângulos de contato em ambos os estados são comparáveis, mas a histerese é drasticamente afetada pela mudança de estado. A histerese de ângulo de contato para o estado de Wenzel é de 10 a 20 vezes maior que no estado de Cassie-Baxter, devido à maior força adesiva (LAFUMA; QUÉRÉ, 2003).

Em resumo, de modo geral existem dois estados de super-hidrofobicidade de superfície: estado de Wenzel e estado de Cassie-Baxter. O primeiro representa um modo de contato úmido entre a água e a superfície rugosa, onde gotas de água se prendem à superfície para formar uma alta histerese de ângulo de contato. O segundo representa um modo de contato não úmido e as gotas de água podem rolar facilmente o que resulta em baixa histerese de ângulo de contato. Recentemente, a definição de superfície super-hidrofóbica foi atualizada, sendo dividida em 6 estados, ao invés de apenas 2 (Wenzel e Cassie-Baxter). Comparados com o *efeito de lótus*, amplamente observado na natureza, estes outros 5 estados menos usuais são conhecidos por proporcionar propriedades adesivas. O *efeito lotus* recebeu esse nome devido à super-hidrofobicidade natural das folhas da *Nelumbo Proteales* que produz grandes flores que são conhecidas popularmente por *flor de lotus* (CHENG; RODAK, 2005). Este efeito de super-hidrofobicidade é induzido pela rugosidade nanométrica presente na superfície da das folhas desta planta. Destes estados, 3 deles são considerados como casos especiais da super-hidrofobicidade de Cassie-Baxter. Isto porque, a adesão permanece mesmo em gotas que apresentam aspecto esférico e ângulos de contato superiores a 150°, e ainda, em que existe entre elas e a superfície o que é conhecido como interface de Cassie. Esta interface é a camada de ar que permanece entre a gota e a superfície super-hidrofóbica discutida anteriormente. Um destes estados é conhecido como estado de Cassie-Baxter impregnado ou *efeito pétala*, análogo ao muito conhecido efeito lotus (CHEN et al., 2019). Este efeito pode ser observado na natureza quando uma gota de água cai sobre a pétala de uma rosa vermelha, onde permanece aderida apesar do elevado ângulo de contato. Uma vez depositada a gota apresenta formato esférico e interface de Cassie-Baxter, mas também exibe um elevado grau de histerese. Deste modo, o efeito pétala une dois comportamentos de superfície que se acreditava não poderem coexistir. A adesão das gotas é promovida por alguns pontos da superfície que possuem afinidade com a água e que rompem a interface de Cassie-

Baxter (ver Figura 2.3). Estes pontos de fixação são criados devido a uma heterogeneidade de terminação ou de morfologia de superfície, ou ainda, por um declínio do ângulo de contato induzido pela redução da temperatura da superfície ou da gota. Assim apesar de a gota não molhar a superfície por completo, tal qual no estado de Wenzel, esta mantém contato com a superfície através de múltiplos pontos de fixação, mas permanece sobre uma interface de ar, que deixa de ser um filme contínuo, na maior parte da área de contato. Logo, a transição entre os estados de molhabilidade não ocorre apenas entre os estados de Wenzel e Cassie-Baxter, mas também entre os estados intermediários de Cassie-Baxter (FENG et al., 2008). A transição para um estado intermediário de Cassie-Baxter ou para o estado de Wenzel depende de uma série de fatores que podem resultar desde uma redução sutil, transição para um estado intermediário, até uma redução drástica, transição ao estado de Wenzel, do ângulo de contato. Como será discutido adiante uma superfície que apresente esta transição pode ser de grande valia para um sistema de coleção de água.

2.3 Características de molhabilidade dos nanotubos de carbono

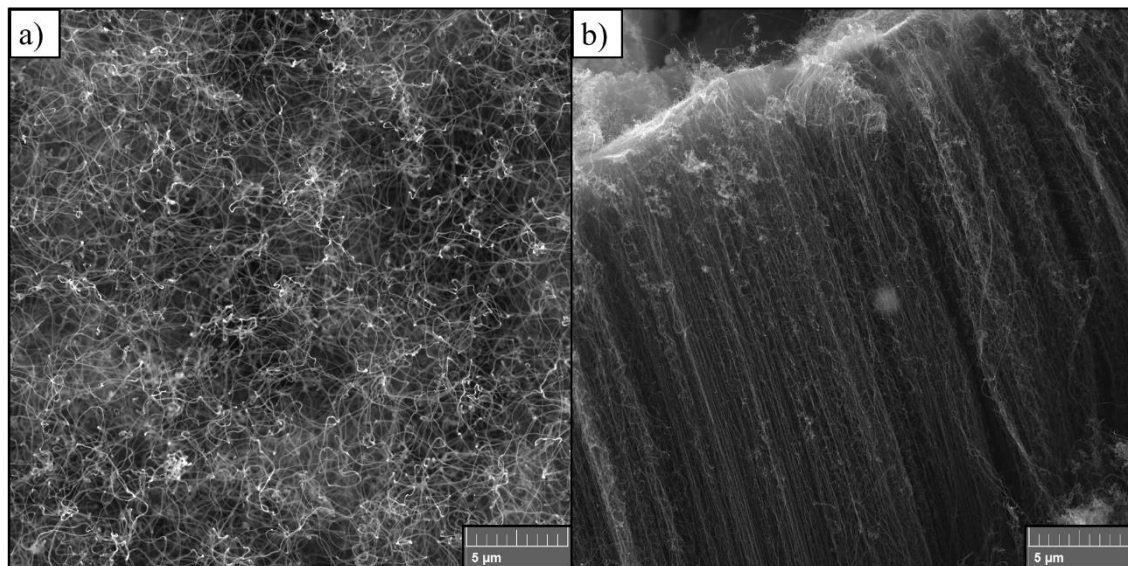
Os nanotubos de carbono, forma alotrópica do carbono muito conhecida, possuem como uma de suas características fundamentais a super-hidrofobicidade (BEKOU; MATTIA, 2011). A origem dos nanotubos consiste no enrolamento das folhas de grafeno durante o processo de síntese. Existem duas classificações para os nanotubos de carbono, os de parede simples (*Single-Walled Carbon Nanotubes-SWCNTs*), que são formados por apenas uma camada de grafeno e os de paredes múltiplas (*Multi-Walled Carbon Nanotubes-MWCNTs*), formados por várias camadas de grafeno sobrepostas. O método empregado nesta tese, o CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*, com a utilização de partículas catalisadoras, permite somente a obtenção de nanotubos de paredes múltiplas (SILVA et al., 2018b). Uma vez obtidos através do método CVD este material já possui elevado grau de hidrofobicidade devido a dois fatores. O primeiro deles é o fato de ser formado através do enrolamento de folhas de grafeno, material que possui ângulos de contato aparente tipicamente na ordem dos 100°, assim como a maioria dos materiais carbonosos (PAVESE et al., 2008). Os materiais carbonosos de modo geral são hidrofóbicos devido à não-polaridade de sua superfície que resulta em baixa energia de superfície e, por consequência, na pouca afinidade com a água. O segundo fator está

correlacionado à sua estrutura nanométrica, uma vez que os nanotubos de carbono possuem diâmetros típicos inferiores a 100nm. Assim, os nanotubos de carbono obedecem ao modelo de Wenzel que prediz que um material hidrofóbico uma vez nanoestruturado deve exibir caráter super-hidrofóbico (CASSIE; BAXTER, 1944).

Do ponto de vista da microestrutura, há dois tipos básicos de morfologia com as quais os nanotubos podem ser obtidos através do método CVD, sejam randomicamente distribuídos ou verticalmente alinhados. Estes dois tipos de morfologia, dependentes apenas do alinhamento dos nanotubos, são exibidas na Figura 2.4.

A molhabilidade dos nanotubos de carbono é uma característica importante para aplicações em sistemas de controles de fluidos em dispositivos microfluídicos (RAMOS et al., 2010), no reforço de compósitos (CARDOSO et al., 2015), em membranas moleculares altamente seletivas (LOBO et al., 2012b)(DAI, 2002), dentre tantas outras em que a interface entre os nanotubos e qualquer que seja o fluido influencia diretamente no resultado da aplicação. Esta propriedade pode ser controlada a partir da modificação da composição química de sua superfície e da microestrutura geométrica da amostra recoberta por eles.

Figura 2.4 - Morfologias típicas de nanotubos de carbono obtidos pelo método CVD.



A figura exibe dois tipos básicos de nanotubos que podem ser obtidos pelo método CVD, em (a) é mostrado os nanotubos de carbono orientados randomicamente e em (b) os nanotubos verticalmente alinhados.

Fonte: Produção do autor.

Devido a super-hidrofobicidade dos VACNTs estes precisam passar por processos que permitam sua aplicação em meios polares. Assim, foram desenvolvidas técnicas de funcionalização através de tratamentos ácidos (DATSYUK et al., 2008) e via plasma (LOBO et al., 2012b) que os tornassem hidrofílicos e até super-hidrofílicos. O processo de funcionalização via plasma de oxigênio se mostrou muito eficaz ao inserir grupos funcionais na superfície dos nanotubos sem que com isso promova alterações não intencionais na morfologia da amostra recoberta. Este processo, se utilizados os parâmetros adequados, pode levar à exfoliação e até a uma redução da quantidade dos nanotubos. Portanto, este tipo de pós-tratamento, ao dispensar a utilização de fluidos, mantém inalterados o alinhamento e a distribuição dos nanotubos na superfície da amostra (RAMOS, 2011).

2.4 Condensação e nucleação de água sobre superfícies

A condensação nada mais é que a remoção do calor latente do vapor por uma superfície onde a nucleação heterogênea ocorre (MANCIO REIS; LAVIEILLE; MISCEVIC, 2015). A teoria clássica de nucleação presume uma barreira de energia, dependente diretamente da molhabilidade intrínseca da superfície e que deve ser superada para a formação inicial de núcleo de líquido numa superfície. Considerando-se que a molhabilidade intrínseca de uma superfície regular é espacialmente uniforme, a nucleação heterogênea de água ocorre sem nenhuma preferência espacial particular. Este efeito foi comprovado pela observação da perda de propriedades super-hidrofóbicas das folhas de lótus associada a superfícies sintéticas sob condições favoráveis à condensação, sendo identificada como uma limitação de superfícies super-hidrofóbicas (CHENG; RODAK, 2005). Aproveitando-se da dependência que a barreira de energia de nucleação e a taxa de nucleação têm da molhabilidade, Kripa et al. relataram pela primeira vez que a nucleação heterogênea poderia ser espacialmente controlada através da manipulação local da molhabilidade intrínseca de uma superfície (VARANASI et al., 2015). Nesse trabalho os autores mostraram que as gotas de água nucleiam preferencialmente sobre regiões hidrofílicas de suas amostras. Foi possível comprovar isto usando amostras cuja superfície híbrida era constituída de regiões hidrofílicas e hidrofóbicas. Ainda segundo os autores, esta habilidade de controle do fenômeno de nucleação permite superar as limitações das

superfícies super-hidrofóbicas, melhorando assim a transferência de massa e de calor (XU et al., 2015).

De acordo com a teoria clássica de Volmer, a barreira de energia ΔG para a formação de núcleos de líquido numa superfície plana depende do ângulo de contato θ .

$$\Delta G = \pi\sigma_{lv}r^2(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/3 \quad \text{Equação 2.5.}$$

Onde σ_{lv} é a energia de superfície líquido-vapor e r é o raio crítico. O raio crítico é dado pela equação de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right) = 2\sigma_{lv}/n_l kTr \quad \text{Equação 2.6}$$

onde p é a pressão de vapor sobre uma interface curva de raio r , p_∞ é a pressão de equilíbrio de vapor acima de uma superfície plana de fase condensada à temperatura T , n_l é o número de moléculas por unidade de volume de líquido e k é a constante de Boltzmann. A molhabilidade intrínseca da superfície tem um forte efeito sobre a taxa de nucleação J , sendo que esta última varia exponencialmente com ΔG :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \text{Equação 2.7}$$

sendo J_0 uma constante cinética. Portanto, uma superfície com molhabilidade espacial uniforme é caracterizada por ΔG e J uniformes, o que implica em uma nucleação heterogênea não-preferencial tal como em um processo aleatório. Isto resulta na nucleação de gotas de água sobre toda a superfície e na perda do estado metaestável de não-molhabilidade de estruturas super-hidrofóbicas (VARANASI et al., 2015).

A barreira de energia de nucleação aumenta na medida em que o ângulo de contato aumenta, indicando que uma superfície hidrofóbica tem um ΔG maior que uma superfície hidrofílica sob as mesmas condições. Tomando como exemplo uma superfície com ângulo de contato de 110° , esta teria uma barreira de energia de nucleação 117 vezes maior que uma superfície hidrofílica com $\theta=25^\circ$. Consequentemente, a taxa de nucleação em uma superfície hidrofílica seria significativamente maior devido à dependência inversamente exponencial de J sobre ΔG . Uma estimativa da taxa de nucleação para uma razão de saturação típica com $\frac{p}{p_\infty} = 1,7$ indica que a taxa de nucleação em uma superfície

hidrofílica com $\theta=25^\circ$ seria aproximadamente 10^{129} vezes maior que em uma superfície com $\theta=110^\circ$ (VARANASI et al., 2015). Assim, uma superfície texturizada com regiões hidrofílicas e hidrofóbicas pode ser usada para criar uma condição de nucleação preferencial e evitar a perda das propriedades de superfícies super-hidrofóbicas.

Dependendo de como a água alcança uma superfície que apresenta o efeito lótus, esta pode se comportar como uma superfície hidrofílica, hidrofóbica ou super-hidrofóbica (CHENG; RODAK, 2005). Esta interação vai depender da relação entre o tamanho da gota condensada e a escala de rugosidade da superfície. O fato de que gotas com um range de tamanhos, menores ou maiores que a rugosidade da superfície, podem ser condensadas, fazem da condensação uma situação bem diferente do caso em que uma gota de dimensões consideráveis é depositada. A condensação de vapor de água sobre substratos super-hidrofóbicos pode induzir a molhabilidade por umedecimento caso o tamanho das gotículas seja inferior à escala de rugosidade. Isto ocorre porque, durante a condensação, gotas de água crescem ao longo de toda a superfície do substrato e não apenas na parte superior. E ainda, as gotas coalescem umas com as outras podendo preencher os espaços vazios, impedindo ou destruindo a interface de Cassie-Baxter, e inundar a superfície.

2.5 Transporte de calor e massa como consequência do processo de condensação e nucleação heterogênea

Conhecendo o fenômeno da condensação e seus efeitos sobre superfícies de diversos perfis de molhabilidade e rugosidade, o ponto a ser investigado é como conseguir a molhabilidade e a geometria ideal com o objetivo de maximizar a eficiência de coleta de água. Estudos envolvendo os efeitos da velocidade frontal do ar, molhabilidade e topografia no coeficiente de transferência de calor por condensação já foram realizados para aplicações em sistemas de aquecimento, ventilação e ar condicionado (MA et al., 2009; WANG; LIAW, 2012; MA et al., 2007; HONG; WEBB, 1999). No entanto, a maioria dos trocadores de calor possuem formas complexas, tendo em vista que são projetados tendo como principal preocupação a transferência de calor efetiva entre o fluido e o ar circundante. Além disso, aumentar a eficiência da coleta de água na superfície externa dos trocadores de calor raramente atraiu interesse científico

significativo. Portanto, os resultados convencionais obtidos por estudos relacionados a trocadores de calor convencionais não podem ser aplicados a sistemas de coleta de água. A condensação é um processo de mudança de fase amplamente empregado em vários processos industriais. Incrementar a taxa de transferência de calor latente de condensação e de transferência de massa é algo desejável quando se busca economizar energia e recursos naturais. A água que condensa e permanece sobre a superfície do sólido age como um resistor térmico entre o ar e a superfície fria. E este se torna o ponto desafiador quando se trata de incrementar a eficiência de trocadores de calor por condensação. Para alcançar a máxima eficiência seria ideal que condensação ocorresse gota a gota. Contudo, para que isto seja possível as gotas devem ser removidas rapidamente da superfície do coletor. Já que é fato conhecido que o aumento do diâmetro médio das gotas atua como uma barreira térmica (ZHANG et al., 2017).

Estudos anteriores mostraram o aumento da transferência de calor em superfícies com gradientes de molhabilidade (YAO; SONG; JIANG, 2011). A incidência de gotas sobre superfícies com diferentes perfis de molhabilidade implica em diferentes áreas de contato, ângulos de contato e histerese de ângulo de contato. Para esta finalidade, os efeitos de tamanho e muitos outros fatores dinâmicos devem ser considerados.

Na parte com revestimento hidrofílico ocorre a nucleação heterogênea que resulta em alta resistência térmica pela formação de uma camada de líquido sobre a superfície. Já na região hidrofóbica ocorre à condensação gota a gota e as gotas condensadas podem ser removidas facilmente, seja por gravidade ou por uma corrente de ar, o que reduz a resistência térmica drasticamente (LEE et al., 2012). A modificação química de superfícies visando à obtenção de diferentes aspectos de molhabilidade (regiões hidrofílicas e hidrofóbicas em uma mesma superfície) é uma forma de se obter o controle do movimento de fluidos dentro de micro canais (GARROD et al., 2007). O transporte de fluidos dentro de microcanais em sistemas abertos sobre superfícies bidimensionais pode ser dividido, de modo geral, em duas partes: movimentos automotores e movimentos controláveis (YAO; SONG; JIANG, 2011).

O movimento de gotas em superfícies sólidas pode ser induzido por gradientes químicos ou térmicos, no qual um efeito conhecido como efeito Marangoni desempenha um papel

importante (BROCHARD-WYART, 1989). O efeito Marangoni, muito aplicado para induzir o movimento de líquidos, é o efeito produzido por um gradiente de tensão superficial devido a existência de um gradiente de concentração (GORDEEVA; LYUSHNIN, 2016). Whitesides et al., por outro lado, foram os primeiros a relatar o movimento de gotas de água sob efeito de gradiente de molhabilidade (WHITESIDES, 1992). O movimento automotor da gota é guiado pelo desbalanceamento entre forças adesivas e repulsivas provocado por gradiente de tensão superficial agindo na interface sólido-líquido. A introdução de gradiente com estímulo-resposta permite o controle externo deste movimento. Alguns estímulos, como os luminosos, campos elétricos, gradientes químicos e vibrações podem ser aplicados como forma de controlar externamente os movimentos (YAO; SONG; JIANG, 2011).

Uma aplicação importante para superfícies em que gotas têm movimentos automotores é aumentar a transferência de calor na superfície sólida. Quando o vapor úmido passa por uma superfície hidrofóbica mais fria que o ambiente, gotas de água são nucleadas e condensam no substrato. A remoção rápida da água condensada no substrato frio é uma forma de manter um fluxo de transferência de calor. Quando uma gota tem seu movimento induzido por gradiente de tensão superficial este movimento tende a ocorrer na direção em que se encontra a região com maior grau de molhabilidade. Estando o gradiente de molhabilidade orientado para fora da superfície do trocador de calor a eficiência na troca térmica é elevada. Além disso, pequenas gotas (0,1-0,3 mm) sob a ação do gradiente de molhabilidade podem ser de cem a mil vezes mais rápidas que gotas em um fluxo de Marangoni, que é estimulado por gradientes de concentração (DANIEL, 2001). Superfícies com essas características encontram diversas aplicações em dispositivos de coleta de água, dessalinização, controle térmico, geradores de potência industriais e no aquecimento e arrefecimento de edifícios (GARROD et al., 2007; WAHLGREN, 2001; PINHEIRO et al., 2018). Materiais cuja superfície permita esse tipo de modificação também são de grande importância para estudo de crescimento de células, manipulação de proteínas e no revestimento de superfícies, criando o efeito anti-orvalho (ITO, 1999)(YINGDA; WATSON; BRUENING, 2003)(MAESTRE-VALERO et al., 2011).

É possível criar gradientes de molhabilidade através do controle da rugosidade da superfície. E ainda, criar um caminho através do qual se pode guiar a gota. O

comportamento da condensação sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e rugosidade foi investigado por Lee et al.. Nesse trabalho, os autores determinaram que o diâmetro máximo da gota que pode permanecer aderida a uma superfície vertical depende do balanço entre a força capilar devido ao ângulo de contato de histerese e a força gravitacional (DANIEL, 2001). Depois de atingido este diâmetro crítico a gota rola sobre a superfície sob os efeitos do próprio peso.

A formação de uma fina camada de água ocorre tanto para superfícies hidrofóbicas quanto para as hidrofílicas tão logo a superfície é resfriada. Isto revela que a rugosidade em micro e nano escala de uma superfície exerce um papel importante no comportamento da condensação porque caso haja uma baixa rugosidade, o relevo é imediatamente coberto pelo filme de água (LEE et al., 2012). Ao utilizar uma superfície posicionada verticalmente, a água tenderá a fluir para baixo devido à gravidade, até parar na extremidade inferior desta. Em uma superfície hidrofílica resfriada a água tende a formar uma gota grande que não possui energia cinética suficiente para superar o efeito de borda e a força de fixação na linha de contato (CHOO; CHOI; LEE, 2015). O volume da gota aumenta até atingir o volume crítico e cair. Isto ocorre, quando o valor máximo da área da seção transversal é alcançado. A área da seção transversal pode ser obtida através do balanceamento entre a força gravitacional e a força capilar. Para superfícies condensadoras de água gota a gota típicas em que a remoção é feita pela própria gravidade, o tamanho da gota deve ser maior ou igual ao comprimento capilar ($\approx 2,7$ mm) para superar a força de fixação da linha de contato (DIMITRAKOPOULOS; HIGDON, 1999).

Devido à grande diferença na taxa de condensação, quando analisamos o fenômeno sobre uma superfície de molhabilidade texturizada ou misturada em regiões super-hidrofóbicas e super-hidrofílicas outro fenômeno passa a ocorrer. Como é de se esperar, as regiões super-hidrofílicas são facilmente preenchidas pelo filme de água, enquanto que a região super-hidrofóbica somente coleta algumas pequenas gotículas (VARANASI et al., 2015). As gotículas coalescem formando gotas maiores rapidamente na região super-hidrofílica, mas dificilmente rolam até a borda da superfície devido ao grande contraste de molhabilidade (grande diferença entre os ângulos de recuo θ_r e de avanço θ_a) na superfície texturizada (CHOO; CHOI; LEE, 2015). Logo, a gota precisa adquirir um

volume crítico para superar a barreira formada entre estas regiões. O aumento de volume demanda certo tempo já que a resistência térmica entre a superfície resfriada e o ar no entorno aumenta conforme o tamanho da gota aumenta (LEE et al., 2012). Para entender como isso acontece é preciso analisar o que ocorre no entorno de uma gota formada por condensação e coalescência sobre a superfície. A concentração do vapor próximo da interface gás-líquido é menor do que no bulk de ar úmido devido à resistência da camada de transição ar-vapor. Assim, a temperatura na interface gás-líquido é menor que a temperatura de saturação do vapor de água puro (WANG et al., 2015). Isto leva à estagnação da interface gás-líquido, o que diminui a taxa com a qual o vapor condensa sobre a gota. Quando a fração em massa de água no ar é de 90% a taxa de transferência de calor é reduzida para 10% do valor referente ao vapor de água puro (WANG et al., 2015). Isto mostra os fortes efeitos causados na transferência de calor pela presença da interface de ar insaturado de umidade. Considerando que a fração em massa de vapor de água no ar saturado à temperatura ambiente é de no máximo 3% a redução na taxa de transferência de calor é muito maior. Em consequência disso o tempo necessário para uma gota atingir o volume crítico é muito grande.

As superfícies hidrofílicas possuem uma taxa de condensação superior no estágio inicial da coleta. Contudo, uma vez recobertas pelo filme de água esta taxa tende a ser reduzida pela mudança na energia de superfície e na taxa de transferência de calor. A vantagem da superfície texturizada encontra-se justamente em impedir a formação de um filme contínuo, dando preferência à formação de gotas devido a área delimitada. Watanabe e. al. demonstraram em seu trabalho que a taxa de transferência de calor é reduzida de 15 a 20 vezes devido a formação de um filme de água ao invés de gotas (WATANABE; ARITOMI; MACHIDA, 2014). A transferência de calor e massa sobre superfícies hidrofílicas, super-hidrofílicas ou de molhabilidade texturizada é limitada pela etapa de remoção. Logo, o foco dos recentes trabalhos na área é o estudo da aplicação de superfície super-hidrofóbicas que possuem taxa de remoção de água elevada. Apesar de possuírem taxa de condensação inferior este tipo de superfície tem apresentado melhores resultados quando aplicadas em tocadores de calor por condensação, como será discutido a seguir.

Mais recentemente tem sido demonstrado que materiais super-hidrofóbicos texturizados apresentam repelência à água tão grande que gotas de tamanho milimétrico são ejetadas

dessas superfícies (MOUTERDE et al., 2017). Contudo, apesar desta repelência elevada, estes materiais geralmente ficam úmidos quando expostos a névoa ou a atmosfera com umidade relativa alta. Gotas cujos tamanhos são comparáveis às dimensões da rugosidade ou morfologia da superfície podem nuclear e crescer dentro da estrutura e não apenas no topo, como seria esperado. Esta formação de gotas de Wenzel pode muitas vezes destruir a super-hidrofobicidade (CHENG; RODAK, 2005). A água pode permanecer fortemente presa dentro da estrutura da forma descrita acima, o que resulta em um comportamento hidrofílico da superfície permitindo a deposição e acumulação do orvalho. Uma grande gota em contato com este sólido umedecido também será fixada, devido às múltiplas pontes fornecidas pelos pontos úmidos subjacentes. No ar úmido, gotas de água de qualquer tamanho entre a névoa e a chuva agora podem ser capturadas no material anteriormente repelente, mesmo quando é inclinado. A remoção depende agora da força gravitacional que irá sobrepor a força adesiva capilar quando a gota atingir um tamanho crítico (NARHE; BEYSENS, 2004).

Narhe et al. investigaram as principais características da condensação de água sobre uma superfície revestida por pilares quadrados super-hidrofóbicas. Segundo os autores, os fenômenos observados nesse caso podem ser generalizados para outras geometrias de superfície (NARHE; BEYSENS, 2007). Eles relatam ainda que a rugosidade e a retenção de ar em sua estrutura podem melhorar a capacidade de secagem de superfícies super-hidrofóbicas.

Durante a condensação estável, enquanto o volume de uma gota cresce proporcionalmente com o tempo e o raio da gota, aproximadamente $R \approx t^{1/3}$, a interação entre as gotas é a chave para a dinâmica. Em uma superfície plana, a ocorrência do redimensionamento causado pela coalescência faz com que o raio médio das gotas cresça linearmente com o tempo (NARHE; BEYSENS, 2007). Em substratos texturizados, a coalescência modifica grandemente a dinâmica de crescimento. A presença de um cruzamento entre os estágios iniciais e finais, como a coalescência entre uma gota grande e outras menores que acabaram de ser formadas, é essencial para fenômenos geometricamente dependentes. Gotas grandes tendem a permanecer na parte superior da estrutura enquanto as gotículas podem ser formadas nos vales e na base. Durante os estágios iniciais, o tamanho da gota é muito menor que as dimensões típicas do padrão da

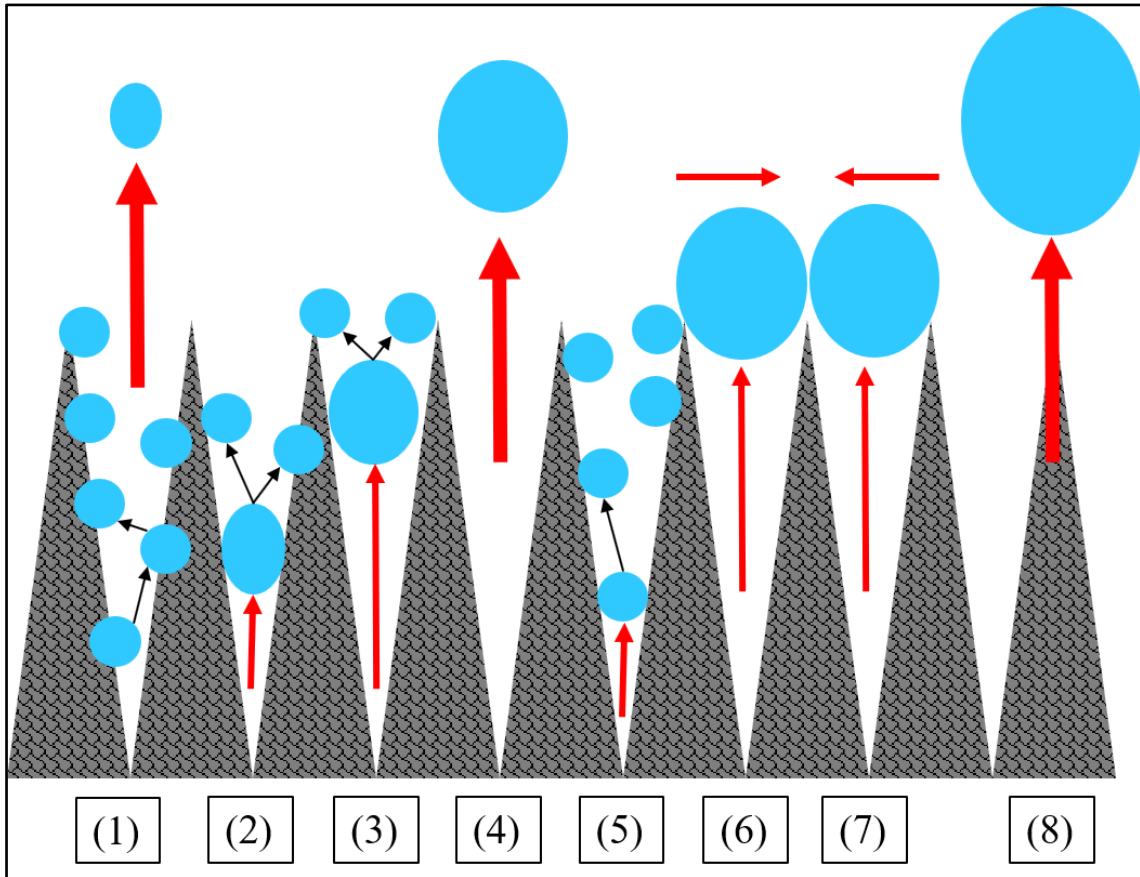
superfície e ela interage com a superfície como se a mesma fosse plana. Nos estágios finais do processo, o tamanho da gota é muito maior que a escala do padrão da superfície e ela, portanto, se apoia sobre a superfície rugosa. A super-hidrofobicidade prevalece somente neste último estágio e os estados de Cassie-Baxter e Wenzel podem ser observados.

A solução que tem sido buscada para isto é adicionar às superfícies super-hidrofóbicas texturas em escala submicrométrica ou até nanométrica, dando a elas assim um caráter de múltiplos níveis de rugosidade (WISDOM et al., 2013). Miljkovic et al. reportaram que gotas com diâmetros entre 10 e 100 μm podem condensar sobre nanotexturas mantendo mobilidade suficiente para permitir transferência eficiente de energia da superfície para a gota. Esta transferência resulta em ganho de energia cinética que por vezes resulta no salto da gota para longe da superfície (MILJKOVIC et al., 2013). Esta propriedade foi reportada quando superfícies com dois níveis de rugosidade foram expostas a condições típicas de perda de super-hidrofobicidade (LV et al., 2013).

Na Figura 2.5 é mostrado um modelo de estrutura formada por agulhas cônicas cujas paredes apresentam texturas. Esta estrutura foi inspirada nos olhos do besouro *Psaltoda Claripennis*, a qual tem propriedades anti-orvalho (WISDOM et al., 2013). Esta estrutura cônica, como reportado por Mouterde et al., têm comprimento de 115 nm e base com 52 nm de diâmetro. Esta estrutura super-hidrofóbica apresenta ângulo de contato com água de 170° . Ainda, segundo os autores, esta estrutura influencia na adesão da água sobre a superfície de duas maneiras: primeiramente, impedindo a condensação na base das estruturas, já que não há espaçamento entre estas; e ainda, promove uma expulsão por pressão de Laplace das gotas para fora da textura, prevenindo a formação de pontos com acúmulo de água que posteriormente viriam a contribuir para a fixação de grandes gotas de água sobre a superfície (MOUTERDE et al., 2017).

Este efeito reduz a adesão pela formação de microgotas ao invés de um filme contínuo sobre a superfície. E ainda, contribui para predominância do estado de Cassie-Baxter sobre o de Wenzel. Estudos recentes têm mostrado que é possível remover gotículas de superfície super-hidrofóbicas estruturadas independente da gravidade como consequência do aumento rápido de energia de superfície da gota e da grande diferença de energia superficial entre a gota e a superfície.

Figura 2.5 - Esquema de superfície com dois níveis de rugosidade e do salto de gotas para fora da superfície.



Estágios da condensação e do salto de gotas para fora de uma superfície super-hidrofóbica com múltiplos níveis de rugosidade.

Fonte: Produção do autor.

Este Fenômeno é baseado numa elevada taxa de condensação em superfícies com vários níveis de rugosidade (BOREYKO; CHEN, 2009). A rugosidade em escala nanométrica beneficia o processo reduzindo a fração sólida e quebrando a simetria da gota coalescida (LAFUMA; QUÉRÉ, 2003). Como resultado, a gota acelera e decola perpendicularmente à superfície, ou seja, ela salta da superfície. Isto aumenta a taxa de transferência de calor por condensação em relação aos sistemas convencionais através do aumento da densidade média de pequenas gotículas as quais transferem calor mais eficientemente do vapor para o substrato (MILJKOVIC; ENRIGHT; WANG, 2012). Em seu trabalho, Miljkovic et al. demonstraram experimentalmente que aumentos de 25% no fluxo de calor global e de 30% no coeficiente de transferência de calor de condensação podem ser obtidos ao se usar

superfícies super-hidrofóbicas com vários níveis de rugosidade (MILJKOVIC et al., 2013). Os autores investigaram o comportamento de tubos de cobre (Cu) revestidos com nanoestruturas de óxido de cobre funcionalizado.

O esquema demonstrando as etapas de como este processo ocorre é apresentado na Figura 2.5. Estas etapas são descritas com base em trabalhos recentes que relatam o salto de gotas de tamanhos milimétricos impulsionado pelo rápido ganho de energia causado pela coalescência (LIU et al., 2014; VAHABI et al., 2018; MILJKOVIC et al., 2013; ZHANG et al., 2017). Estas etapas são descritas a seguir:

1- No início do processo gotículas são formadas por condensação ao longo de toda a superfície. Algumas gotículas de tamanho micrométrico ganham energia de superfície rapidamente e saltam devido a sua rápida formação. A formação rápida das gotas depende de condições ambientais que resultem em altas taxas de condensação e, portanto, no aumento rápido do tamanho da gotícula.

2- Por possuírem dimensões superiores ao nível de rugosidade as gotículas interagem com as paredes das agulhas como se fosse uma superfície super-hidrofóbica de modo que possuem mobilidade. As gotículas se movem em direção às outras coalescendo e formando gotas que não podem mais ocupar o espaço entre as agulhas.

3- As gotas formadas por coalescência se move para fora da superfície devido ao gradiente de pressão de Laplace, que é consequência do formato das agulhas.

4- Estas gotas podem coalescer com outras gotículas ao longo do caminho ganhando energia cinética rapidamente sendo ejetadas da superfície. A probabilidade de que este tipo de salto ocorra é menor uma vez que a formação da gota e sua elevação até a parte superior da estrutura acontece de maneira mais gradual que no caso anterior;

5- Ao saltar a gota remove toda a água que estava na estrutura, deixando a superfície seca e pronta para que o processo reinicie;

6- Esta etapa pode ocorrer caso a gota não seja ejetada, devido a sua formação não ter ocorrido rápido o suficiente para provocar sua ejeção. Assim, a gota se mantém sobre a estrutura apoiada sobre uma interface de Cassie-Baxter.

7- Quando duas ou mais gotas, como a descrita no estágio anterior, encontram outras no mesmo estado ou que estão sendo ejetadas nas suas vizinhanças o processo de coalescência ocorre.

8- O processo descrito no estágio 7 envolve gotas de tamanho muito maior que no caso do estágio 4. O ganho abrupto de energia de superfície faz com que gotas, cujos tamanhos podem alcançar alguns milímetros, sejam ejetadas. Este tipo de salto tem maior probabilidade de ocorrer que o caso descrito no estágio 4 devido à forma abrupta de ganho de energia e por elas estarem posicionadas fora da estrutura quando a coalescência ocorre.

Apesar do grande aumento reportado pelos autores estes citam limitações para que este salto ocorra e que sejam, portanto, obtidos tais resultados. Segundo os autores, este fenômeno só foi observado, em seus experimentos, quando $S < 1,12$. Para valores de $S > 1,12$, ocorre a transição para o que os autores chamaram de molhabilidade por inundação em que a superfície perde sua característica de super-hidrofobicidade.

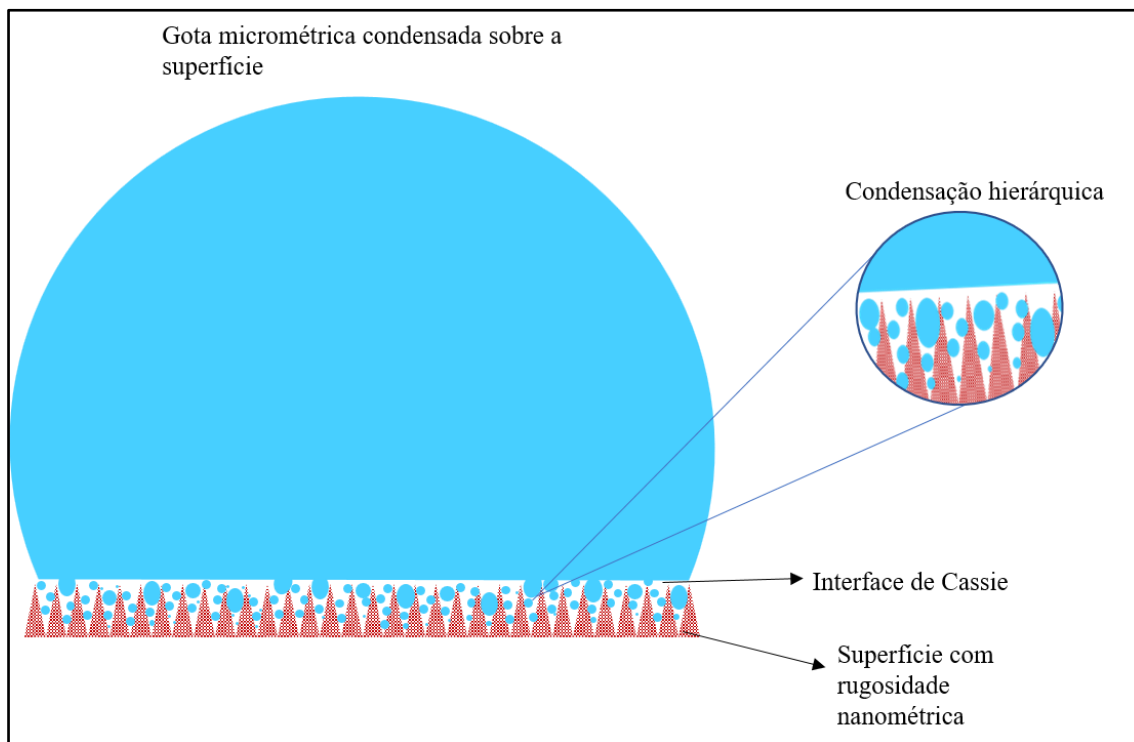
Neste estado, gotas de Wenzel se formam e permanecem presas à superfície. Ainda segundo os autores, este processo de transição não pôde ser revertido mesmo após o aquecimento da superfície. A explicação para isto se dá do fato de que a baixos valores de S ($S < 1,12$) as gotas se formam com grandes espaços entre elas, mantendo assim regiões da estrutura do material livres para repeli-las. Para altos valores de supersaturação ($S > 1,12$), a densidade de nucleação de gotas cresce até o ponto em que a interação gota/gota ocorre em um comprimento similar à escala da nanoestrutura criando uma condição para o estado de molhabilidade parcial ou hidrofobicidade de Wenzel (MILJKOVIC et al., 2013).

Em uma abordagem mais recente, foi demonstrada a remoção eficiente de gotas condensadas, com dimensões em micro e nanoescala, sem a necessidade de ocorrência do salto para longe da superfície. Isto foi feito através do desenvolvimento de superfícies que combinam rugosidades em micro e nanoescala, como esquematizado na Figura 2.6. Nesta estrutura, as pontas representam a rugosidade em nível micrométrico e a textura na superfície da estrutura triangular representa a rugosidade na escala nanométrica. A função da estrutura micrométrica é garantir a estabilidade da gota de dimensões maiores, com diâmetro de até alguns milímetros. Isto permite que as gotas condensadas sobre a

superfície atuam como coletoras das gotículas condensadas sob elas. A estrutura nanométrica garante que nanogotas sejam condensadas mantendo elevado grau de mobilidade. Este mecanismo atua independentemente da remoção gravitacional clássica e por longos períodos. Conhecida como condensação hierárquica, essa abordagem combina a coalescência espontânea entre gotas que possuem dimensões milimétricas, e muitas nanogotas condensadas na interface de Cassie-Baxter. A ocorrência deste fenômeno é demonstrada esquematicamente na Figura 2.6. A condensação hierárquica contorna o problema da redução da transferência de calor devido ao aumento no diâmetro médio das gotas sobre a superfície. A presença da camada de ar, interface de Cassie-Baxter, entre a gota e a superfície é essencial para que a condensação continue ocorrendo (YAN et al., 2019b).

A condensação hierárquica possui três vantagens principais, tratando-se da transferência de calor, quando comparada à condensação de gotículas sobre uma superfície nanoestruturada com perfil único de rugosidade. A primeira, é que a remoção das gotículas em direção à gota de Cassie-Baxter ocorre devido à rugosidade divergente da microescala. A ocorrência deste tipo de movimento elimina a possibilidade da ocorrência do umedecimento por inundação da superfície, comum em superfícies nanoestruturadas com perfis únicos de rugosidade, que promove a perda da super-hidrofobicidade. A capacidade da condensação hierárquica de superar esta limitação das superfícies super-hidrofóbicas permite a utilização de toda a área da microescala para condensação. A segunda e principal vantagem da condensação hierárquica é a capacidade de limitar o tamanho máximo de gota a ser coalescida sem a necessidade da aplicação de gradientes de molhabilidade, que promovem a nucleação heterogênea (VAHABI et al., 2018). A terceira vantagem está relacionada ao fato de a condensação hierárquica promover um incremento na taxa de aumento do diâmetro médio das gotas individuais. À medida que o diâmetro da gota aumenta a área coberta por ela também aumenta. Com a eliminação do umedecimento por inundação da superfície a gota pode crescer e se espalhar livremente sobre a interface de Cassie-Baxter. Isto aumenta a área de coleção das nanogotas e garante maior estabilidade à condensação hierárquica no longo prazo, quando comparada ao salto de gotículas (YAN et al., 2019b).

Figura 2.6 - Esquema do processo de condensação hierárquica.



Fonte: Produção do autor.

2.6 Mecanismos relacionados à coleta de água a partir do ar atmosférico

A coleta eficiente da água contida no ar atmosférico, seja na forma de névoa ou na forma de vapor (umidade relativa), tem sido objeto de grande interesse como forma de solucionar o problema da escassez. Recentemente, foi mostrado que a modificação da molhabilidade de superfícies pode aumentar o desempenho de dispositivos de coleta de água a partir da umidade (SEO et al., 2016). Contudo, dependendo das condições em que a coleta é realizada, diferentes conclusões sobre as características da superfície ideal para esta aplicação são obtidas. Apesar da modificação de uma superfície aumentar sua capacidade de coleta, esta tem comportamentos completamente diferentes se usada para retirar a água presente no ar na forma de gotículas ou na forma de vapor. Por exemplo, uma superfície hidrofóbica geralmente mostra-se a melhor quando usada para capturar gotículas do ar ao passo que apresenta um desempenho pobre se usada para coletar água na forma de vapor (SEO et al., 2016). Outro fator relevante é que alguns estudos têm mostrado que superfícies com molhabilidade heterogênea podem apresentar uma eficiência inferior na coleta de água já que as gotículas podem ficar presas na interface

entre as regiões hidrofóbicas e hidrofílicas. O formato da superfície também influencia diretamente em sua eficiência.

Lee et al. mostraram que para superfícies super-hidrofílicas o formato ideal a ser usado é o tubular já que em amostras retangulares a água coletada pode ficar presa devido aos efeitos de borda (LEE et al., 2012). Enquanto que as amostras tubulares favorecem a drenagem, uma vez que as gotas precisam de menos energia para superar sua forte interação com a superfície escorrendo mais rapidamente até a parte inferior do tubo (DANIEL, 2001) (XI et al., 2009). Outro estudo mostra que existe uma dependência entre a eficiência de coleta e o ângulo de inclinação da superfície em relação ao fluxo de ar úmido. Neste, os autores mostraram que uma superfície super-hidrofílica só apresenta desempenho superior a outra super-hidrofóbica ou com gradiente de molhabilidade apenas para ângulos de inclinação superiores a 60° (CHOO; CHOI; LEE, 2015). Esta conclusão foi baseada no fato de que as gotas precisam adquirir uma massa significativamente maior para que possam se livrar, através da força gravitacional, da forte interação que possuem com a superfície super-hidrofílica do que com as demais. Estes resultados sugerem que a capacidade de coleta de uma superfície depende tanto das condições ambientais em que a coleta será realizada quanto das demais variáveis introduzidas ao longo do experimento, como formato do substrato e gradientes de molhabilidade.

Para entender o que diferencia o desempenho de cada tipo de superfície é preciso entender primeiro os mecanismos da coleta de água a partir do ar atmosférico. Seo et al. assumiram que este processo ocorre em três etapas sendo a primeira o transporte da umidade até a superfície, a segunda a captura da umidade e, a terceira, a remoção da água da superfície. Dentre estas etapas, apenas a primeira é completamente independente do tipo de superfície. Segundo os autores, a eficiência do processo é limitada pela menos eficaz destas três etapas (SEO et al., 2016).

Numa condição em que o ar esteja supersaturado de umidade, como em um nevoeiro por exemplo, gotículas colidem diretamente com a superfície numa frequência alta, sendo capturadas e formando gotas maiores rapidamente. Logo o fenômeno da condensação tem pouca contribuição neste processo e o fator realmente determinante é o quão rápido as gotas formadas são removidas da superfície.

Mais recentemente algumas superfícies com gradientes de molhabilidade têm obtido bons resultados na coleta de água da atmosfera de forma passiva. A ideia de utilizar essas estruturas para a retirada de água do nevoeiro foi inspirada no besouro *Stenocara*, o qual sobrevive em uma região árida da Namíbia graças a uma microestrutura constituída de regiões hidrofóbicas e hidrofílicas em sua carapaça. Tal microestrutura é capaz de coletar as gotículas de água do nevoeiro. Nessa região o nevoeiro que ocorre em determinados horários do dia é a única fonte de água disponível, a qual apresenta gotículas cujo diâmetro varia entre 1 e 40 μm . A superfície da carapaça do *Stenocara* é revestida por um arranjo aleatório hidrofílico que é o responsável por transportar a água coletada até a boca do animal. Estes arranjos são constituídos de canais com dimensões que variam entre 0,5 e 1,5 mm. Estas regiões hidrofílicas são cercadas por um tipo de cera hidrofóbica formando assim um arranjo hexagonal de 10 μm de diâmetro, aproximadamente. Para coletar a água o besouro abre suas asas expondo a carapaça à nevoa. Assim, as gotículas presentes ali incidem nas regiões contendo a cera hidrofóbica sendo repelidas até atingirem uma região hidrofílica onde são depositadas e então são formadas gotas maiores por coalescência. As gotas formadas sobre a região hidrofílica crescem e coalescem entre si até formar gotas com dimensões superiores às dos hexágonos. As regiões hidrofóbicas limitam o tamanho máximo que a gota pode alcançar naquele espaço. Assim, ao aumentar seu diâmetro para além desse limite, a gota é repelida e ganha mobilidade sobre a superfície rolando sob ação da gravidade e através dos canais hidrofílicos até a boca do besouro (NARHE; BEYSENS, 2006).

Garrod et al. avaliaram a eficiência da microcondensação em uma estrutura parecida com a encontrada no besouro. Nesse trabalho os autores usaram o polibutadieno fluorado via plasma para confeccionar a parte hidrofóbica e o poli (tetrafluoretileno) tratado via plasma para obter a parte hidrofílica da superfície. Como mostrado pelos autores, a maior eficiência foi obtida nas amostras com maior variação de grau de molhabilidade, chegando a 3,5 g/cm^2 após duas horas de exposição da amostra à atmosfera úmida.

No caso da coleção a partir do ar insaturado de umidade, sem gotículas, o vapor de água deve condensar sobre a superfície. Aqui a barreira de energia de condensação torna-se outro fator determinante, apesar de não reduzir a relevância de se remover o mais rápido possível a água colhida. A taxa de captura de água para cada tipo de superfície é

fortemente afetada pela taxa de nucleação ou barreira de energia de nucleação a qual está relacionada diretamente com a molhabilidade da superfície. Logo, as superfícies super-hidrofílicas podem ter grande vantagem na coleta de vapor em relação às super-hidrofóbicas devido à maior eficiência na condensação de vapor de água. A coleta de vapor de água do ar parcialmente úmido é uma vertente mais desafiadora, pois aumenta os pré-requisitos a serem cumpridos pela superfície a ser usada, uma vez que é preciso um baixo ângulo de histerese para que as gotas formadas possam deslizar sobre a superfície, facilitando sua remoção (SEO et al., 2016). Contudo, esta é uma característica de superfícies hidrofóbicas ou super-hidrofóbicas. O que dificulta a junção de altas taxas de condensação e remoção da água coletada em uma mesma superfície (LALIA et al., 2013).

A coleta de água a partir do ar insaturado de umidade requer temperatura abaixo do ponto de orvalho para que o vapor condense. Uma espécie de rã verde, a *Litoria Caerulea*, que pode ser encontrada em uma região tropical no norte da Austrália usa este mesmo esquema para coletar água da umidade do ar. Esta região australiana é conhecida por possuir uma estação bastante chuvosa e outra extremamente seca. A maioria das espécies de animais migra durante a estação mais seca para regiões onde ainda existam fontes de água. No entanto, esta espécie de rã permanece em seu habitat mantendo-se ativa sem acesso a nenhuma fonte de água líquida. Outro fato interessante é que esta espécie se mantém ativa não apenas em noites quentes e úmidas, mas também naquelas relativamente frias. A explicação encontrada para isto é o fato de a temperatura corporal deste animal ser abaixo de 12,5°C. Assim, acredita-se que a condensação que ocorre ao longo de toda a superfície de seu corpo forneça a água necessária para sua sobrevivência durante este período (TRACY; LAURENCE; CHRISTIAN, 2011).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como citado na introdução, neste trabalho foram desenvolvidos estudos relacionados a dois métodos de coleta de água da atmosfera. Devido às especificidades de cada um, discutidas na fundamentação teórica desta tese, foi necessário o desenvolvimento de superfícies com características otimizadas para cada método através de procedimentos específicos. E ainda, aqui é descrita a evolução dos processos de crescimento via TCVD (do inglês – *Thermal Chemical Vapor Deposition*), de modificação superficial e morfológica dos nanotubos de carbono ao longo do desenvolvimento do trabalho. O método TCVD tem sido amplamente aplicado para o crescimento de nanotubos de carbono devido às temperaturas típicas de síntese, entre 600°C e 1000°C, e à maior facilidade de controle dos parâmetros em comparação com as demais técnicas (SINNOTT; ANDREWS; SINNOTT, 2010). Além disso, grande variedade de diâmetros e de graus de alinhamentos podem ser obtidos sobre diversos substratos (ANTUNES, 2007; SILVA et al., 2017; PINHEIRO et al., 2018; RIBEIRO, 2013). Nesse trabalho foi utilizado um forno tubular, contendo um tubo de quartzo de 1,2 m de comprimento e 50 mm de diâmetro interno, para todos os crescimentos.

A metodologia usada neste trabalho foi dividida em duas partes, a primeira voltada para o método passivo e a segunda para o ativo.

3.1 Obtenção de amostras para utilização na coleta de água através do método passivo

3.1.1 Síntese de nanotubos de carbono verticalmente alinhados

Como substratos para o crescimento dos VACNTs foram utilizados o feltro de fibra de carbono (FFC) e telas e chapas de aço inoxidável 316L de 10 x 10 mm. Uma solução de $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2)$ na proporção de 1g de nitrato de ferro III e 0,36g de nitrato de cobalto II em 50mL de etanol absoluto foi preparada para ser usada como fonte de partículas catalisadoras para o crescimento dos nanotubos de carbono.

Esta solução, chamada a partir de agora de catalisador ferro/cobalto, foi depositada por gotejamento sobre as amostras rotacionando em alta rotação (método conhecido por seu nome em inglês - *Spin Coating*) nas placas de aço 316L. Nas amostras com formato

tridimensional como a tela de aço e o feltro de fibra de carbono a deposição foi realizada através da imersão das amostras na mesma solução (método conhecido pelo seu nome em inglês- *Dip Coating*). Após a deposição das partículas catalisadoras as amostras foram aquecidas a 60°C em uma estufa para evaporação do solvente.

Com o intuito de criar uma barreira contra a difusão do carbono e das partículas catalisadoras para dentro do substrato de aço 316L (telas e chapas) foi realizado um tratamento prévio à deposição do catalisador, que consistiu na oxidação destas a 550°C durante 10 minutos ao ar. No caso das demais amostras nenhum pré-tratamento foi requerido.

Nesta etapa do trabalho foram empregados dois processos de obtenção de nanotubos de carbono. No processo de crescimento n° 1 foi usada uma solução de cânfora em hexano ($C_{10}H_{16}O + C_6H_{14}$) de 200 g/L como fonte precursora de carbono. Esta solução foi inserida a taxa de 0,4 mL/min em uma em uma câmara de evaporação/sublimação acoplada ao tubo de quartzo que foi previamente aquecida a 200°C. No processo de crescimento n° 2 as fontes precursoras de carbono usadas foram o etanol 95% na forma de vapor e o gás acetileno ($C_2H_5OH + C_2H_2$). O gás acetileno foi adicionado com vazão de 60 sccm. O etanol foi inserido em uma câmara aquecida a 100 °C a uma taxa constante de 1 mL/min. A vazão de ambas as soluções para dentro da câmara foi controlada por uma eletroválvula.

Um fluxo de 200 sccm de argônio (Ar) foi inserido na câmara de evaporação para arrastar o vapor das soluções e manter uma atmosfera inerte no interior do reator. O Ar foi inserido sempre com 20 minutos de antecedência para garantir uma purga eficiente tanto no tubo de quartzo quanto na câmara de evaporação.

Os crescimentos sobre as telas e as chapas de aço 316L foram realizados a 700 °C. Sendo os crescimentos sobre os feltros de fibra de carbono realizados a 650 °C. Ambos os processos de síntese tiveram duração de 20 minutos.

3.1.2 Funcionalização dos VACNTs

A etapa de funcionalização dos VACNTs tem como objetivo a inserção de grupos oxigenados na superfície dos nanotubos, o que gera uma alteração na energia de superfície do material e, conseqüentemente, na molhabilidade. O plasma de oxigênio foi realizado

utilizando-se um reator de deposição química na fase de vapor assistido por plasma de micro-ondas, do inglês - *Micro-Wave Chemical Vapor Deposition*, MWCVD. Este reator conta com um magnetron de forno de cozinha com uma potência máxima de micro-ondas de 800 W. Em todos os experimentos a pressão interna do reator foi mantida em 5 torr com um fluxo de 10 sccm de oxigênio. Esta etapa teve duração de 30 segundos. Por se tratar de um processo já bem estabelecido foi apenas adaptado para as amostras deste trabalho não sendo realizadas variações dos parâmetros de tratamento (RAMOS et al., 2011; LOBO et al., 2012b).

3.1.3 Deposição de polietileno (PE)

A deposição do polietileno (PE) foi a alternativa buscada para evitar a remoção dos VACNTs do substrato durante o processo de coleta de água. Uma solução foi preparada dissolvendo o polietileno no solvente xileno (C_8H_{10}). Foram preparadas soluções com concentrações de 0,5%, 1% e 4% peso por peso de PE em xileno. As soluções foram preparadas com a adição da quantidade adequada do PE sólido em xileno. Para obter a solubilidade total a mistura esta foi aquecida a $90^{\circ}C$ por 15 minutos, aproximadamente.

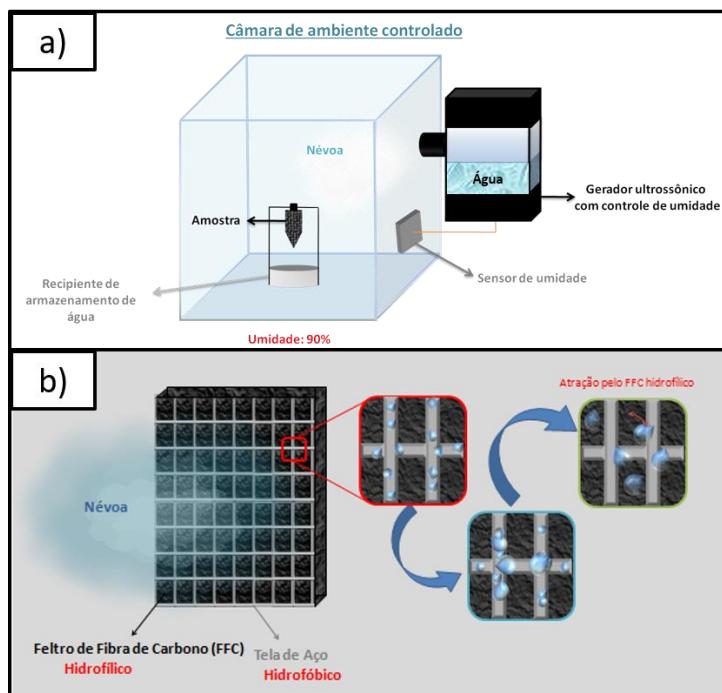
As amostras foram imersas por poucos segundos na solução e em seguida foram secas a $150^{\circ}C$ por duas horas. Para cada concentração da solução foram feitas deposições de 1, 3 e 9 camadas para analisar qual seria a espessura ideal. A espessura ideal a ser utilizada é aquela na qual a morfologia final do compósito é a mais próxima possível da amostra não revestida e em que se mantém adesão suficiente para evitar a remoção dos VACNTs do substrato.

3.1.4 Sistema de coleta de água

Para os testes das amostras para a coleta da água através do método passivo foi projetada uma câmara com umidade controlada, na qual as amostras foram inseridas em um suporte e mantidas neste ambiente por longos períodos para avaliar sua capacidade em relação à coleta de água em ambiente úmido. Foi acoplado à câmara um umidificador marca/modelo Relaxmedic/RMHDO118A que permite o controle da umidade de 45% a 90%. Este umidificador é feito partir de um sonicador que produz névoa de alta densidade que simula as condições necessárias para que a coleta de forma passiva possa ocorrer. Um esquema da câmara é mostrado na Figura 3.1a.

A saída de vapor do umidificador foi acoplada à entrada da câmara. Para evitar a saturação da umidade do ar no interior foi instalado um pequeno ventilador com velocidade controlável na saída da câmara.

Figura 3.1 - Esquema da câmara climatizada montada artesanalmente e exemplificação dos mecanismos de coleta.



(a) Esquema da câmara climatizada montada para testes de coleta de água de ambiente úmido; (b) Esquema da montagem das amostras para coleta passiva e exemplificação dos mecanismos de coleta.

Fonte: Produção do autor.

Os testes de coleta passiva de água e a observação dos mecanismos da coleta foram baseados na ideia de usar um gradiente de molhabilidade para montar as amostras. Este contraste consiste na coleta das gotículas da névoa pela parte hidrofóbica ou super-hidrofóbica e a atração das gotas formadas pela parte super-hidrofílica das amostras. Os testes de coleta tiveram duração de 4 horas, após este período foi mensurada a massa de água coletada. Para este teste as amostras foram divididas em dois grupos. O Grupo 1 foi constituído apenas por amostras com um tipo de molhabilidade (Tabela 3.1). No Grupo 2 (Tabela 3.2) foram colocadas as amostras com dois tipos de molhabilidade. As amostras do Grupo 2 foram montadas colocando as amostras super-hidrofóbicas e hidrofóbicas sobre a Amostra 5. As amostras foram pressionadas uma contra a outra para que os VACNTs super-hidrofílicos contidos no feltro de fibra de carbono entrassem

parcialmente nas malhas da tela de aço. Os mecanismos de coleta e o esquema de montagem das amostras está mostrado no esquema da Figura 3.1b.

Tabela 3.1 - Amostras do Grupo 1 preparadas para o teste de coleta de água.

Grupo 1	Identificação
Tela de aço (sem VACNTs)	Amostra 1
VACNTs super-hidrofóbicos sobre Tela de aço	Amostra 2
VACNTs super-hidrofílicos sobre Tela de aço	Amostra 3
PE/VACNTs sobre Tela de aço	Amostra 4
VACNTs superhidrofílicos sobre FFC	Amostra 5

Fonte: Produção do autor.

Tabela 3.2 - Amostras do Grupo 2 preparadas para o teste de coleta de água.

Grupo 2	Identificação
Amostra 1 sobre Amostra 5	Amostra 6
Amostra 2 sobre Amostra 5	Amostra 7
Amostra 4 sobre Amostra 5	Amostra 8

Fonte: Produção do autor.

Um arranjo experimental foi montado usando um estereoscópio, um nebulizador e uma bomba de ar para observar a formação e os movimentos dinâmicos das gotas de água sobre as amostras da Tabela 3.2. Vídeos da formação foram gravados com a ajuda de uma câmera acoplada ao conjunto ótico com ampliação de 100x. Um fluxo de 4L/minuto de ar seco foi responsável por arrastar o ar saturado de umidade até a superfície das amostras.

3.2 Obtenção de amostras para utilização na coleta de água através do método ativo

Nesta seção são descritos os processos realizados nas amostras testadas para a coleta de água pelo método ativo. Como será discutido adiante tornou-se necessário mudar o formato das amostras e estabelecer processos otimizados para se obter amostras com as características ideais para esta aplicação. Contudo, alguns processos como a deposição da camada de polietileno e a funcionalização via plasma de oxigênio, que independem do formato das amostras, foram reproduzidos aqui. No caso da deposição da camada de PE optou-se, com será demonstrado mais adiante, pela deposição de uma monocamada a

partir da solução de 1%. Os processos adaptados e os novos processos introduzidos são descritos a seguir.

3.2.1 Crescimento de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados

As amostras usadas nesta etapa do trabalho foram obtidas usando o processo de crescimento n° 2 descrito na seção 3.1.1 em que as duas fontes carbono, o etanol 95% (C₂H₅OH) e o gás acetileno (C₂H₂), foram utilizadas. As diferenças entre os processos foram no tempo total de crescimento que nesta etapa foi de 10 minutos e na temperatura do processo que foi de 750°C.

Foram usados como substratos para os crescimentos tubos de aço 316 L com 6,35 mm de diâmetro externo e 90mm de comprimento e placas do mesmo material de 20mm x 40 mm (espessura de 2mm). Foi realizado um pré-tratamento dessas amostras, que consistiu no polimento com lixa de granulometria 80 e na sequência outra lixa de granulometria 320. Em seguida as amostras foram agitadas em banho ultrassônico com etanol por 20 minutos. Para criar uma barreira contra a difusão das partículas de ferro, cobalto e do carbono foi realizada a oxidação destas a 550°C ao ar, por 10 minutos como no caso anterior.

Com a opção pelo trabalho com os tubos de aço 316 L, tendo como base o trabalho de Miljkovic et al. (MILJKOVIC et al., 2013), foi necessário adaptar os procedimentos a esse novo formato de amostra. Contudo, o maior desafio encontrado foi a deposição do catalisador ferro/cobalto em toda a extensão das amostras de forma homogênea. Foi montada uma célula eletroquímica com o intuito de fazer a deposição do catalisador por eletrodeposição. Esta célula consiste em uma tela de aço 316 L enrolada em formato cilíndrico com diâmetro interno de 12,7mm, que foi usada como contra-eletródo. A amostra de tubo era posicionada no centro do tubo de tela e imerso na solução. Uma vez imerso na solução, o tubo é submetido a um potencial de - 5V em relação a tela de aço 316 L por um período de 5 segundos. Isto tornou necessária a utilização de uma nova solução contendo as partículas catalisadoras. Esta foi feita adicionando 0,5g de ferroceno (C₁₀H₁₀Fe) à solução original contendo o nitrato de ferro III e nitrato de cobalto II (Fe(NO₃)₃ + Co(NO₃)₂ em etanol)(SILVA et al., 2018b). No caso das amostras planas uma célula retangular foi montada e estabelecida uma distância de 3 mm entre a amostra

e o contra eletrodo. Neste caso a amostra foi submetida a uma tensão de -5V por um período de 1 segundo. Após a deposição das partículas catalisadoras as amostras foram secas numa estufa a 60°C antes de serem inseridas no reator.

3.2.2 Irradiação por Laser de CO₂

Nesta tese a irradiação por laser de CO₂ foi aplicada com o objetivo de mudar a morfologia dos VACNTs para uma mais estável. Isto ocorre devido a união das pontas dos nanotubos formando estruturas tipo gaiola que são mecanicamente mais estáveis (RAMOS, 2011).

O laser utilizado neste trabalho é do modelo SYNRAD J48-5W o qual apresenta potência de saída de 35W e diâmetro de feixe de 180 µm. Utilizando o software de controle acoplado foi possível variar a velocidade de varredura (v) e o número de ciclos (n). As características do Laser e os parâmetros usados constam na Tabela 3.3. Foram realizadas n=2, n=4, n=8 e n=16 ciclos para cada velocidade de varredura.

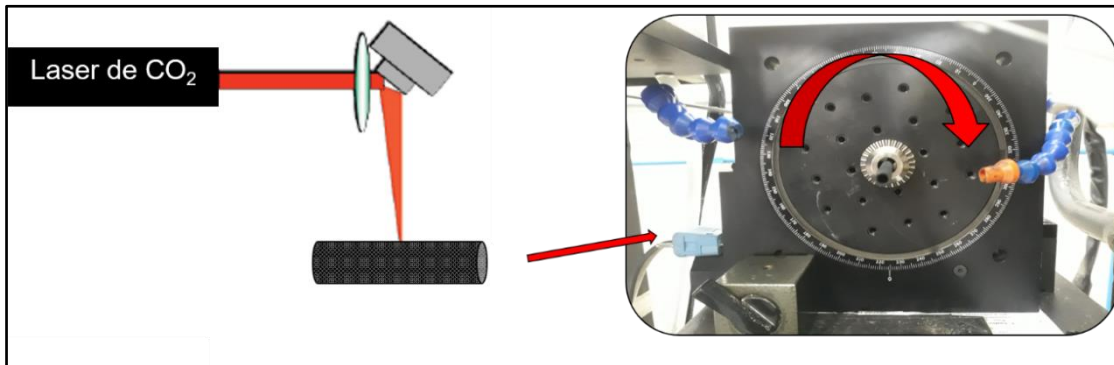
Tabela 3.3 - Características do Laser de CO₂ e os parâmetros usados na irradiação.

Características do Laser de CO₂	
Resolução	600 PPP
Diâmetro do feixe	180 µm
Potência	35 W
Distância focal	125 mm
Parâmetros da irradiação	
Velocidade de Varredura-densidade de energia	1000 mm/s-5 mJ/cm ²
	2000 mm/s-2,5 mJ/cm ²
	3000 mm/s-1,3 mJ/cm ²
	4000 mm/s-0,4 mJ/cm ²

Fonte: Produção do autor.

Todo o estudo para a obtenção dos parâmetros ótimos para o pós-tratamento a laser foi desenvolvido usando amostras planas, chapas de aço 316L de 10 x 10 mm, e a posteriori adaptado para os tubos. O arranjo experimental montado para girar os tubos é mostrado na Figura 3.2. Os tubos foram rotacionados com passos de 45° até que toda superfície fosse irradiada. Foram realizados n=2 ciclos em cada amostra com velocidade de varredura de 3000 mm/s.

Figura 3.2 - Arranjo experimental montado para girar os tubos durante a irradiação a laser.



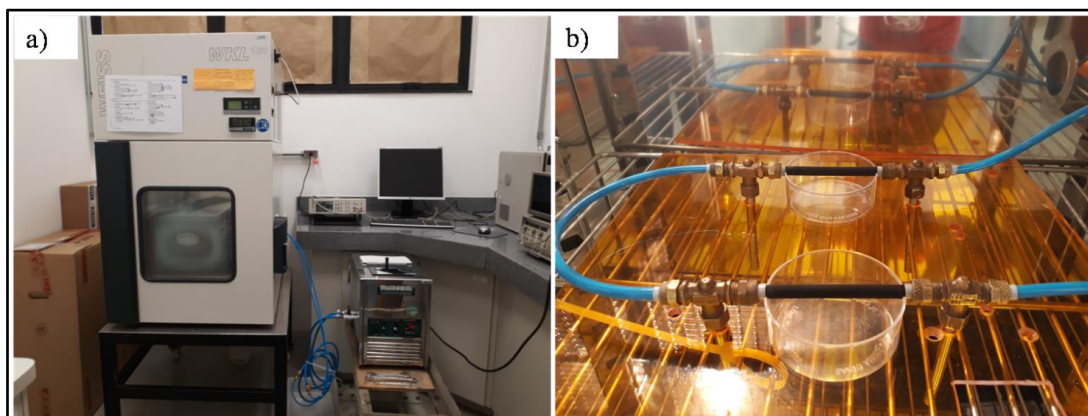
Arranjo experimental montado para girar os tubos com o objetivo de manter condições de aplicação similares àquelas pré-definidas para as amostras planas.

Fonte: Produção do autor.

3.2.3 Testes de eficiência de coleta de água pelo método ativo

Os testes de coleta de água foram realizados em uma câmara climática marca/modelo WEISS/WKL 100 (Figura 3.3a). As amostras foram montadas conforme mostra a Figura 3.3b, na qual estas foram montadas sobre recipientes que armazenaram a água coletada. As amostras de tubo foram conectadas às extremidades a um circuito de água de refrigeração. Para refrigerar os tubos até a temperatura de teste para cada experimento foi usado um Chiller marca/modelo Marconi/MA 184. O Chiller manteve uma vazão constante de 22 L/min passando no interior das amostras ao longo dos experimentos. Na Tabela 3.4 são descritas as amostras preparadas para os testes de coleta ativa de água.

Figura 3.3 - Câmara climática (a) e arranjo experimental usado nos testes de eficiência de coleta de água.



Fonte: Produção do autor.

As condições de temperatura do ar, umidade relativa e a temperatura da superfície das amostras foram baseadas no trabalho de Wood et al (1970). E ainda, estas condições foram modificadas com a finalidade de manter os valores desejáveis do coeficiente de supersaturação de vapor S .

Tabela 3.4 - Descrição das amostras preparadas para os testes de coleta ativa de água.

Tipo de amostra	Descrição	Formato
aço	Aço 316L sem revestimento	Tubo e chapa
aço-PE	Aço 316L com deposição de PE	Tubo
VACNTs	Aço 316L revestido com VACNTs como obtidos	Tubo
VACNTs-PE	Amostra VACNTs com deposição de PE	Tubo e chapa
VACNTs/laser	Amostra VACNTs irradiada por laser	Tubo
VACNTs/laser-PE	Amostra VACNTs/laser após deposição de PE	Tubo e chapa
VACNTs/ox	Amostra VACNTs oxidada por plasma	Tubo
VACNTs/ox-PE	Amostra VACNTs/ox após deposição de PE	Tubo e chapa

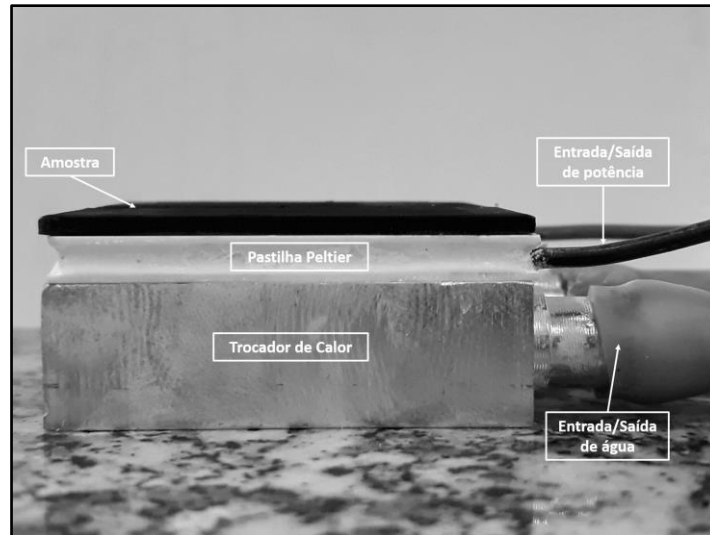
Fonte: Produção do autor.

3.2.4 Medidas de transferência de calor de sistema de coleta água pelo método ativo

Nesta última etapa do trabalho foram realizados testes de medida de transferência de calor por condensação das amostras para coleta através do método ativo. Para isto foi estabelecido um sistema de coleta no qual fosse possível mensurar a potência aplicada e as demais grandezas envolvidas. No sistema usado para os testes de eficiência volumétrica não seria possível extrair tais informações. Para isto um sistema contendo uma pastilha de resfriamento por efeito termoelétrico (efeito Peltier) da marca/modelo

Hebei/TEC1-12706. Esta pastilha que possui fator de Peltier de $\pi=7,8$ W/A operando com uma diferença máxima de temperatura de 66°C e resistência $R=1,98\ \Omega$.

Figura 3.4 – Sistema térmico montado usando pastilha Peltier.



Esquema experimental montado a partir de uma pastilha de resfriamento por efeito termoelétrico para medidas de eficiência energética nas condições de coleta de água em modo ativo.

Fonte: Produção do autor.

Um trocador de alumínio foi posicionado na parte quente da pastilha sendo refrigerado por um fluxo de 22L/minuto de água a 25°C . A fixação das amostras na pastilha de resfriamento e desta no trocador de calor foi feita aplicando-se pasta térmica tipicamente aplicada em dispositivos eletrônicos. Este arranjo experimental é mostrado na Figura 3.4. Os testes foram realizados dentro da câmara WEISS/WKL 100 (Figura 3.3a) configurada para manter 30°C de temperatura do ar e 80% de umidade relativa do ar. Esta condição evitou que ocorresse a condensação de água nas partes quentes da pastilha e no trocador de calor, já que estes estavam com temperatura acima ou próximas do ponto de orvalho (26°C). Para alimentar a pastilha Peltier assim controlar a temperatura foi usada uma fonte de potência, com controle de corrente de décimos de ampere, trabalhando entre 0,1 e 3,0 A. Para cada corrente foram anotados a tensão aplicada (para conhecer a potência elétrica aplicada) e a temperatura de superfície, medida através de um termopar fixado em “slot” usinado na parte de trás da amostra, ficando entre a amostra e a superfície fria da Peltier.

3.3 Técnicas de caracterização

- ✓ *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão por Efeito de Campo (MEV-FEG)*: As análises morfológicas foram realizadas através do MEV com canhão de emissão de campo (Field Emission Gun-FEG) da marca/modelo Tescan/Mira 3, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LABAS/INPE).
- ✓ *Espectroscopia de Espalhamento Raman*: Para a obtenção dos espectros de deslocamento Raman foi usado um microscópio marca/modelo Horiba LabRAM HR Evolution com lasers de 514 nm e 325 nm, instalado no LABAS/INPE.
- ✓ *Medidas de ângulo de contato (AC)*: A molhabilidade das amostras foi analisada utilizando o goniômetro da marca/modelo Ramé-Hart/500. O equipamento encontra-se instalado no LABMAT (laboratório de materiais) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.
- ✓ *Difratometria de Raios-X (DRX)*: Os difratogramas desta tese foram obtidos usando um sistema marca PANalytical, da série X'PertPRO operado a 45 kV e 40 mA, este equipamento encontra-se instalado no LABAS/INPE.
- ✓ *Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)*: Espectrômetro de Fotoelétrons de Raios-X (XPS do inglês X-Ray Photoelectron Spectroscopy) marca/modelo Kratos/Axis Ultra DLD, este equipamento encontra-se instalado no LABAS/INPE.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES – OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1 Crescimento de nanotubos de carbono verticalmente alinhados

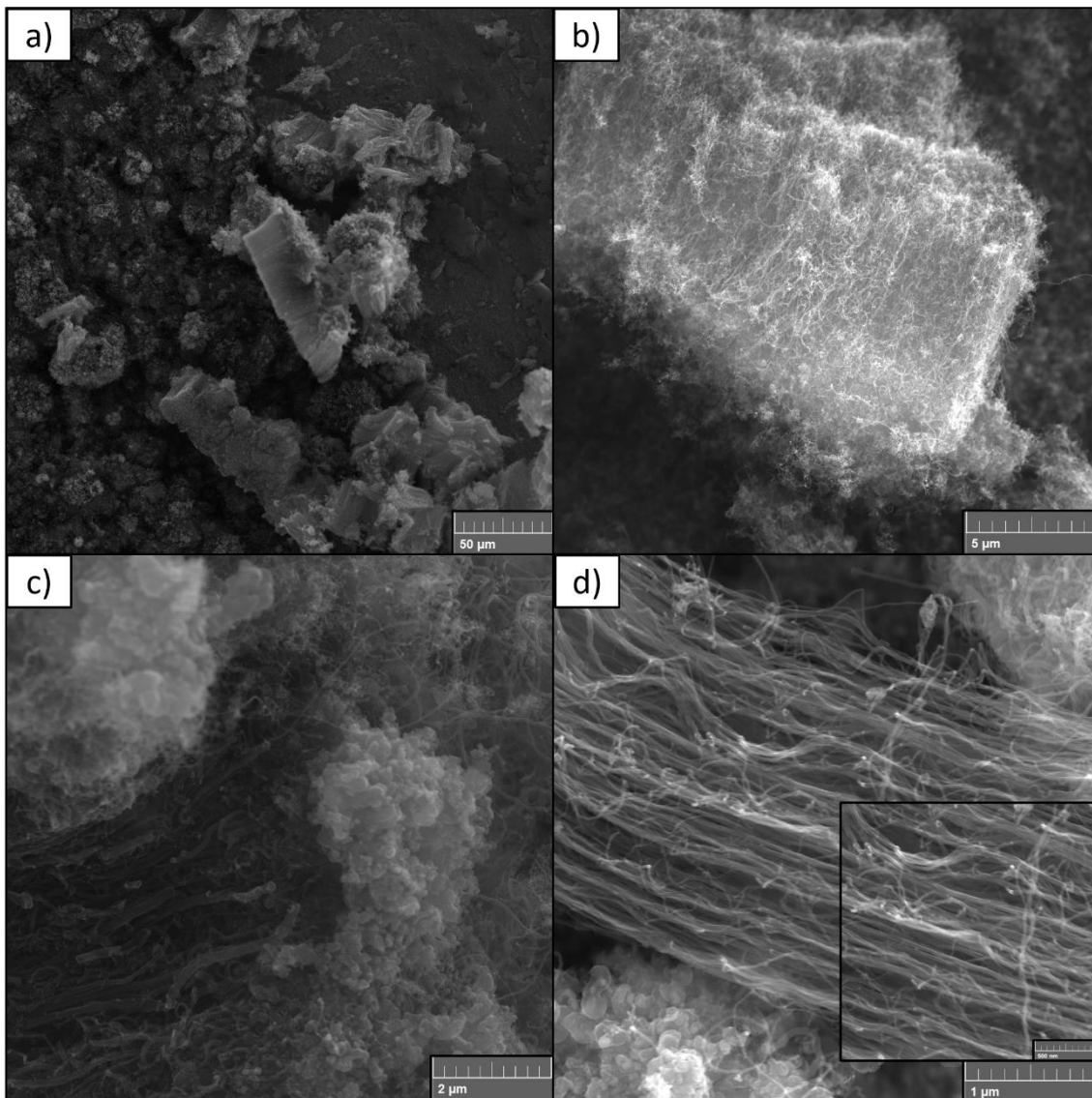
Na fase inicial deste trabalho foi feita a opção pela utilização dos precursores cânfora ($C_{10}H_{16}O$) e o hexano (C_6H_{14}) como fontes precursoras de carbono para o crescimento dos VACNTs. Os resultados dos crescimentos com estes precursores são apresentados na Figura 4.1. Nas micrografias da Figura 4.1 nota-se o crescimento dos VACNTs perpendicularmente ao substrato com altas densidades. Contudo, fica evidente ao se analisar as micrografias com maiores magnificações, como na Figura 4.1c (30kx) que nas pontas dos nanotubos encontra-se depositada uma camada de material carbonoso. Este material carbonoso é relatado na literatura como grafite remanescente do processo CVD (AQEL et al., 2012). Este grafite remanescente é formado tanto por processos catalíticos quanto por aqueles não catalíticos (KICHAMBARE et al., 2001). No caso dos processos catalíticos estes podem ser causados pela baixa eficiência ou contaminação das partículas catalisadoras. Para os processos não catalíticos acredita-se que deposição deste material possa ocorrer sobre quaisquer superfícies quentes, nas temperaturas próximas àquelas típicas do crescimento dos nanotubos de carbono, como é o caso das paredes do tubo de quartzo, do porta substrato e as próprias paredes dos nanotubos de carbono.

No decorrer do trabalho notou-se a necessidade de se obter amostras com menores quantidades de grafite remanescente. O modelo mais aceito para o crescimento dos nanotubos consiste na difusão do carbono para dentro das partículas catalisadoras após a decomposição do hidrocarboneto usado como fonte precursora (DAI, 2002). Logo, a utilização de espécies precursoras de carbono para o crescimento de nanotubos que sejam de fácil decomposição é um fator que interfere diretamente na qualidade final das amostras (QI; QIAN; LIU, 2006).

A vida útil, ou seja, o tempo máximo de atividade das partículas catalisadoras é outro fator crucial para garantir boa qualidade à amostra final. Este último fator pode explicar o porquê de geralmente a maior quantidade de carbono amorfo ser encontrada nas pontas dos nanotubos. Primeiramente, a síntese deste material pode ocorrer ao final do processo quando dois fatores se somam, sejam eles a extrapolação do tempo de atividade catalítica das partículas catalisadoras e o processo de resfriamento após a remoção da fonte de calor.

Uma alternativa buscada para solucionar o problema foi aumentar a reatividade da atmosfera de crescimento pela introdução de vapor de H₂O à mistura gasosa durante o crescimento (YUN et al., 2006).

Figura 4.1 - Micrografias obtidas por MEV-FEG dos VACNTs crescidos usando cânfora e hexano.

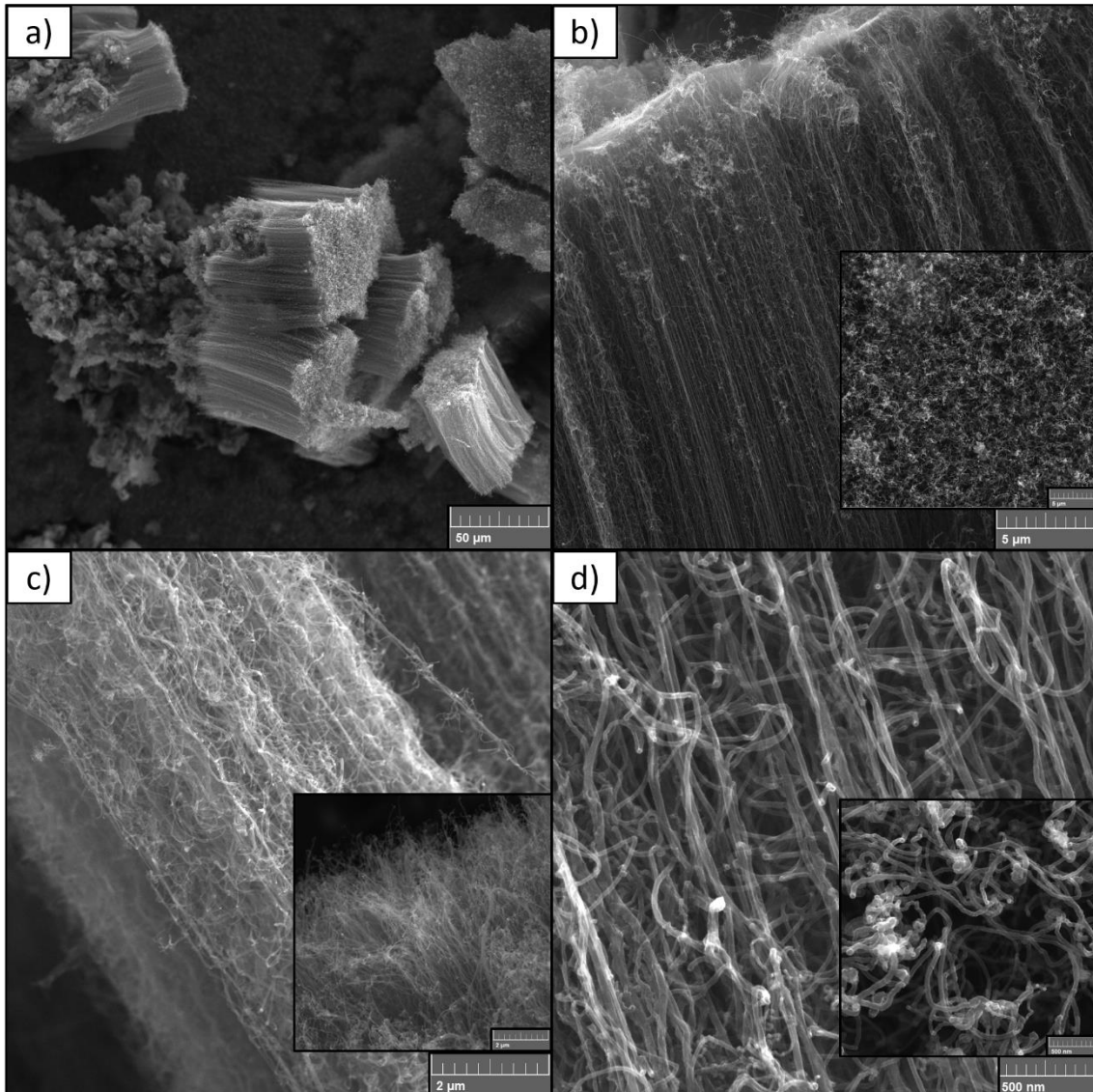


Fonte: Produção do autor.

É fato conhecido que o vapor de água melhora a atividade catalítica removendo a camada de carbono amorfo formada sobre as partículas catalisadoras. O aumento nas taxas de crescimento e o incremento na qualidade dos nanotubos obtidos são efeitos bastante relatados deste tipo de variação do processo CVD (ATAIWI; ABED, 2015). No entanto, tendo em vista a utilização da estrutura já existente e o fato da insolubilidade da solução

de hexano e cânfora em água optou-se pela utilização de outras fontes de carbono disponíveis. Assim, o etanol (C_2H_6O) e o gás acetileno (C_2H_2) passaram a ser as fontes precursoras de carbono utilizadas.

Figura 4.2 - Micrografias obtidas por MEV-FEG de VACNTS crescidos usando etanol e acetileno como fontes precursoras de carbono.



Fonte: Produção do autor.

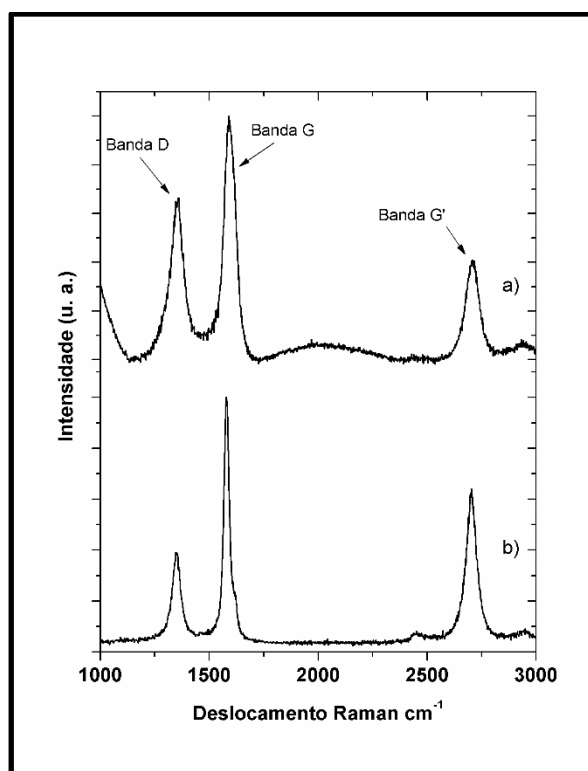
O etanol utilizado possui cerca de 4% em volume de água diluída devido ao processo de obtenção. E ainda, a maior parte dos produtos gerados pela pirólise do etanol são H_2O e C_2H_4 aumentando assim a quantidade de vapor de água existente na mistura gasosa (YUN et al., 2006). O acetileno foi adotado como fonte de carbono adicional tendo em vista a

pequena quantidade de carbono por molécula de etanol. Os resultados dos crescimentos com essas novas fontes precursoras são mostrados na Figura 4.2. Como podem ser observadas através da comparação entre as Figuras 4.1 (a e b) e 4.2 (a e b) diferenças na taxa de crescimento e no alinhamento dos VACNTs foram obtidas. A quantidade de grafite remanescente foi reduzida, o que fica evidente na comparação entre as Figuras 4.1c e 4.2c. Nesta última são exibidas micrografias da lateral, deixando evidente o alinhamento, e outra das pontas dos nanotubos como um inserto. No entanto, vale ressaltar que não foi possível remover completamente a presença deste, já que é uma consequência da síntese dos nanotubos de carbono nestas condições. Na micrografia de topo, apresentada na Figura 4.2b-inserto (10kx), são mostrados nanotubos com as pontas livres da crosta. Quando observadas em maior magnificação, a 100kx na micrografia da Figura 4.2d-inserto, observa-se que as pontas apresentam diâmetros maiores que os encontrados no corpo e uma perda de alinhamento. Este resultado corrobora com a tese de melhoria da atividade catalítica uma vez que no caso dos nanotubos crescidos com a cânfora e o hexano estas perdiam atividade catalítica formando a crosta de grafite. Esta perda de alinhamento e aumento do diâmetro demonstram como a mudança das condições de crescimento imediatamente após a remoção da fonte de calor e da interrupção do fluxo das fontes precursoras pode afetar a qualidade final das amostras.

Com o objetivo de analisar as diferenças estruturais entre os nanotubos obtidos com cânfora e hexano e os obtidos com etanol e acetileno foram obtidos espectros Raman. O espectro Raman dos nanotubos possui três bandas mais características, sendo elas a banda D em 1350 cm^{-1} , a banda G em 1580 cm^{-1} compondo o espectro de primeira ordem e a banda G' em 2700 cm^{-1} compondo o espectro de segunda ordem (SAITO et al., 2013). O surgimento da banda D no espectro Raman dos nanotubos de carbono é atribuído à desordem estrutural e é produzida por processos de dupla ressonância. Assim, a intensidade relativa desta banda pode ser associada à quantidade de defeitos e à funcionalização covalente. E ainda, é possível utilizá-la para diagnosticar possíveis rompimentos na rede hexagonal dos nanotubos de carbono como as causadas por processos de esfoliação (SILVA et al., 2018a). A razão normalmente utilizada é a relação ID/IG, que é calculada após a normalização do espectro em relação à banda G. A banda G é considerada independente da concentração de defeitos sendo originária de processos

de ressonância simples referentes às ligações grafíticas (MURPHY; PAPAKONSTANTINO; OKPALUGO, 2006; ANTUNES et al., 2006). Já no caso da banda G', no espectro de segunda ordem, atribui-se seu surgimento a processos de dupla ressonância gerados por regiões livres de defeitos, logo sua intensidade relativa pode ser utilizada como informação complementar na compreensão das mudanças estruturais ocorridas após qualquer tratamento. Na Figura 4.3 são apresentados os espectros das amostras crescidas com cânfora/hexano (Figura 4.3a) e etanol/acetileno (Figura 4.3b). Nota-se uma redução na razão ID/IG de 0,66 da amostra crescida com cânfora/hexano para 0,38 para a amostra crescida com etanol/acetileno. Isto indica que as amostras crescidas na atmosfera em que há a presença do etanol apresentam menor quantidade de defeitos.

Figura 4.3 - Espectros Raman das amostras de VACNT obtidas com diferentes precursores de carbono.



Espectros Raman obtidos para as amostras de VACNT usando diferentes precursores de carbono: (a) cânfora/hexano e (b) etanol/acetileno.

Fonte: Produção do autor.

Uma vez que o Raman não pode ser usado com única análise para diferenciação de diferentes estruturas carbonosas é possível que a redução na quantidade de grafite

remanescente do processo CVD tenha grande colaboração na redução da intensidade relativa da banda D (BELIN; EPRON, 2005; SAITO et al., 2013). Contudo, o aumento da intensidade relativa da banda G' em relação a banda G de 0,41 para 0,63 indica que a amostras crescida com etanol/acetileno apresentam maior quantidade de regiões livres de defeitos. Isto indica que a substituição das fontes precursoras de carbono não apenas proporcionou amostras mais limpas como também incrementou a qualidade estrutural dos nanotubos obtidos.

4.2 Irradiação por laser de CO₂

A irradiação a laser é um método já conhecido através do qual é possível obter a super-hidrofobicidade permanente dos nanotubos de carbono (RAMOS, 2011; RAMOS et al., 2010). Esta característica é obtida pela junção das pontas dos nanotubos causada pelo aquecimento devido a irradiação por laser. A fluência do laser, taxa com a qual a energia é trocada entre o laser e o material irradiado, é o fator que determina as mudanças que serão realizadas no material. A forma pela qual a fluência é controlada depende de uma relação entre a velocidade de varredura e a potência de saída do laser. Tem sido relatado que a exposição dos nanotubos a altas fluências ($> 60 \text{ mJ/cm}^2$), em atmosfera inerte pode causar mudanças estruturais drásticas. Como exemplo, Kichambare et al. (KICHAMBARE et al., 2001) relataram a formação de placas de material carbonoso de tamanho submicrométrico com baixo grau de ordenação (material amorfo) a partir da destruição dos nanotubos de carbono. E ainda, que estes resistem a taxas mais baixas de fluência quando irradiados em atmosfera ambiente, o que pode causar a combustão dos nanotubos.

Nesta tese a irradiação por laser de CO₂ foi empregada na tentativa de remover a camada de grafite remanescente e modificar a superfície das amostras. A irradiação a laser realizada em atmosfera ambiente pode ser uma alternativa interessante para aumentar a área efetiva de coleta das amostras já que remove parte dos nanotubos e deixa suas pontas expostas. A opção pelo tratamento em atmosfera ambiente foi feita considerando a quantidade de grafite presente nas amostras e os baixos valores de fluência que pretendia-se aplicar. Com o estabelecimento dos parâmetros foi possível alcançar a combustão controlada do material carbonoso não tubular e das paredes dos nanotubos. Na Figura 4.4

são apresentados os principais resultados obtidos para os VANCTs crescidos sobre chapas de aço e irradiados duas vezes (n=2). A irradiação a laser foi capaz de remover a crosta de grafite remanescente que existia nas pontas dos VACNTs em todas as velocidades. Contudo, foi buscada a velocidade de varredura que fornecesse a melhor relação entre a qualidade e quantidade de nanotubos nas amostras. Foi observada a formação de uma estrutura tipo gaiola causada pela fusão das pontas dos nanotubos de carbono nas amostras irradiadas a 3000 mm/s (1,3 mJ/cm²) e 4000 mm/s (0,4 mJ/cm²), Figuras 4.4e-f e Figura 4.4g-h, respectivamente. Notou-se que a irradiação em baixas velocidades, entre 1000 e 2000 mm/s, causa a fundição parcial dos nanotubos, resultado previsto pelo trabalho de Kichambare et al.. Outro efeito observado é a corrosão das paredes dos CNTs devido ao aquecimento na presença de oxigênio. A corrosão criou um nível de rugosidade nanométrico que pode ser favorável para os testes de coleta de água que serão discutidos mais adiante.

Ao realizar a irradiação com velocidade de 3000 mm/s a quantidade de nanotubos na amostra é bastante satisfatória e a morfologia da amostra é adequada com a formação das gaiolas de VACNTs. O tratamento com velocidade de varredura de 4000 mm/s, apesar de remover a crosta que cobria as pontas, deixa certa quantidade de carbono amorfo em meio aos VACNTs. Este último, fornece ainda menor homogeneidade à amostra, provavelmente, resultado do menor aquecimento em relação às varreduras em velocidades inferiores.

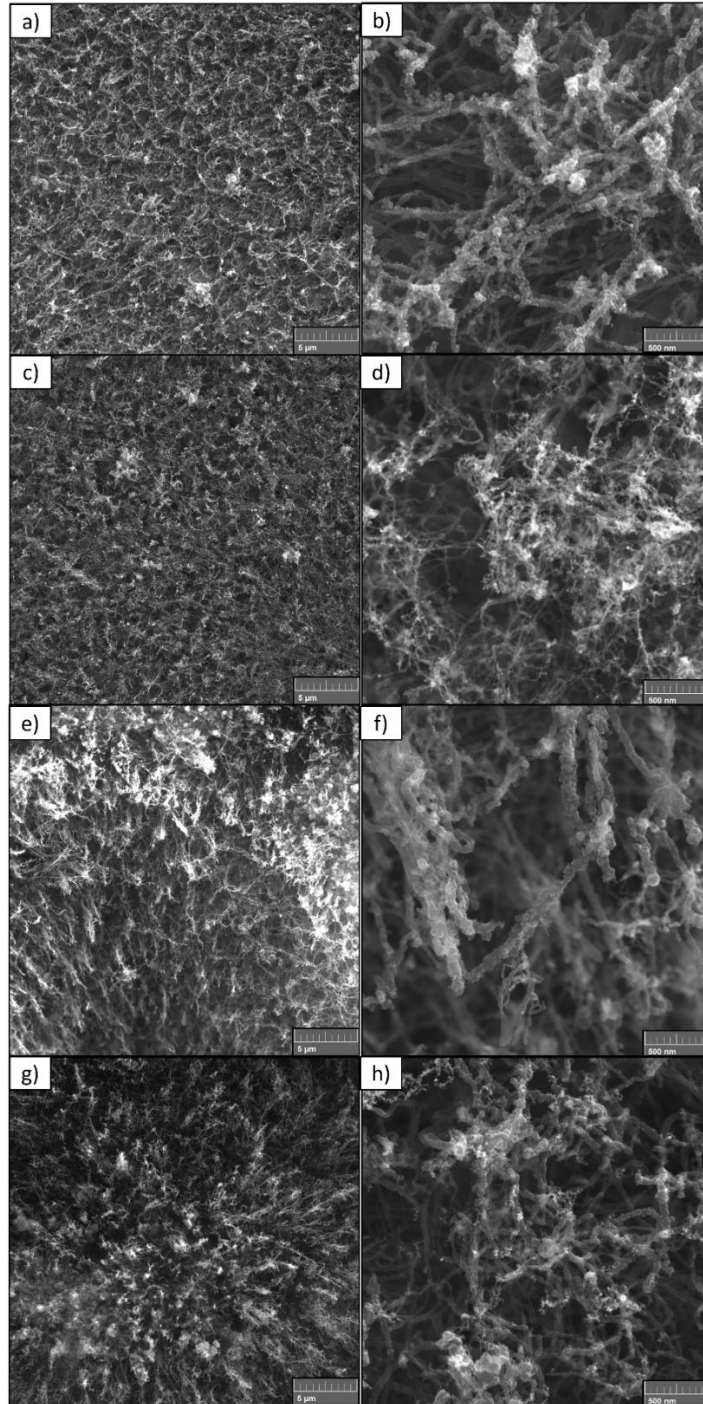
Para compreender melhor as consequências da irradiação por Laser de CO₂ sobre a estrutura dos VACNTs foram obtidos espectros de espalhamento Raman (Figura 4.5) e difratogramas de Raios-X (Figura 4.6). O espectro Raman dos nanotubos apresentou suas três bandas características a banda D em 1350 cm⁻¹, a banda G em 1580 cm⁻¹ e a banda G' em 2700 cm⁻¹ (SAITO et al., 2013). Além disso, é possível observar na região do espectro compreendida entre 100 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹, a depender das características dos nanotubos analisados, os modos de respiração radiais (*Radial Breathing Modes-RBM*) (GUPTA et al., 2014). É notável a mudança nos espectros Raman das amostras ao variar a velocidade de varredura. A redução da relação ID/IG, ao aumentar a densidade de energia por unidade de área, indica a diminuição na quantidade de defeitos nas amostras (ANTUNES et al., 2006). Isto pode ser resultado da remoção do carbono amorfo presente

nas pontas e nas paredes dos nanotubos melhorando a qualidade geral da amostra. Os modos de respiração radial foram observados apenas nos espectros das amostras com 4000 mm/s (Figura 4.5d). Estes modos de respiração são usados normalmente para estimar o diâmetro de nanotubos de paredes simples. No caso dos nanotubos de paredes múltiplas obtidos pelo método CVD a presença destes apesar de frequentemente reportada ainda gera certa ambiguidade quanto a sua interpretação. Gupta et al. concluíram em seu trabalho que o surgimento dos RBM é resultado da presença de nanotubos de parede simples no interior dos MWCNTs (GUPTA et al., 2014). Aqui o desaparecimento dos modos de respiração radiais pode ser um indicativo da fusão das paredes dos nanotubos pelo aquecimento causado pela irradiação a Laser.

Para investigar melhor o quanto o aquecimento muda as características intrínsecas dos nanotubos foram coletados difratogramas de Raios-X das amostras irradiadas, estes são mostrados na Figura 4.6. Apesar de os nanotubos de carbono serem considerados materiais não cristalinos sua estrutura periódica resulta em picos de raios-x característicos (ODDERSHEDE; NIELSEN; STAHL, 2007). De modo geral os picos de difração dos nanotubos dependem de sua morfologia e de seu grau de alinhamento. O pico 002 em aproximadamente 26° é gerado pela reflexão basal da rede hexagonal formada pelas ligações C-C e pela sobreposição das paredes dos nanotubos (CAO et al., 2001)(DAS et al., 2014). O pico 002 é menos intenso quanto mais alinhados estão os nanotubos. Este pico característico é geralmente menos intenso e mais largo em comparação com o grafite e ainda é relatada certa dificuldade em distinguir os dois materiais apenas através da DRX (BELIN; EPRON, 2005). Na comparação entre o difratograma dos nanotubos sem tratamento com aqueles das amostras irradiadas nota-se a redução gradual do pico principal ($2\theta=26^\circ$) em função do aumento da densidade de energia por unidade de área. Isto pode estar correlacionado com a redução da quantidade de grafite remanescente nas amostras e com a remoção das pontas dos nanotubos. Estas pontas são consideradas as regiões mais defeituosas dos CNTs já que são formadas ao final do processo CVD quando as partículas catalizadoras já alcançaram o seu tempo limite de atividade e devido ao processo de resfriamento. Logo, a remoção da parte menos alinhada e mais defeituosa dos nanotubos associado à combustão do grafite remanescente devido ao seu aquecimento

ao ar podem justificar a redução do pico 002 em função do aumento da fluência por unidade de área.

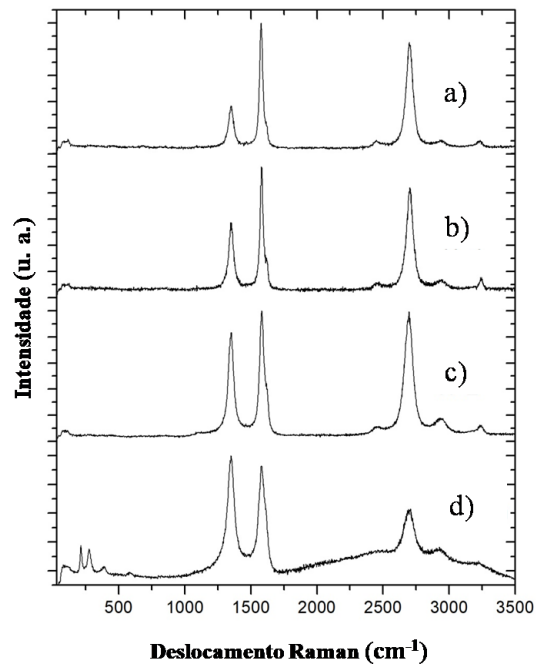
Figura 4.4 - Micrografias das amostras irradiadas por Laser de CO₂.



Micrografias das amostras irradiadas por Laser de CO₂ com velocidades de varredura de: 1000 mm/s (a) e (b); 2000 mm/s (c) e (d); 3000 mm/s (e) e (f); 4000 mm/s (g) e (h).

Fonte: Produção do autor.

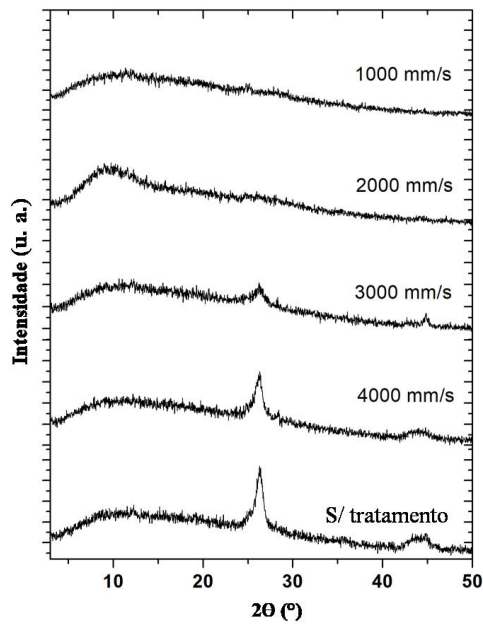
Figura 4.5 - Espectro de Espalhamento Raman das amostras irradiadas pelo Laser de CO₂.



Espectro de Espalhamento Raman das amostras irradiadas pelo Laser de CO₂ com velocidades de varredura de: (a) 1000 mm/s, (b) 2000 mm/s, (c) 3000 mm/s e (d) 4000 mm/s.

Fonte: Produção do autor.

Figura 4.6 - Difratomogramas de Raios-X das amostras irradiadas por Laser de CO₂.



Fonte: Produção do autor.

Outro fator relevante é o desaparecimento dos modos de vibração do espectro Raman das amostras. Sabendo que a difração dos Raios-X depende diretamente da presença de uma estrutura periódica na amostra é possível afirmar que a irradiação a laser torna os nanotubos mais amorfos. Isto ocorre devido provavelmente a um processo de fusão parcial de suas paredes internas. A fusão parcial das paredes, apesar do aspecto tubular ser mantido, poderia justificar o desaparecimento dos RBM nos espectros Raman.

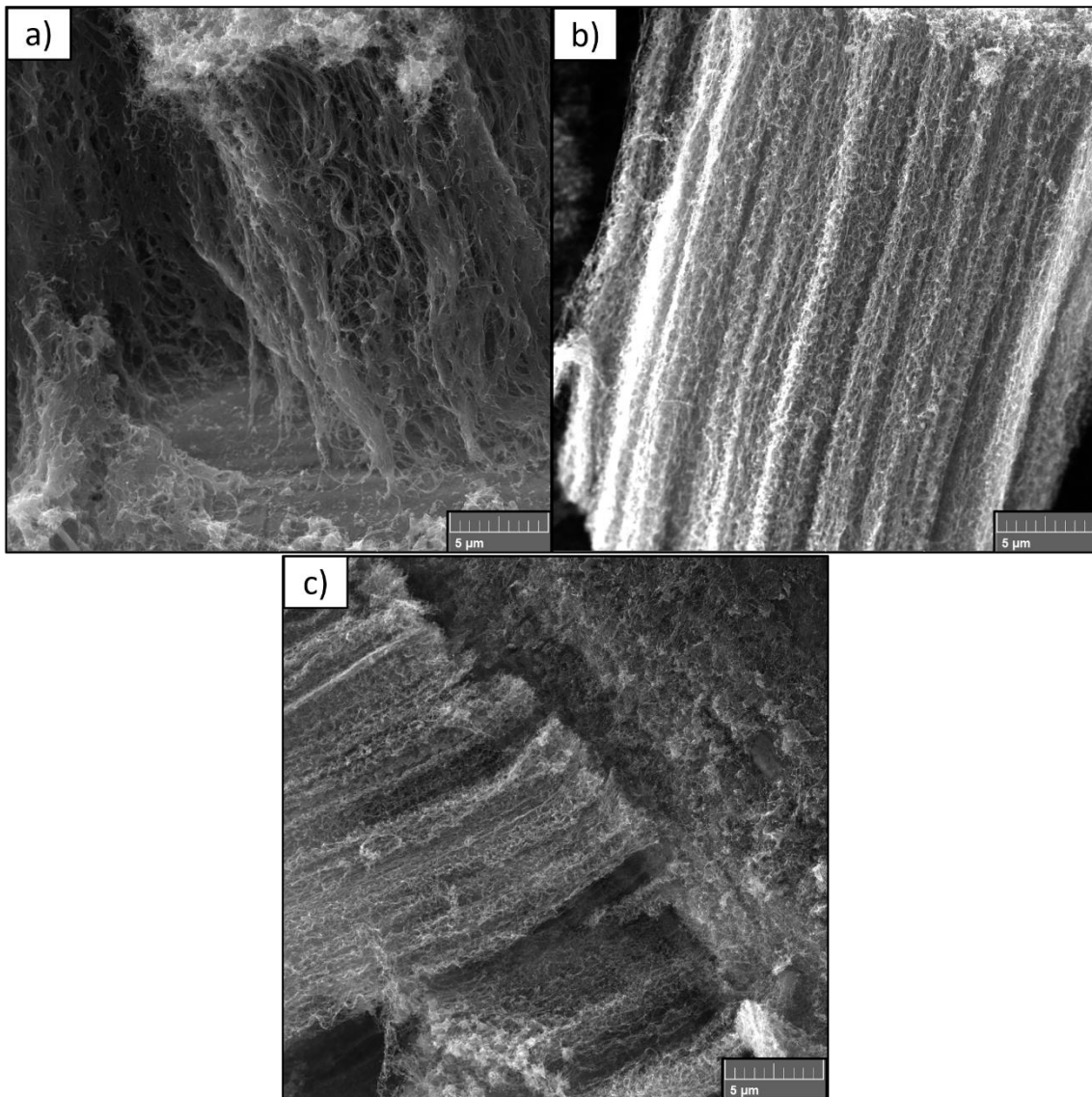
4.3 Deposição de polietileno (PE)

O modelo de crescimento de nanotubos através da utilização de catalisadores considera a formação de uma camada de carbono em torno das partículas catalisadoras devido à decomposição dos hidrocarbonetos por reações catalíticas (AQEL et al., 2012; SINNOTT; ANDREWS; SINNOTT, 2010). Geralmente nanotubos de carbono crescidos usando catalisadores fracamente ligados ao substrato apresentam baixa adesão sendo facilmente removidos (SU et al., 2010; QIN et al., 1998). A camada de carbono formada entre a partícula catalisadora e o substrato é o que provavelmente reduz esta adesão. Este efeito é mais crítico no caso em que os nanotubos são expostos ao contato direto com líquidos em movimento ou em aplicações que exigem seu contato direto com agentes externos (SU et al., 2010). A remoção dos nanotubos pode trazer efeitos negativos causando um decréscimo no desempenho de dispositivos feitos a partir deles no longo prazo. Por outro lado, os CNTs dispersos na água podem ser tóxicos ao ser humano causando altas taxas de mortalidade celular, principalmente quando funcionalizados (BELLUCCI, 2009).

A solução buscada para este problema foi a deposição de uma fina camada de polietileno sobre os VACNTs. Um estudo foi feito variando a quantidade de PE depositado sobre os nanotubos. Na Figura 4.7 são mostrados os resultados para a deposição da camada de PE a partir da solução de 0,5% de polietileno em xileno. Notou-se que a camada de PE reveste os VACNTs da base até as pontas mantendo a morfologia característica da amostra. Observou-se ainda que com o aumento do número de deposições de 1 camada para 3 e 9 camadas, obteve-se pequena diferença na espessura aparente do revestimento. Já ao analisar a Figura 4.8, onde são mostrados os resultados para a deposição a partir da solução de 1% de PE em xileno, notou-se um aumento significativo da espessura do

revestimento. Na deposição das 9 camadas de PE (Figura 4.8c) a superfície da amostra deixou de apresentar o aspecto dos VACNTs. A deposição da camada de PE a partir da solução de 4% (não exibida) é inviável, pois causa a perda da morfologia das amostras, desde a primeira camada.

Figura 4.7 - Deposição de camadas de PE sobre VACNTs a partir de uma solução de 0,5% em peso.



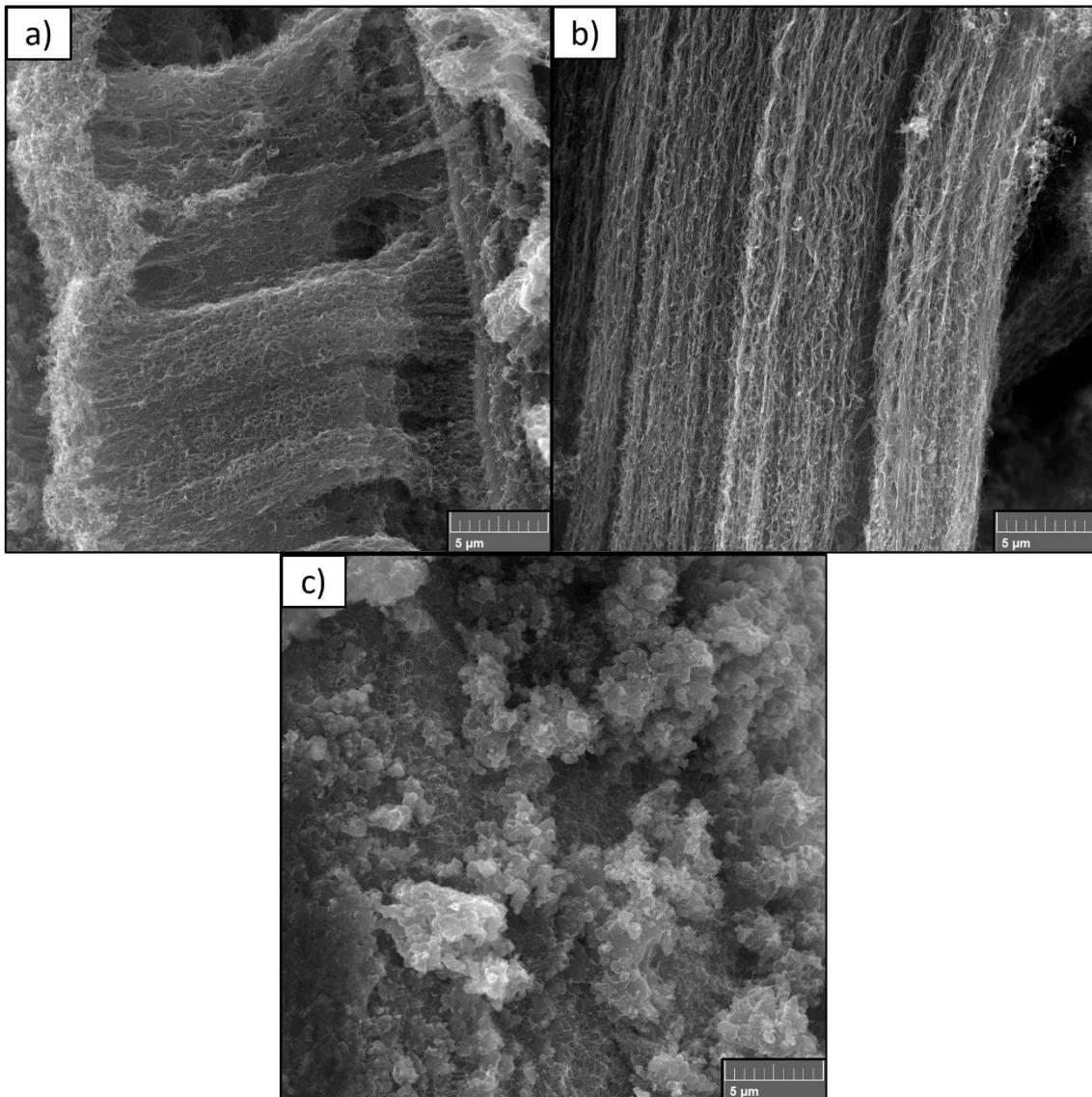
Deposição de camadas de PE sobre VACNTs a partir de uma solução de 0,5% em peso: (a) 1 camada, (b) 3 camadas e (c) 9 camadas.

Fonte: Produção do autor.

Como será discutido mais a adiante, a deposição dessa camada espessa de PE modifica completamente os aspectos de molhabilidade dos VACNTs não sendo, portanto, ideal

para o objetivo do trabalho. A camada de PE solidifica rapidamente aumentando a estabilidade mecânica dos VACNTs sobre o substrato. Como mostrado nas Figuras 4.7a e 4.8a o revestimento ocorre desde a base fortalecendo a ligação com o substrato. O revestimento das paredes dos nanotubos pode evitar o contato direto com a água evitando a contaminação.

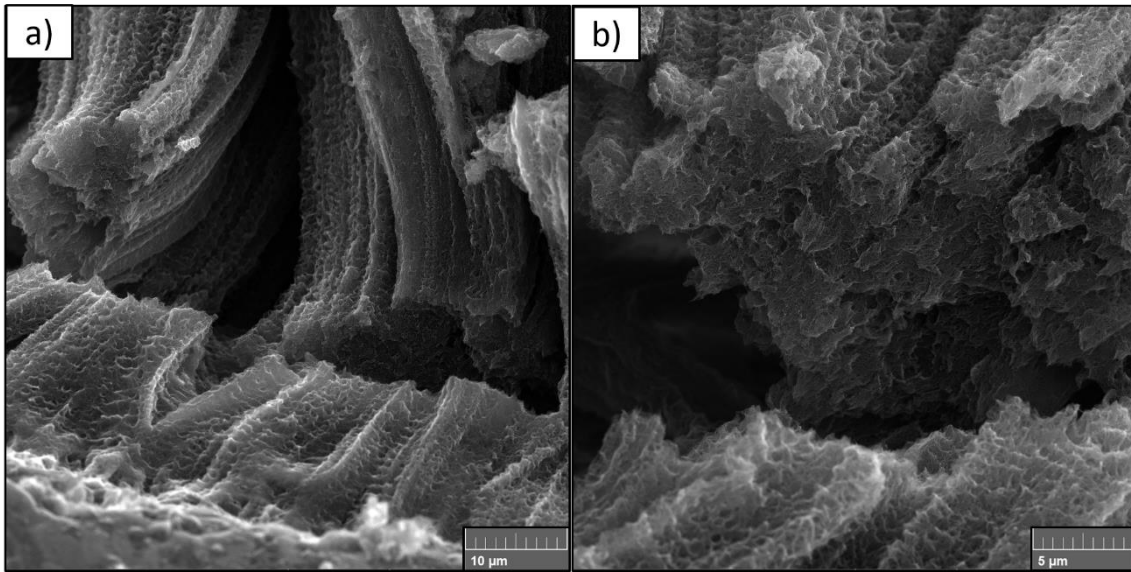
Figura 4.8 - Deposição de camadas de PE sobre VACNTs a partir de uma solução de 1% em peso.



Deposição de camadas de PE sobre VACNTs a partir de uma solução de 1% em peso: (a) 1 camada, (b) 3 camadas e (c) 9 camadas.

Fonte: Produção do autor.

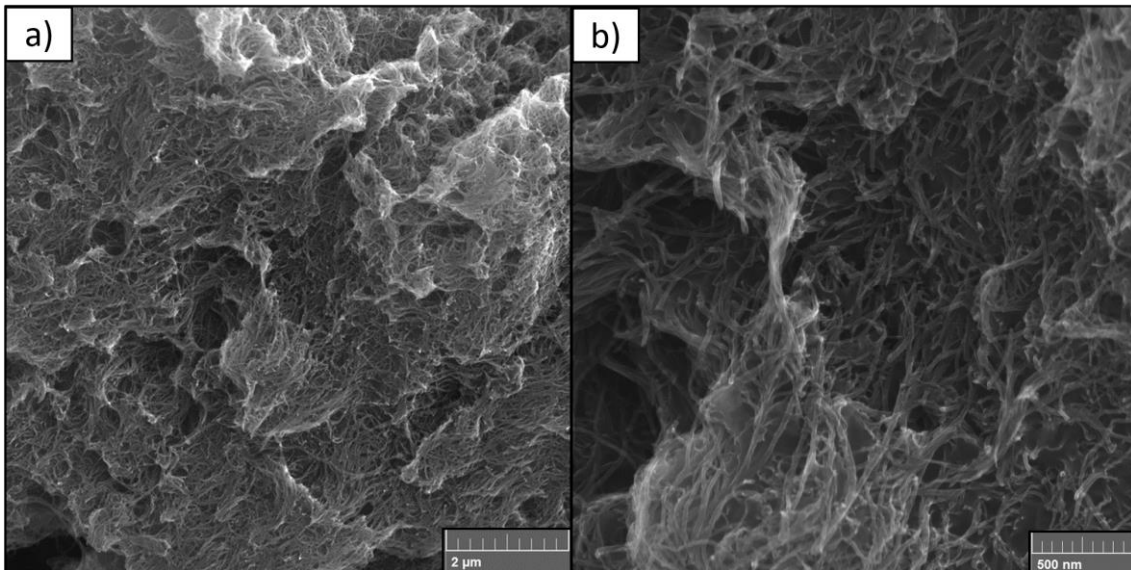
Figura 4.9 - Micrografias mostrando a base dos VACNTs após deposição da camada de PE.



Micrografias mostrando a base dos VACNTs após deposição da camada de PE: com baixa magnificação em (a) e maior magnificação em (b).

Fonte: Produção do autor.

Figura 4.10 - Micrografias da camada de PE sobre os VACNTs após a oxidação por plasma de oxigênio.



Micrografias da camada de PE sobre os VACNTs após a oxidação por plasma de oxigênio: com magnificação baixa magnificação em (a) e maior magnificação em (b).

Fonte: Produção do autor.

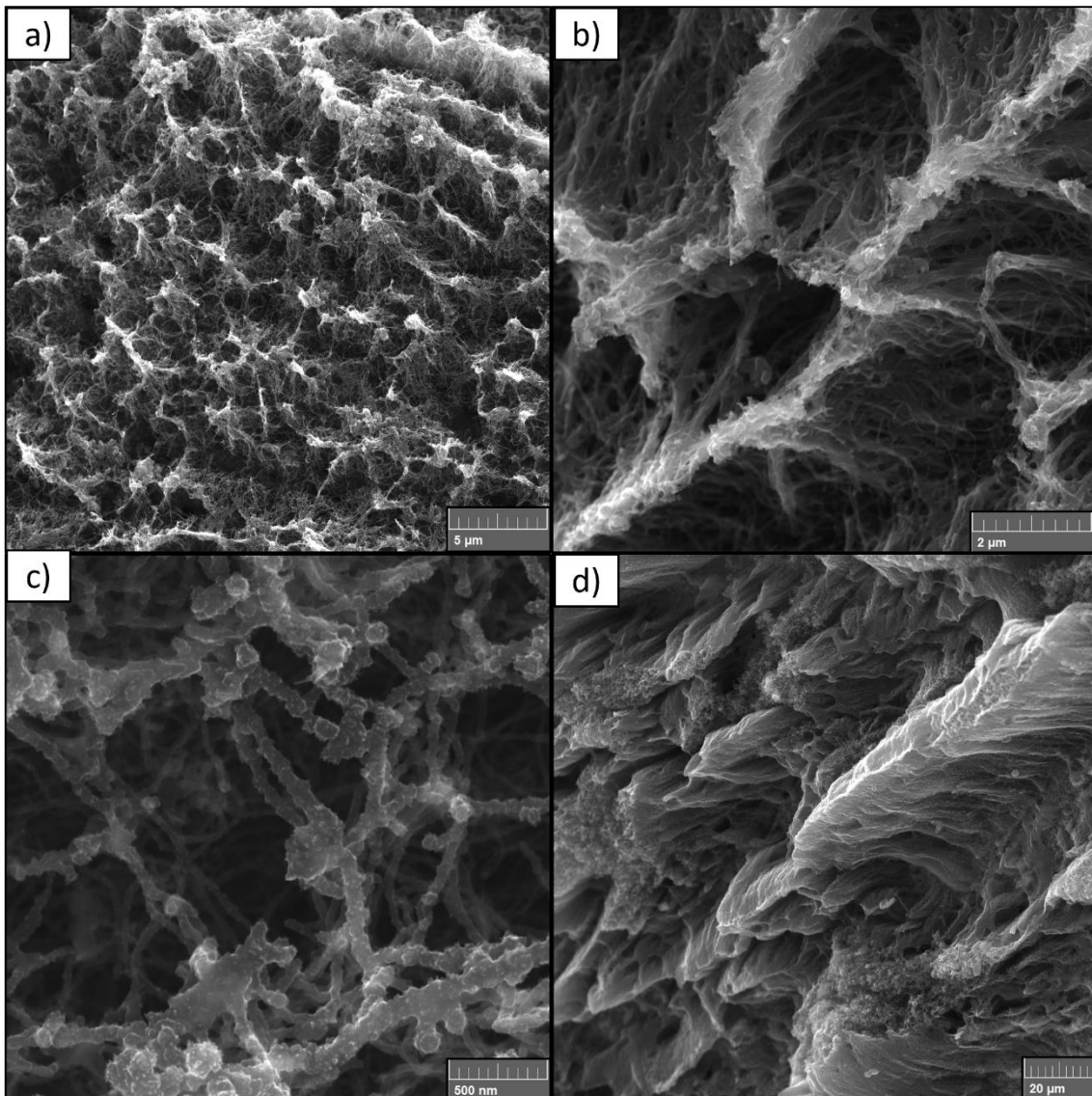
Uma tentativa de verificar a adesão do compósito ao substrato foi realizada. Para isto foi utilizado um objeto pontiagudo para raspar a superfície de uma amostra na tentativa de remover parte dos VACNTs revestidos com polietileno. Na Figura 4.9 é mostrado o resultado desta tentativa de remoção. Pela análise da micrografia nota-se que a base revestida dos VACNTs permanece aderida ao substrato. Apesar do esforço mecânico exercido sobre os nanotubos sua base permaneceu aderida ao substrato ao passo que na ausência do revestimento a remoção seria completa.

Foi realizado plasma de O_2 sobre as amostras com PE para observar o efeito do ataque causado pelo oxigênio. Como mostrado na Figura 4.10 a camada de PE é parcialmente corroída pelo plasma, mas permanece revestindo os VACNTs. Os demais efeitos deste processo serão discutidos mais adiante. Após o tratamento a laser foi realizada a deposição da camada de polietileno sobre as amostras. As micrografias obtidas por MEV-FEG são apresentadas na Figura 4.11.

A camada de PE seguiu a morfologia da amostra tratada a laser, mantendo a estrutura tipo gaiola. Isto indica que após a formação das gaiolas os nanotubos suportaram o peso, a movimentação e a pressão de evaporação do líquido sobre eles, evitando a formação de grandes aglomerados, que podem ser observados na Figura 4.11d para uma amostra não submetida ao tratamento a laser.

Após esse processo é provável que a superfície tenha se tornado ainda mais estável, o que foi primordial para os processos de coleta de água que serão discutidos a diante. O processo de coleta envolve movimentos de fluidos que poderiam alterar a morfologia da superfície e, portanto, as características de molhabilidade das amostras.

Figura 4.11 - Micrografias das amostras após a irradiação por laser de CO₂ e deposição de polietileno.



Micrografias das amostras após a irradiação por laser de CO₂ e deposição de polietileno: com baixas ampliações em (a) e (b), com alta ampliação em (c); E em (d) micrografia da amostra em que foi depositado o PE sem o tratamento a laser.

Fonte: Produção do autor.

4.4 Caracterização da superfície

Como discutido anteriormente a mistura gasosa etanol/acetileno (C₂H₅OH+C₂H₂) melhorou a qualidade geral das amostras e passou a ser o método empregado no restante do trabalho. Assim, tornou-se necessário analisar as características das amostras obtidas por este método, já que no método usado anteriormente a quantidade de oxigênio presente

na atmosfera de crescimento era insignificante. Existia a possibilidade de que houvesse significativa quantidade de oxigênio remanescente nas amostras, uma vez que o etanol usado é na verdade uma solução de 95% etanol e 5% água. E ainda, a pirólise do etanol produz H_2O e C_2H_4 como produtos, aumentando ainda mais a quantidade de vapor de água na atmosfera de crescimento. Foram levantadas duas hipóteses: na primeira, o oxigênio proveniente das moléculas de água e do etanol poderia reagir com o carbono sendo dispensado completamente na forma de CO_2 ou CO , evitando a formação de grafite. Na segunda, o oxigênio poderia ser inserido na estrutura dos nanotubos e/ou constituir terminações polares superficiais, como $-OH$, $-C=O$, $-COOH$. A inserção de alguns grupos polares na superfície poderia torná-los menos apolares que o desejável o que poderia reduzir sua super-hidrofobicidade natural. Uma vez que isto ocorra a taxa com a qual gotas formadas sobre a superfície são removidas seria reduzida, permitindo que estas ficassem presas como gotas de Wenzel. Os sítios polares podem agir como âncoras mantendo presas gotas, que numa situação ideal seriam repelidas rapidamente.

Para compreender melhor a possível interferência do etanol na estrutura dos nanotubos foi preparado um grupo de amostras nas quais foram realizadas Espectroscopia de Espalhamento Raman e Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS). O objetivo das análises foi correlacionar o método de obtenção, a quantidade de defeitos na estrutura dos nanotubos e a concentração de oxigênio nas amostras. A Tabela 4.1 apresenta as amostras separadas pelo tipo de precursor de carbono usado e pelo tipo de tratamento realizado (seja a deposição de PE e/ou a oxidação).

Na Figura 4.12 são apresentados os espectros de espalhamento Raman para o grupo de amostras da Tabela 4.1. Observa-se que de modo geral as amostras A1 e A3 apresentam qualidade inferior àquelas crescidas com a adição do etanol. Em todos os espectros a relação ID/IG é elevada, acima de 0,6, o que indica que os nanotubos obtidos por este método apresentam quantidade significativa de defeitos. No entanto, a maior mudança notada está na relação IG'/IG em que as amostras crescidas usando etanol como uma das fontes precursoras apresentam melhores razões IG'/IG .

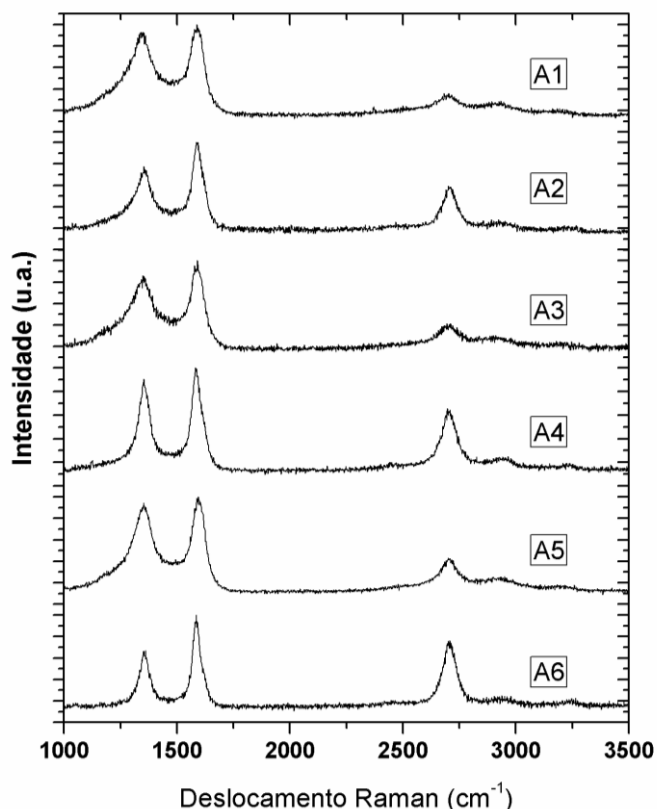
Tabela 4.1 - Amostras preparadas para as análises de Espectroscopia Raman e XPS.

Amostra	Identificação	Concentração de O	ID/IG	IG'/IG
C ₂ H ₂	A1	0,74 %	0,92	0,39
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₅ OH	A2	0,76 %	0,73	0,59
C ₂ H ₂ -O _x	A3	14,43 %	0,85	0,40
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₅ OH/O _x	A4	6,97 %	0,88	0,65
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₅ OH/PE	A5	0,96 %	0,93	0,43
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₅ OH/PE/O _x	A6	7,49 %	0,66	0,75

Fonte: Produção do autor.

Isto significa que estas amostras possuem mais regiões com estruturas grafíticas de melhor qualidade estrutural (SAITO et al., 2013; ANTUNES et al., 2006). Os defeitos presentes na estrutura dos nanotubos agem como sítios ativos onde a funcionalização ocorre mais facilmente. Portanto, as amostras com maior quantidade de defeitos são mais suscetíveis à incorporação de oxigênio pelo tratamento a plasma (LOBO et al., 2012b; MOHAMMADI; KOLAHDOUZ; MOHAJERZADEH, 2013). Como mostrado na Tabela 4.1 a amostra A3, que foi crescida apenas com o gás acetileno e exposta ao plasma de oxigênio, foi a amostra em que houve a maior incorporação de oxigênio. Isto confirma a hipótese de que a adição dos vapores de etanol e de água melhora a qualidade das amostras. As análises indicam que a deposição do PE não compromete a funcionalização das amostras. A concentração de 7,49% de oxigênio na sua superfície, indica que a camada de PE provavelmente é mais suscetível à oxidação em relação à superfície dos nanotubos crescidos com a adição do etanol.

Figura 4.12 - Espectros de Espalhamento Raman com laser de 514 nm.

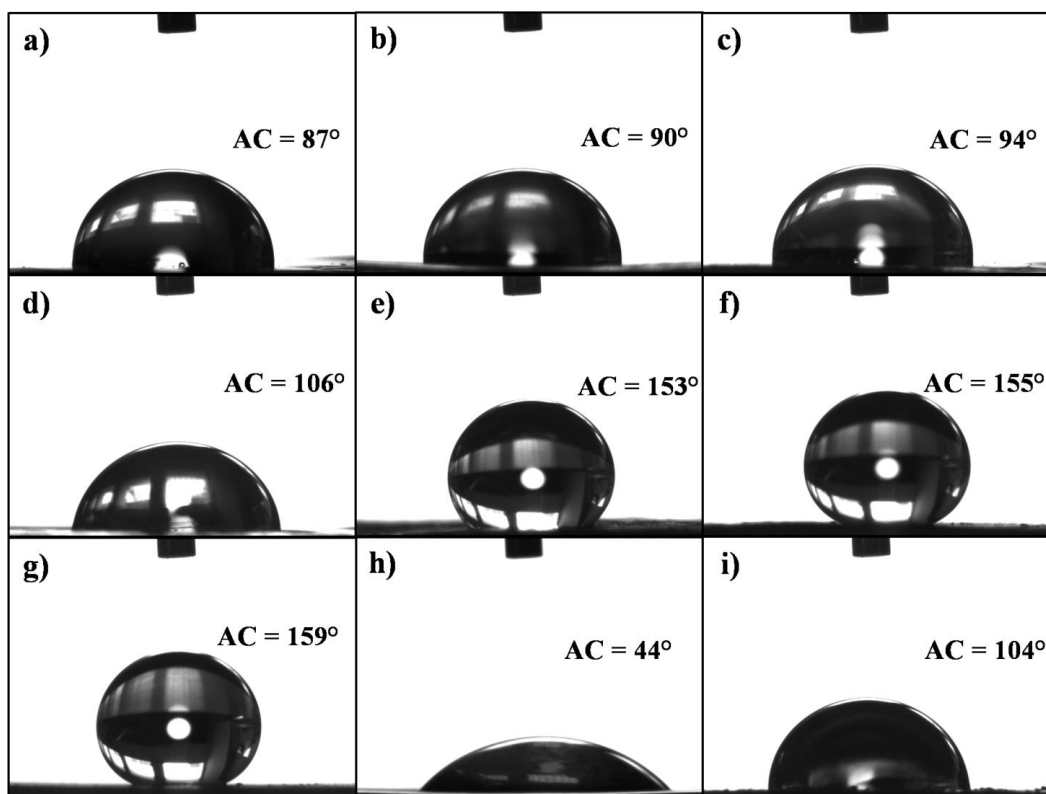


Fonte: Produção do autor.

Antes de iniciar os estudos envolvendo a coleta de água foram realizadas medidas do ângulo de contato (AC) entre gotas de água de 4 μ L e as superfícies preparadas. Os resultados das medidas são mostrados na Figura 4.13. As deposições de PE sobre as chapas de aço foram realizadas para caracterizar a molhabilidade das camadas de polímero. O ângulo de contato para estas amostras aumentou em função do aumento da concentração da solução de PE em xileno usada. O AC aumentou de 87° para 106° após o revestimento com PE-4%. Contudo, após a exposição desta última ao plasma de O₂ o ângulo de contato foi reduzido a 44°, tornando a amostra hidrofílica. O AC para os VACNTs como obtidos foi de 153° confirmando sua super-hidrofobicidade natural (RAMOS et al., 2010). Após a deposição das camadas de PE-0,5% e PE-1% foram obtidos AC de 155° e 159°, respectivamente, o que mostra que o revestimento com o polímero manteve as características de molhabilidade. Isto reforça o resultado mostrado nas micrografias obtidas por MEV-FEG (Figura 4.11) que mostraram que a morfologia das amostras foi preservada. No entanto, a deposição da camada de PE-4% apresentou

AC de 104° reduzindo a hidrofobicidade dos VACNTs. Este resultado mostra que soluções com altas concentrações de PE não devem ser usadas tanto em vista que estas cobrem os nanotubos completamente. As amostras de VACNTs recobertos com PE-0,5% e PE-1% foram expostas ao plasma de O_2 , tornando-as super-hidrofílicas com AC igual a 0° (não mostrado). Isto mostra que o efeito da oxidação da superfície do PE que o torna hidrofílico (Figura 4.13h) associado à rugosidade da amostra com VACNTs é o que proporciona sua super-hidrofiliabilidade.

Figura 4.13 - Medidas do ângulo de contato de gotas de água com a superfície das amostras preparadas.



Medidas do ângulo de contato de gotas de água com a superfície de: (a) chapa de aço, (b) chapa de aço com deposição de PE-0,5%, (c) chapa de aço com deposição de PE-1%, (d) chapa de aço com deposição de PE-4%, (e) VACNTs, (f) PE-0,5%/VACNTs, (g) PE-1%/VACNTs, (h) chapa de aço com deposição de PE-4% após plasma de O_2 e (i) PE-4%/VACNTs.

Fonte: Produção do autor.

4.5 Amostras preparadas para os testes de coleta de água para ambos os métodos

Esta seção é dedicada a descrição das amostras preparadas para os testes de coleta de água pelos dois métodos. Como discutido na fundamentação teórica cada método de coleta possui suas especificidades e, portanto, exigem superfícies com características diferentes.

Para os testes de coleta passiva foram preparadas amostras de formato tridimensional, telas de aço 316L de 100 mesh e feltros de fibra de carbono. A utilização de amostras tridimensionais surge da necessidade de se permitir a passagem de ar através das amostras. A coleta passiva ocorre pela remoção das gotículas de água dispersas no ar que geralmente são arrastadas pelo vento até atingir a superfície dos coletores. Assim, o formato tridimensional é o mais funcional e, além disso, aumenta a área efetiva de coleta. Na Figura 4.14 são apresentadas micrografias das amostras preparadas para os testes de coleta passiva. Os VACNTs revestiram toda a superfície das telas de aço (Figura 4.14a e b) mantendo a malha de 100 mesh. Apesar de o alinhamento dos nanotubos ficar evidente na análise das micrografias nota-se que o crescimento ocorreu com densidade mais baixa que a obtida para as amostras planas. Já no caso do Feltro de Fibra de Carbono, mostrado na Figura 4.14d, nota-se que o crescimento dos nanotubo alinhados ocorreu com densidade e alinhamentos superiores em relação à tela de aço.

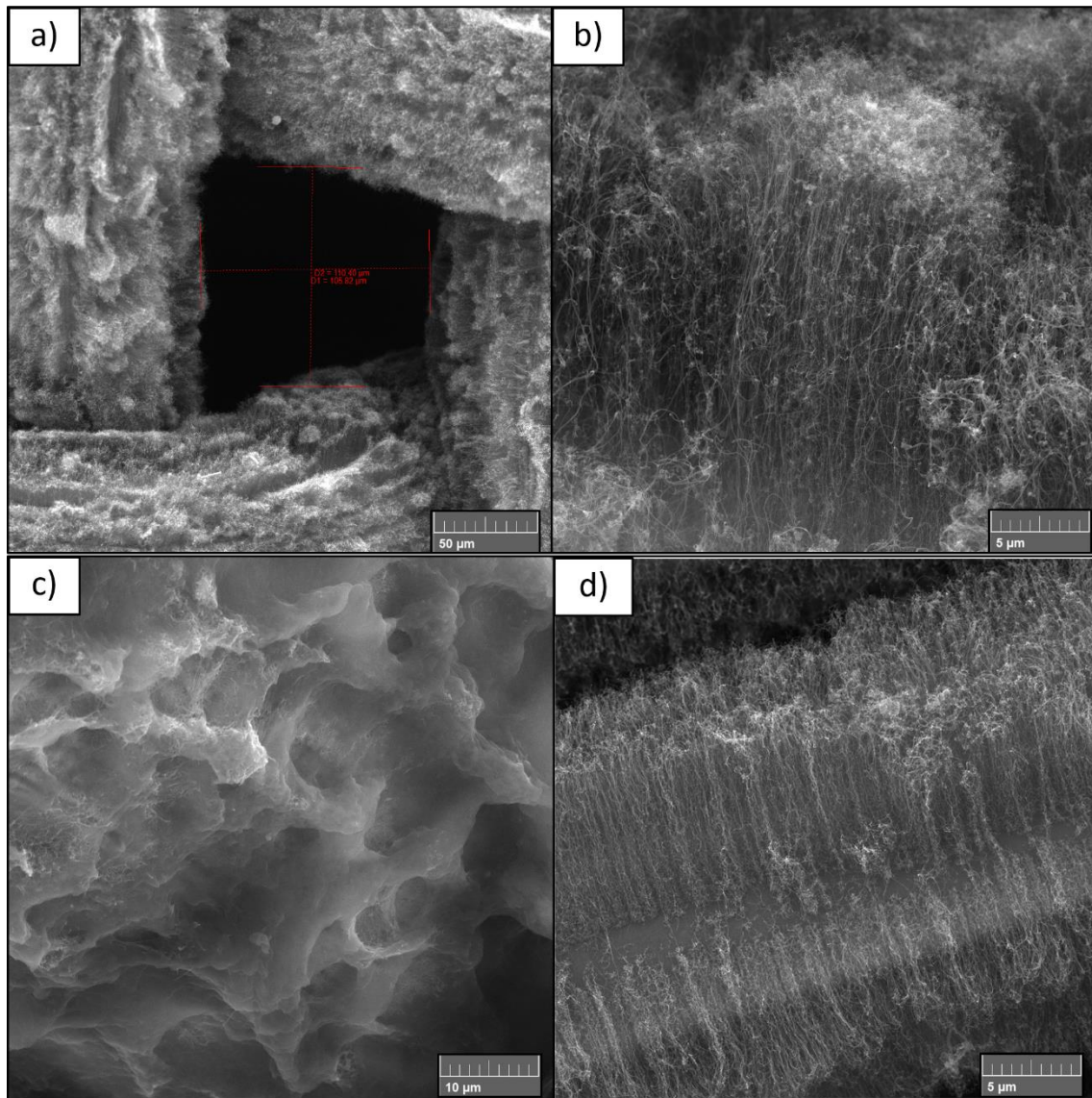
No caso do FFC não foi realizado o revestimento com o PE tendo em vista que, como será melhor discutido adiante, esta amostra não será exposta diretamente ao fluxo de ar contendo as gotículas. Este fator pode reduzir os riscos de remoção dos VACNTs.

As micrografias apresentadas na Figura 4.15 correspondem aos VACNTs crescidos sobre os tubos de aço 316L para os testes de coleta de água pelo método ativo. O crescimento ocorreu ao longo de toda a extensão do tubo e de toda sua superfície o que indica que o processo de deposição eletroquímica das partículas catalisadoras foi eficiente.

Este processo garantiu à superfície homogeneidade de comprimentos de VACNTs e densidade similar às amostras planas. Além disso, como os tubos foram posteriormente irradiados por laser de CO₂ o fato de as pontas dos VACNTs estarem livres da camada de grafite remanescente foi crucial para o resultado apresentado na Figura 4.15c.

Esta figura mostra a micrografia da superfície dos VACNTs após a formação das gaiolas de nanotubos e da deposição de PE. O resultado obtido é similar ao alcançado para as chapas de aço, já discutido anteriormente. As chapas de aço fazem parte do segundo grupo de amostras testado, mas como todo os processos de deposição, modificação morfológica, funcionalização e deposição de PE foram estabelecidos a partir destas amostras a rerepresentação destes resultados aqui é dispensável.

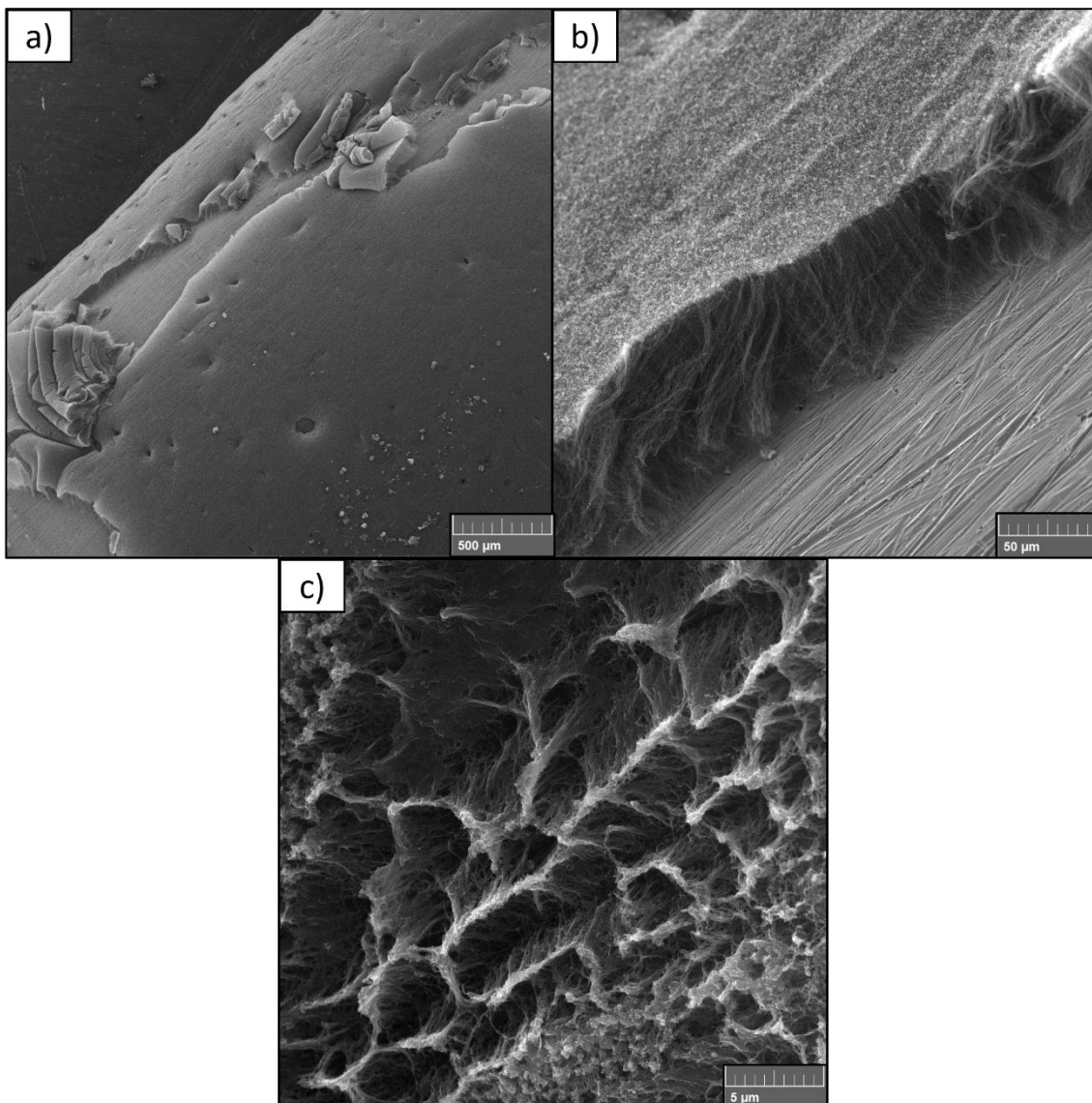
Figura 4.14 - Micrografias das amostras preparadas para os testes de coleta passiva.



Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras preparadas para os testes de coleta passiva: Tela de 100 mesh de aço 316L após crescimento de VACNTs (a) e com maior magnificação (b), após a deposição da camada de PE (c); VACNTs crescidos sobre Feltro de Fibra de Carbono (d).

Fonte: Produção do autor.

Figura 4.15 - Micrografias dos tubos de aço preparados para os experimentos de coleta ativa de água.



Micrografias dos tubos de aço preparados para os experimentos de coleta ativa de água: revestido com VACNTs como crescidos em baixa magnificação (a) e em maior magnificação (b); e revestido com VACNTs irradiados por laser após a deposição da camada de PE (c).

Fonte: Produção do autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES - TESTES DE COLETA DE ÁGUA DA ATMOSFERA

5.1 Coleta passiva de água da atmosfera

O objetivo dos testes de coleta passiva de água em atmosfera saturada de gotículas de água (névoa) foi mostrar que a formação das gotas acontece sobre a superfície hidrofóbica antes destas serem atraídas pelos nanotubos super-hidrofílicos. A câmara acoplada ao estereoscópio gravou o movimento das gotas sobre a superfície. Os vídeos completos foram publicados recentemente junto com os resultados aqui apresentados e podem ser acessados através do link:

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.05.009>

Primeiramente foi estudada a formação das gotas sobre a superfície hidrofóbica da tela de aço sem a deposição de VACNTs e PE, em conjunto com o FFC com VACNTs super-hidrofílicos (Amostra 6). Na Figura 5.1a são mostrados os quadros do vídeo 10s, 20s e 30s após a abertura do fluxo de ar úmido. As gotas coalescem formando um filme de água sobre a superfície da tela antes de formar uma gota grande. Ao atingir a tela as gotículas inicialmente a molham por umedecimento, para após alguns segundos formarem gotas com tamanhos significativos. Logo, apesar da hidrofobicidade, a remoção das gotas sobre a superfície da tela de aço é lenta. Na Figura 5.1b são mostrados os quadros do vídeo da coleta de água da Amostra 7. Diferente do que acontecia com a superfície da tela de aço, sobre os VACNTs super-hidrofóbicos gotas grandes se formam rapidamente. Aumenta também a velocidade de remoção das gotas pela parte super-hidrofílica da amostra já que a superfície dos VACNTs super-hidrofóbicos repele as gotas mais rápido do que a superfície da tela de aço. Neste caso não ocorreu a formação de um filme de água previamente à formação das gotas maiores. As gotas migram facilmente pela amostra e coalescem rapidamente aumentando o diâmetro médio das gotas sobre a superfície. Verificou-se aqui que as superfícies super-hidrofóbicas podem se comportar como hidrofílicas, hidrofóbicas e super-hidrofóbicas dependendo do tamanho da gota que a atinge. Estas superfícies apresentam, portanto, comportamentos diferentes quando atingidas por gotículas, como aquelas presentes na névoa, e por uma gota grande, como

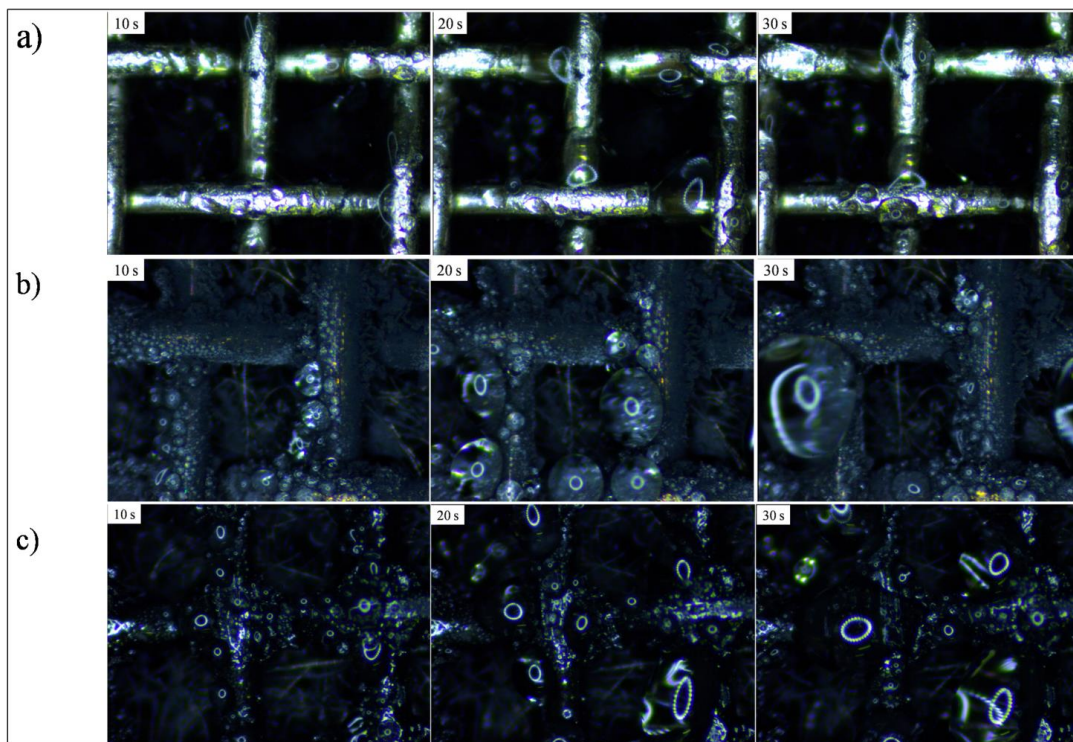
as usadas nas medidas de AC. A super-hidrofobicidade predomina apenas quando os estados de Cassie-Baxter ou Wenzel são estabelecidos (NARHE; BEYSENS, 2007). Este fenômeno já havia sido observado por Cheng et al. (CHENG; RODAK, 2005). Neste trabalho os autores discutem que caso a gota que atinge a superfície possua dimensões inferiores ao padrão de rugosidade da amostra esta pode vislumbrar uma superfície hidrofóbica ou até hidrofílica a depender da característica de molhabilidade de uma superfície plana de mesma natureza. Isto pode justificar o fato de que apesar da barreira de energia para nucleação de gotas de água sobre uma superfície super-hidrofóbica ser muito elevada esta é observada nas amostras testadas na presente tese.

Na Figura 5.1c são mostrados os quadros do vídeo da coleta de água pela Amostra 8. O movimento das gotas é mais rápido nesta do que sobre os VACNTs sem o revestimento de PE. Contudo, a taxa com a qual as gotas são capturadas parece menor, o que pode ser notado pela formação mais lenta de gotas de tamanho significativo. A superfície mais lisa da superfície dos PE/VACNTs pode ter sido o fator determinante na menor taxa de coleta. Provavelmente a maior rugosidade dos VACNTs favorece a captura de gotas menores ao passo que o revestimento com PE ao fechar o espaço vazio entre os nanotubos reduz a área efetiva de coleta, isto pode ser observado nas micrografias obtidas por MEV-FEG apresentadas na Figura 4.14c.

Assim a coleta de água a partir da névoa segue um ciclo no qual as gotículas são capturadas, coalescem e migram unindo-se a gotas formadas em outras regiões da amostra até formar gotas com tamanho suficiente para serem atraídas pelo FCC com VACNTs super-hidrofílicos. Em certos momentos nota-se que as gotas precisam ficar muito grandes, atingindo a dimensão da malha da tela de aço, antes de serem atraídas pela parte super-hidrofílica. Pode haver duas razões para que isto ocorra: a parte super-hidrofílica está longe demais para ser alcançada pelas gotas ou as gotas pequenas ficam presas devido à rugosidade em grande escala da superfície. No caso de a superfície super-hidrofílica estar muito afastada, as gotas precisariam alcançar um diâmetro crítico antes de serem drenadas. Logo o tempo para a realização do ciclo dependeria da taxa de nucleação e uma superfície mais hidrofóbica seria ideal. Pois, assim a intensidade das forças atrativas e repulsivas aumentaria rapidamente com o aumento do tamanho da gota. Já no caso de as gotas pequenas ficarem presas na rugosidade em grande escala da superfície as gotas

precisariam atingir um diâmetro crítico para superar os obstáculos. Neste último caso uma superfície mais lisa seria a ideal já que o diâmetro médio das gotas seria menor para que fossem drenadas da superfície.

Figura 5.1 - Quadros dos vídeos do processo de coleta de água a partir da névoa.



Quadros dos vídeos do processo de coleta de água a partir da névoa, 10s, 20s e 30s após a abertura do fluxo de ar, pela: (a) Amostra 6, (b) Amostra 7 e (c) Amostra 8.

Fonte: Produção do autor.

O que determina a eficiência de coleta das amostras é a taxa com a qual este ciclo se repete. Assim, pode-se intuir que como o grau de hidrofobicidade da superfície é um fator determinante para a taxa de formação e remoção das gotas este também é fator determinante na frequência de repetição do ciclo de coleta.

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados das coletas de água a partir da névoa das amostras de 1 a 8, já descritas no procedimento experimental. O feltro de fibra de carbono com VACNTs funcionalizados (Amostra 5) foi capaz de armazenar 3,6 vezes seu peso em água. A quantidade de água armazenada na amostra 5 foi posteriormente somado ao contido no recipiente posicionado abaixo das amostras.

As Amostras de 1 a 5 por possuírem molhabilidade uniforme apresentaram resultados de coleta inferior. Este resultado está de acordo com o obtido por Garrod et al. (GARROD et al., 2007) no qual os autores mostraram que superfícies com molhabilidade heterogênea têm eficiência maior na coleta de água a partir da névoa.

A Amostra 1 coletou uma pequena quantidade de água da névoa. Este resultado confirma o anteriormente obtido por Park et al. (PARK et al., 2013), no qual uma tela de aço revestida com polímero foi testada em condições similares. Com a malha aberta a quantidade de névoa que interage com a superfície é reduzida em relação às amostras contendo o feltro.

Nas amostras usadas nesta tese, ao fechar as malhas da tela com o feltro de fibra de carbono, provavelmente o tempo de interação das gotículas com a superfície das amostras aumenta. Isto pode, além disso, causar um distúrbio no movimento da névoa dentro da malha induzindo a deposição das gotículas na região. O aumento na coleta de água pelas Amostras de 6 a 8 pode ter sido influenciado por esta otimização na interação entre a névoa e a amostra. De modo geral a inclusão da Amostra 5 aumentou a eficiência de coleta. A superfície super-hidrofóbica dos VACNTs, como mostrado nos vídeos, possui efeito de autosssecagem mais eficiente que a superfície da tela de aço, o que justifica a maior quantidade de água coletada pela Amostra 7 em relação a Amostra 6.

Nos testes de coleta realizados, foi observado que alguns nanotubos de carbono foram removidos da Amostra 7. Algumas regiões da superfície da tela ficaram expostas após um único teste, resultado da baixa adesão dos VACNTs. O que mostra que a superfície preparada tem vida útil de poucas horas, tendo em vista que a duração do teste foi de 4 horas. Alguns aglomerados de VACNTs foram vistos na água coletada. Apesar de esta amostra no início do processo, capturar e favorecer a coalescência de maneira eficiente, como pode ser visto na Figura 5.1b, o desempenho desta amostra provavelmente diminuiu com o tempo. Já no caso da Amostra 8 aglomerados de VACNTs não foram observados na água coletada. A camada de PE provavelmente evitou a remoção dos VACNTs da superfície da tela o que garantiu a esta o mesmo desempenho ao longo do teste. Nenhuma região descoberta foi observada após testes seguidos indicando que esta possui vida útil muito superior a amostra sem o revestimento de PE. Finalmente, o melhor resultado para a Amostra 8 pode ser justificado por um conjunto de fatores:

1- A superfície mais lisa facilita o movimento das gotas. Assim, o diâmetro crítico das gotas foi reduzido e as gotas podem migrar mais facilmente alcançando a parte super-hidrofílica mais rápido.

2- O melhor desempenho em longo prazo. Como a camada de PE evita a remoção dos nanotubos e a perda das características da superfície a Amostra 8 mantém a taxa de coleta por mais tempo. Apesar de apresentar menor taxa de captura de gotículas do ar em relação aos VACNTs sem revestimento, seu desempenho é constante.

3- À maior super-hidrofobicidade da amostra quando revestida com PE, que pode ter incrementado as taxas de coalescência e de remoção. Como discutido anteriormente a deposição do PE além de normalizar a molhabilidade da superfície aumentou o valor do ângulo de contato aparente.

Tabela 5.1 - Resultados da coleta passiva de água.

Amostra	Quantidade de água coletada (L/m²)/h
Amostra 1	1,2
Amostra 2	1,1
Amostra 3	2,3
Amostra 4	1,0
Amostra 5	6,4
Amostra 6	17,8
Amostra 7	25,4
Amostra 8	31,8

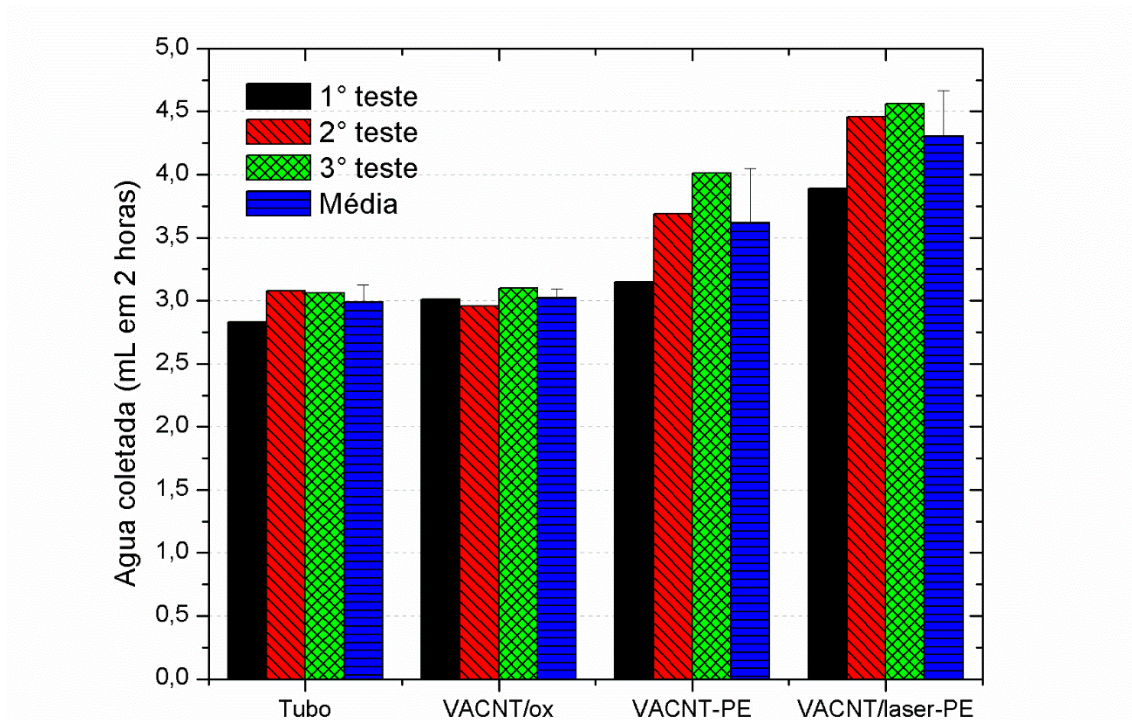
Fonte: Produção do autor.

Foram realizados testes com telas de 200 mesh para verificar os possíveis efeitos na redução da distância entre a parte coletora e a responsável pela drenagem da superfície. E ainda, esta mudança resultou na redução da abertura do mesh, onde a interação entre a névoa e a superfície coletora ocorria. A mudança consistiu, portanto, na diminuição da espessura dos fios metálicos de 105µm para 52µm e na abertura do mesh de 149 µm para 75 µm, ambas de aproximadamente 50%. Uma vez que a cobertura de ambas as telas é de aproximadamente 59% a área de coleta não variou. Nestes testes foram coletados em média 40 (L/m²)/h de água, o que corresponde a um aumento de apenas 20% em relação à tela de 100 mesh.

5.2 Coleta ativa de água da atmosfera

Os testes de coleta ativa de água foram iniciados com um teste comparativo entre amostras sem tratamento (tubo), amostra super-hidrofílica (VACNT/ox), amostra super-hidrofóbica (VACNT-PE) e o compósito final (VACNT/laser-PE). Nestes experimentos buscou-se comparar os diversos tipos de molhabilidade e morfologia de superfície. E, por fim, o objetivo de selecionar as amostras com melhores desempenhos para que fossem mais bem caracterizadas nas etapas seguintes. Todos os experimentos foram realizados na câmara climática com amostras tubulares montadas como descrito no procedimento experimental. Foi empregada a condição fixa de 30°C de temperatura do ar ambiente (T_{AMB}), 12°C de temperatura da superfície (T_s) e umidade relativa de 80% (U_R), o que leva a um coeficiente de saturação igual a 3,03 (S). Os testes de coleta tiveram duração de 2 horas, sendo realizados 3 testes para cada amostra. Os resultados dos experimentos são apresentados no gráfico da Figura 5.2.

Figura 5.2 - Resultados dos testes comparativos de coleta de água.



Resultados dos testes comparativos de coleta de água entre amostras sem tratamento (tubo), amostra super-hidrofílica (VACNT/ox), amostra super-hidrofóbica (VACNT-PE) e o compósito final (VACNT/laser-PE).

Fonte: Produção do autor.

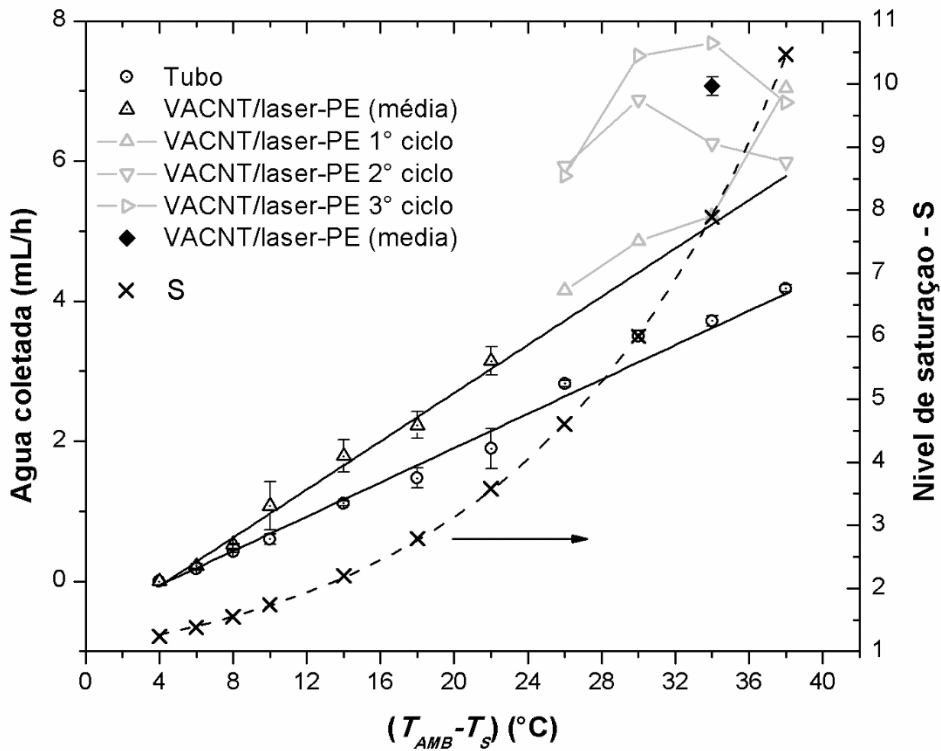
Os resultados para as amostras super-hidrofóbicas, VACNT-PE e VACNT/laser-PE, mostram que estas apresentam comportamento diferente das amostras sem tratamento e super-hidrofílica. Nestas últimas as variações de experimento a experimento são compreensíveis e a média é representativa para o desempenho global das amostras. Já no caso das amostras super-hidrofóbicas a média não é representativa uma vez que, por algum efeito desconhecido, o volume coletado aumentou significativamente de experimento para experimento. Esta é a razão pela qual os resultados de cada experimento são apresentados na Figura 5.2 ao invés de exibir apenas a média. O valor médio de coleta para as amostras super-hidrofóbicas se estabilizou após longo período de testes, como será discutido adiante. Este comportamento foi observado apenas em amostras recém obtidas e pouco utilizadas, após longos períodos de uso o valor se estabilizou e se manteve elevado.

Experimentos similares foram discutidos por Seo et al. (SEO et al., 2016) tanto para coleta a partir da névoa quanto a partir do ar insaturado. Nesse trabalho o efeito da geometria tubular na coleta foi discutido assim como o fato de as superfícies super-hidrofóbicas apresentarem alta eficiência na captura de gotículas de água da névoa, mas desempenho inferior na coleta a partir do ar insaturado de umidade. As condições experimentais aplicadas nesses experimentos levaram a um coeficiente de saturação elevado ($S=7,5$) no qual foi possível distinguir a transição entre os estados de super-hidrofobicidade de Cassie-Baxter e Wenzel. Nos experimentos realizados nesta tese as amostras super-hidrofóbicas apresentaram desempenho superior às amostras hidrofílicas e super-hidrofílicas quanto em condições de ar insaturado de umidade.

Os resultados indicaram que a amostra VACNT/laser-PE apresentou melhor desempenho de coleta e assim foi dada continuidade nos estudos desta amostra. Nos testes que se seguiram esta amostra foi sempre comparada, e testada simultaneamente, com o tubo sem revestimento. Com a finalidade de se analisar o comportamento destas amostras em uma faixa maior de condições ambientais e de tentar definir as possíveis transições entre estados de molhabilidade para a amostra super-hidrofóbica foram realizados experimentos em que o S foi variado de 1,24 até 10,47. Uma vez que o valor de S depende da diferença de temperatura entre a superfície e o ar no entorno, as condições ambientais fixadas em $T_{AMB}=40^{\circ}\text{C}$ e $U_R=80\%$ garantiram as condições ideais para os testes. O valor

de T_{AMB} foi elevado de 30°C do teste anterior para 40°C possibilitando o alcançar valores de S superiores. Isto corresponde à variação da temperatura de superfície de 36°C (ponto de orvalho) até 2°C. Esta mudança manteve uma condição ainda condizente com a realidade de aplicação de um dispositivo em situações reais. Os valores de S foram plotados e são exibidos no gráfico mostrado na Figura 5.3. Cada ciclo de coleta foi repetido 3 vezes (primeiro e terceiro ciclo correspondem à elevação da temperatura ($T_{AMB}-T_S$) e o segundo ciclo corresponde à redução de temperatura. No gráfico da Figura 5.3 são apresentados ainda a média e a barra de erro para cada ponto para o tubo sem revestimento e os pontos para a amostra VACNT/laser-PE com valores próximos para os 3 testes para ($T_{AMB}-T_S$) < 25°C.

Figura 5.3 - Dependência da coleta de água em relação à temperatura da superfície.



Dependência da coleta de água em relação à temperatura da superfície para $T_{AMB}=40^{\circ}\text{C}$ e $U_R=80\%$ para T_S variando de 36°C a 2°C. O símbolo de diamante mostra a média para testes de coleta de 16 horas, indicando a estabilização após longos períodos de testes.

Fonte: Produção do autor.

Nestes experimentos a amostra VACNT/laser-PE apresenta a mesma transição observada no gráfico da Figura 5.2. Para ($T_{AMB}-T_S$) < 25°C a coleta de água aumenta de teste para

teste e os pontos para cada ciclo (sem média) se afastam nesta faixa de temperatura. A dependência linear de $(T_{AMB}-T_S)$ mostrada para o tubo e para o primeiro ciclo da amostra VACNT/laser-PE, sugere proporcionalidade com a quantidade de água disponível para condensação (discutida no diagrama de Mollier) sem mudanças nos mecanismos ao longo do range de temperatura testado. A regressão linear até $(T_{AMB}-T_S) < 25^\circ\text{C}$ foi extrapolada para toda a faixa e os pontos $(T_{AMB}-T_S) > 25^\circ\text{C}$ estão próximos.

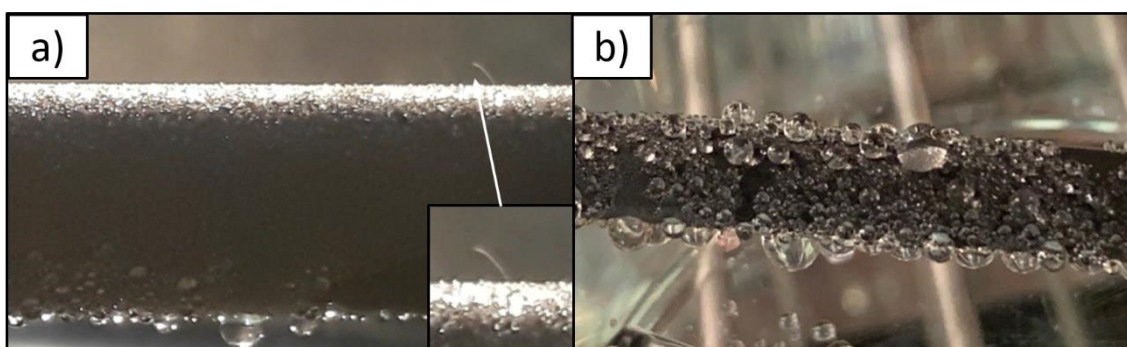
O mecanismo de coleta para o tubo de aço é claro: condensação de um filme de água e a taxa de remoção limitada pelo crescimento de gotas na parte inferior do tubo, isso ocorre até que o tamanho crítico seja alcançado. Este tamanho crítico é citado na literatura como sendo de no mínimo 2,7 mm, tamanho em que a força gravitacional é suficientemente forte para superar a força adesiva devido à interação capilar (DIMITRAKOPOULOS; HIGDON, 1999). Para o primeiro ciclo da amostra VACNT/laser-PE este mecanismo não é tão claro porque, para superfícies super-hidrofóbicas, a maioria dos casos relatados na literatura exibem coleções inferiores às amostras sem revestimento (GARROD et al., 2007; MAESTRE-VALERO et al., 2011; SEO et al., 2016; ZHAI et al., 2006). Os ciclos seguintes com a amostra VACNT/laser-PE mostram um aumento acentuado na coleção de água, mas somente pra $(T_{AMB}-T_S) > 25^\circ\text{C}$. Os experimentos repetidos elevando e reduzindo a temperatura mostraram a mesma transição. Apesar da variação na coleção de água nos primeiros ciclos, a quantidade de água coletada estabiliza no valor mais alto após várias horas de testes seguidos. Os símbolos de diamante na Figura 5.3 mostram a média e o desvio padrão para testes de 16 horas em que o volume coletado foi mensurado hora a hora.

Existem dois fenômenos, descritos nos últimos anos, que podem explicar a elevada taxa de coleta sobre superfícies super-hidrofóbicas: a condensação por salto de gotas ou condensação gota a gota (MILJKOVIC et al., 2013; BIRBARAH; CHAVAN; MILJKOVIC, 2019; YAN et al., 2019a; MILJKOVIC et al., 2014; WISDOM et al., 2013; MA et al., 2019; ZHANG et al., 2017; BIRBARAH; MILJKOVIC, 2017) e a condensação hierárquica (YAN et al., 2019b). A estrutura dos VACNTs pode permitir que ambos ocorram. Primeiramente, a elevada super-hidrofobicidade, comparável com os dados reportados recentemente para outros materiais, poderia promover o salto das gotas condensadas. A morfologia das amostras, com longos nanotubos emaranhados, mas com

alinhamento vertical, pode favorecer a condensação hierárquica. Um vez que já foi demonstrado que os nanotubos ocupam apenas 30% do espaço das amostras a maior parte do espaço está livre para a circulação da mistura ar e umidade (MARCONNET et al., 2011). E ainda, a distância entre os nanotubos é de apenas algumas dezenas de nanômetros. Caso as gotas condensem sobre as paredes dos nanotubos, pode-se cogitar duas possibilidades: a coalescência na parte inferior da superfície, base dos nanotubos, o que levaria a inundação do espaço entre os nanotubos e; a migração para a superfície, pontas dos nanotubos, e coalescência de grandes gotas de Cassie-Baxter. A segunda alternativa é a mais provável em VACNTs super-hidrofóbicos. Provavelmente, nanogotas nucleiam ao longo das paredes dos nanotubos e podem crescer até atingir a parede do segundo tubo, ou de um grupo destes, o que pode causar um bombeamento por capilaridade até a parte superior da superfície.

Na Figura 5.4 são mostradas imagens dos VACNT-PE (Figura 5.4a) e VACNT/laser-PE (Figura 5.4b) durante os testes de coleta. Nota-se a presença de pequenas gotículas na parte superior e gotas maiores apenas na parte inferior na superfície da amostra VACNT-PE. A imagem sugere o movimento convencional das gotículas, induzido pela curvatura devido ao formato tubular da amostra, para a parte inferior do tubo. As gotas coalescem até atingir o tamanho crítico, momento em que ocorre o gotejamento, indicando um comportamento característico do estado de Wenzel na região inferior da amostra.

Figura 5.4 - Imagens obtidas durante os testes de coleta de água.



Imagens obtidas durante os testes de coleta de água: (a) da VACNT-PE mostrando gotículas na parte superior das amostras e grandes gotas apenas na parte inferior do tubo e um inserto mostrando o salto de uma gotícula; e (b) da VACNT/laser-PE mostrando grandes gotas de Cassie-Baxter.

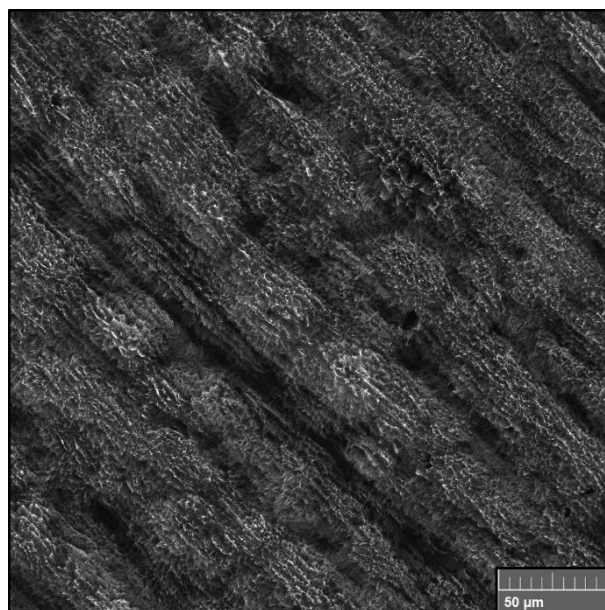
Fonte: Produção do autor.

Contudo, foi possível também observar pequenas gotículas saltando da superfície, o inserte na Figura 5.4a mostra o salto de uma gotícula a partir da parte superior da amostra. A ocorrência de ambos os fenômenos na mesma amostra não é esperada. O fato de o salto ocorrer na superfície significa que as pequenas gotas formadas nesta região não experimentam a transição para um estado de maior adesão. É provável que o fenômeno da condensação por salto das gotas não é suficientemente intenso para remover toda a água coletada através da condensação hierárquica e o excesso de água escorre para a parte inferior do tubo formando gotas maiores. Se ambos os mecanismos causam uma maior coleta de água do que no caso da amostra sem revestimento, isso provavelmente ocorre devido ao incremento na taxa de condensação devido à condensação hierárquica. Sobre a superfície da amostra VACNT/laser-PE (Figura 5.4b) as gotículas crescem mais ao longo de toda a circunferência do tubo. As maiores, centenas de micrometros até milímetros de tamanho, estão próximas à parte superior da amostra. Na lateral no tubo gotas com tamanhos medianos, entre $100\mu\text{m}$ e $200\mu\text{m}$, são formadas. Este padrão de tamanho de gota revela uma dependência com a energia potencial gravitacional para o escoamento da gota. Uma explicação para este comportamento seria a existência das trilhas ou ondulações formadas pelo tratamento a laser, como mostrado na Figura 5.5. Considerando que foi usada a resolução de 600 PPP e o diâmetro do feixe aplicado de $180\mu\text{m}$ é obtida uma sobreposição das varreduras de aproximadamente 75%. Isso implica em um afastamento entre $40\mu\text{m}$ e $50\mu\text{m}$ entre varreduras, o que pode ter levado a formação de ondulações ou trilhas na superfície das amostras. Estas ondulações poderiam atuar como barreiras para o movimento das gotas, impedindo que deslizem até a parte inferior do tubo, apesar da alta super-hidrofobicidade. Na parte inferior as gotas também crescem muito apesar da evidente interface de Cassie-Baxter. Esta interface é formada por uma camada de ar presente entre a gota e a superfície, característica do estado de molhabilidade de Cassie-Baxter. Uma grande gota suspensa a partir de uma interface de Cassie-Baxter sugere o efeito pétala, ou estado de molhabilidade de Cassie-Baxter impregnado. Gotas maiores podem ter seu salto induzido pela coalescência ou de mover para a parte inferior da superfície. Em ambos os casos elas podem remover maiores volumes do que gotículas saltando ou escorrendo como discutido no caso anterior. Embora este raciocínio explique como o padrão de superfície criado pela passagem do

laser aumenta a coleta, não explica a mudança de mecanismo de remoção observado para $(T_{AMB}-T_S) > 25^{\circ}\text{C}$.

Algo que ocorre nesta faixa de temperatura permite a transição no mecanismo de remoção que resulta em considerável aumento na coleta de água. Uma observação da superfície durante os experimentos mostra que nesta faixa de temperatura o salto das gotas se torna mais visível. Isto sugere que a transição acontece quando passa a ocorrer o salto de gotas maiores.

Figura 5.5 - Trilhas com larguras entre $40\mu\text{m}$ e $50\mu\text{m}$ formadas durante a irradiação a laser.

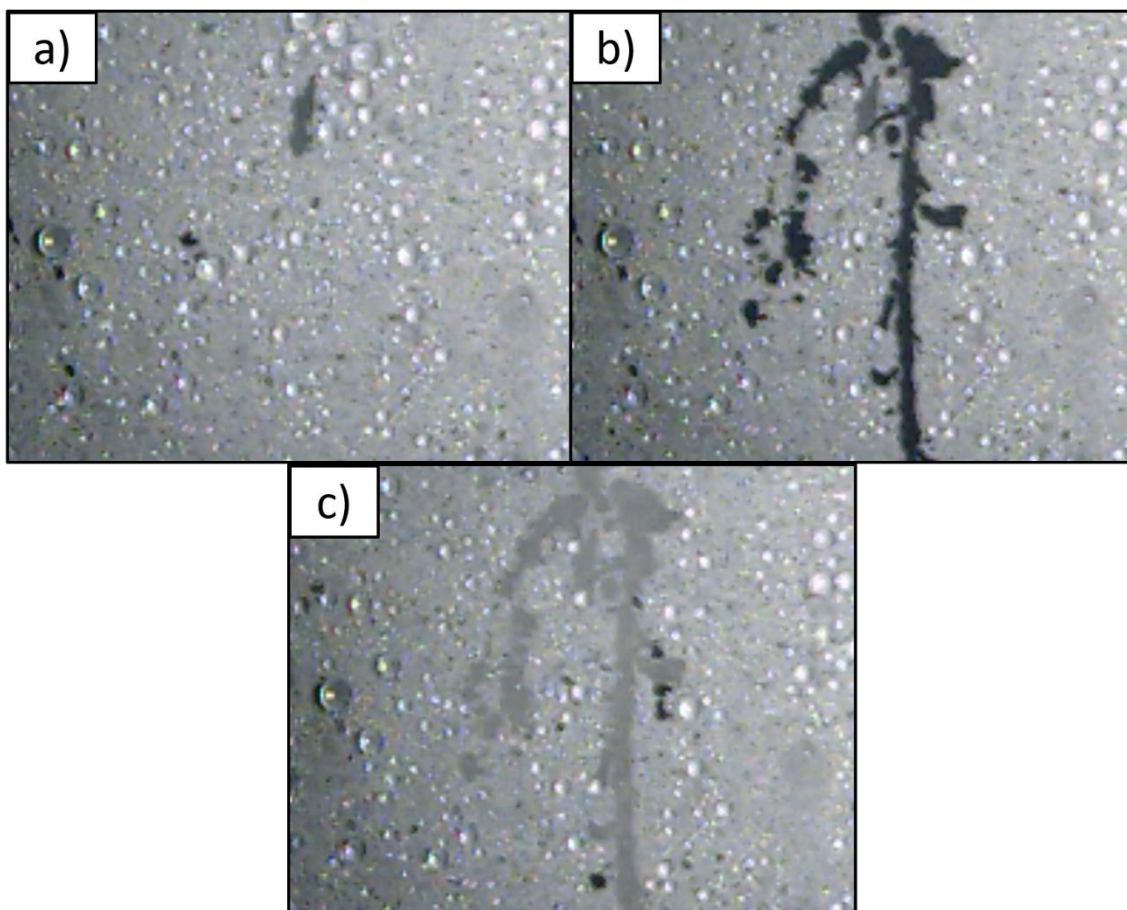


Fonte: Produção do autor.

No intuito de observar e comprovar este efeito do salto por coalescência de grandes gotas, foi registrado vídeo de um experimento de coleta de água usando uma amostra VACNT-PE plana posicionada verticalmente. A Figura 5.6 mostra os seguintes “frames” representativos: a superfície cheia de grandes gotas que são rodeadas por pequenas gotas minúsculas 1 segundo antes do salto ocorrer (Figura 5.6a), a superfície com uma área drenada 1 segundo após o salto de uma grande gota ocorrer (Figura 5.6b), e a superfície sendo preenchida novamente 5 segundos após o salto ter ocorrido (Figura 5.6c). Gotas minúsculas também realizam o salto e podem ser vistas momentaneamente como mudança de brilho em vários pontos da superfície, surgem como minúsculos pontos escuros que desaparecem rapidamente indicando alta taxa de reposição da água removida.

Contudo, as gotas que crescem mais podem experimentar um salto tão abrupto que chegam a levar consigo várias gotas menores ou até do mesmo tamanho que estão no seu entorno. A ocorrência deste tipo de salto deixa uma grande área livre de água e pronta para que o ciclo de coleta comece novamente.

Figura 5.6 – “Frames” representativos do vídeo de coleta de água de uma amostra plana posicionada verticalmente.



“Frames” representativos do vídeo de coleta de água de uma amostra plana posicionada verticalmente: a superfície cheia de grandes gotas que são rodeadas por pequenas gotas minúsculas 1 segundo antes do salto ocorrer (a), a superfície com uma área drenada 1 segundo após o salto de uma grande gota ocorrer (b), e a superfície sendo preenchida novamente 5 segundos após o salto ter ocorrido (c).

Fonte: Produção do autor.

É possível ainda reportar mais detalhes: a) as regiões nas quais grandes gotas cresceram e saltaram tendem a ter este processo repetido; b) mesmo que a superfície esteja na vertical e que a condição proporcione o salto, grandes gotas de formato esférico e que estão sobre uma interface de Cassie-Baxter tendem a permanecer aderidas, até que adquiram energia e saltem; c) ao saltar a gota não deixa resquícios de água, ou seja, o

salto tem como efeito a secagem completa da superfície na posição em que a gota saltou e na sua vizinhança.

Optou-se por usar esta amostra porque nela todos os efeitos ficam mais evidentes e ocorrem simultaneamente. Provavelmente o que acontece é que a própria deposição do polímero cria um padrão de superfície (mostrado na Figura 4.11d) que também permite a formação de grandes gotas e o salto destas em determinadas regiões, enquanto na maior parte da superfície predomina o salto de gotículas minúsculas. A morfologia nestas regiões permite grande adesão, tendo em vista que suporta o peso de grandes gotas, mas esta adesão não é o suficiente para impedir que o salto ocorra com uma completa drenagem da superfície. Esta drenagem completa significa que a alta adesão não está associada com um estado de molhabilidade Wenzel. O efeito pétala parece prevalecer, e o aumento na taxa de coleta nesta faixa de temperatura parece ser consequência de uma transição entre os estados de super-hidrofobicidade de Cassie-Baxter convencional para o impregnado.

5.3 Testes de caracterização dos mecanismos de coleta em sistema térmico e medidas de transferência de calor

Visando caracterizar esta transição foram realizados experimentos com amostras planas resfriadas por uma pastilha Peltier. Neste sistema foi possível caracterizar o mecanismo de condensação pela potência dissipada. Com a pastilha Peltier a temperatura da superfície pode ser modificada e estabilizada rapidamente. O controle do tempo de estabilização permite que os fenômenos que ocorrem em diferentes escalas de tempo sejam caracterizados. O processo de condensação se estabiliza rapidamente enquanto o processo de limpeza da superfície pelo gotejamento na parte inferior tem uma escala de tempo de muitos minutos. Foi adotado o tempo de espera de 30 segundos após a variação da corrente elétrica aplicada através da pastilha. A corrente foi variada de 0A a 3A usando passos de 0,1A. Esse curto intervalo pode filtrar os fenômenos que ocorrem em escala de tempo maior, permitindo observar apenas os efeitos de condensação e salto de gotículas na dissipação de energia. A comparação restringiu-se a apenas às amostras sem revestimento e VACNT-PE. A Figura 5.7 mostra a dependência da temperatura ($T_{AMB}-T_S$) em relação à potência dissipada pela pastilha para ambas as amostras e para três umidades

relativas $U_R < 5\%$, 30% e 80% e $T_{AMB} = 30^\circ\text{C}$. Para $U_R < 5\%$ (ar seco) o controle de umidade da câmara climática foi desligado e o ar interno foi purgado por um fluxo de 1L/min de N_2 durante todo o experimento. A principal variação mostrada na Figura 5.7 é a diminuição de $(T_{AMB} - T_S)$ com o aumento da umidade. Essa diminuição resulta da dissipação de calor devido à condensação. Observe que, para 80% de umidade, a amostra VACNT-PE mostra um aumento adicional no consumo de potência, em comparação com a amostra sem revestimento, nas mesmas condições. Essa transição está na mesma faixa de temperatura observada anteriormente na Figura 5.3, com uma coleta de água aprimorada.

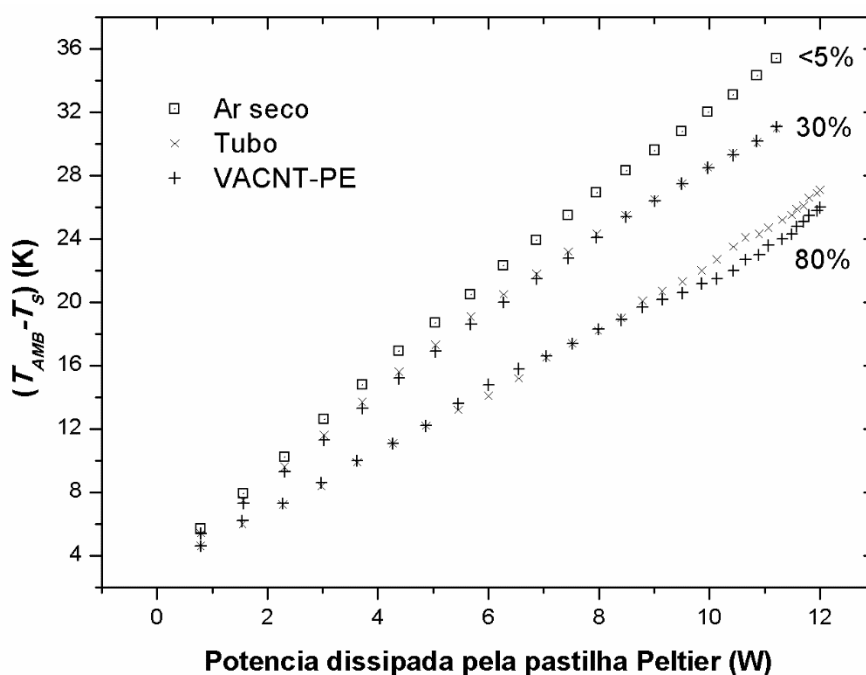
O balanço do fluxo de calor na pastilha Peltier pode ser caracterizado pela Equação 5.1:

$$\dot{Q}_P - \dot{Q}_R = \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{HS} + \dot{Q}_L \quad \text{Equação 5.1.}$$

No lado esquerdo, \dot{Q}_P é a remoção de calor por efeito Peltier e \dot{Q}_R é o aquecimento resistivo, ambos dependentes apenas da corrente elétrica. O lado direito possui apenas fluxos de calor que dependem de T_S . \dot{Q}_{conv} é a troca de calor por convecção entre o ar e a superfície da amostra, \dot{Q}_{HS} é o fluxo de calor a partir da superfície quente de Peltier (que é mantida constante pela água a 25°C que flui através do dissipador de calor) para a superfície da amostra e, \dot{Q}_L é o fluxo de calor de condensação (L caracteriza o calor latente de vaporização). Como já era de se esperar no experimento em ar seco $\dot{Q}_L = 0$. Assim, conhecendo o valor da constante de Peltier (π) e estimando o valor de $\dot{Q}_R = V \cdot I / 2$, é possível determinar $\dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{HS}$, que é constante para cada temperatura em todos os experimentos. O fluxo de calor resultante da condensação pode ser estimado, pela subtração de $\dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{HS}$ de $\dot{Q}_P - \dot{Q}_R$ no ar seco, para os experimentos no ar úmido. Para estes experimentos rápidos (30s), o fluxo de calor aumenta em aproximadamente 20% para a amostra VACNT-PE em comparação com a amostra sem revestimento. Neste teste comparativo conclui-se que a transição surge somente com 80% de umidade em baixas temperaturas de superfície. É importante destacar que o mecanismo de aumento da coleta de água está compreendido nesta escala de tempo de 30s. Tomando como base estes experimentos, conclui-se que a transição observada demanda de condições específicas, não apenas de uma faixa de temperatura, mas também da umidade relativa. É necessário que gotículas cresçam e coalesçam rapidamente para que seja fornecida energia suficiente

para que gotas de grandes diâmetros saltem. É o ganho rápido de energia que proporciona o salto. Uma vez que para 80% de umidade relativa foi observado aumento na transferência de calor na mesma faixa de temperatura em que ocorreu o aumento na coleta de água, demonstrado no gráfico da Figura 5.7, é inferido que o salto de grandes gotas é desencadeado pela coalescência, que é um fenômeno que ocorre abruptamente.

Figura 5.7 - Dependência da temperatura de superfície da amostra sem revestimento e da amostra VACNT-PE com a potência dissipada pela pastilha Peltier.



Dependência da temperatura de superfície da amostra sem revestimento e da amostra VACNT-PE com a potência dissipada pela pastilha Peltier para diferentes umidades relativas (<5%, 30% e 80%) para $T_{AMB} = 30^{\circ}\text{C}$. A barra de erro foi omitida para melhorar a visualização.

Fonte: Produção do autor.

Por outro lado, além das condições de melhora na coleta de água estarem limitadas à promoção de saltos de gotas grandes, não ficou claro o motivo do aumento da coleta de água nas amostras de VACNT/laser-PE, o qual ocorre apenas após várias horas de coleta.

Em princípio, todas as condições já estavam presentes nas superfícies assim que foram obtidas. Logo, o argumento que surge é o de que o processo de autolimpeza durante a remoção da água da superfície pode ter causado modificações na superfície. Se considerarmos a condensação hierárquica nas paredes dos nanotubos com a migração de nanogotas para a superfície, podemos supor que essa autolimpeza pode ocorrer até o nível das paredes dos nanotubos. Além disso, a migração de nanogotas para a superfície pode

exercer pressão sobre os nanotubos individualmente, como se os desembaraçasse, para promover uma ligeira alteração no equilíbrio da morfologia da superfície o que poderia aprimorar a condensação hierárquica. Se um processo tão sutil pode mudar a morfologia ou até a energia da superfície, talvez um mecanismo sutil também promova a transição observada que permite o salto de gotas maiores. Até agora, consideramos apenas os efeitos das barreiras formadas pelas trilhas do laser para sustentar gotículas maiores. Mas os relevos estão sempre lá, independentemente da temperatura. Talvez outros efeitos tenham um papel, como a diminuição do ângulo de contato com a temperatura, devido a uma transição do estado de Cassie-Baxter para o estado de Cassie-Baxter impregnado. Esta transição pode criar um equilíbrio sutil, permitindo um aumento no diâmetro médio das gotas que podem permanecer sobre a superfície sem rolar.

6. CONCLUSÃO

O desenvolvimento de superfícies coletoras de água teve início com a obtenção de nanotubos de carbono sobre diversos substratos. Para que fossem obtidas amostras com as características ideais a cada tipo de método de coleta foram realizadas modificações nos processos de crescimento e pós-tratamentos que resultaram em superfícies com elevados valores de coleta de água. A substituição dos precursores de carbono canfora e hexano pela mistura de vapor de etanol com o gás acetileno resultou em amostras com menor quantidade de grafite remanescente do processo CVD. Na adaptação para a deposição dos VACNTs sobre os tubos fez-se necessária a substituição do catalisador ferro-cobalto pelo ferro-cobalto-ferroceno que se mostrou ideal para a eletrodeposição realizada sobre estas amostras. Ao realizar o processo de eletrodeposição ao invés do processo de imersão foram obtidas amostras com melhor homogeneidade, apesar das dimensões do tubo de aço. O processo de eletrodeposição permitiu ainda, melhor padronização no processo de obtenção das amostras, já que a espessura da camada é controlada em função do tempo de deposição. Através da correlação entre os dados obtidos por XPS e espectroscopia Raman foi possível concluir que a inserção do vapor de etanol 95% melhora a qualidade dos nanotubos uma vez que a quantidade de sítios ativos para a funcionalização foi reduzida. Isto demonstra que os 5% de vapor de água injetados somados à quantidade gerada pela decomposição do etanol provavelmente reagem durante a síntese reduzindo a produção de grafite, privilegiando a formação dos nanotubos. E ainda, a vida útil e a atividade catalítica das partículas catalisadoras podem ter sido aumentadas, pela inserção do vapor de água, já que maiores taxas de crescimento foram alcançadas. As características das pontas dos nanotubos, como a perda de alinhamento e aumento da espessura, ao final do processo de síntese indicam que o crescimento foi interrompido pela remoção da fonte de calor e não pelo término da atividade catalítica.

Foi demonstrado que as pontas dos VACNTs livres da crosta de grafite os tornam mais suscetíveis à formação das gaiolas após a irradiação por laser de CO₂. A presença da crosta de grafite faz com que parte da energia do laser seja desprendida na combustão da camada de grafite ao invés da modificação estrutural. Assim, as melhorias nas etapas de síntese proporcionaram melhor reprodutividade ao processo de modificação estrutural.

Após uma sequência de experimentos ficou estabelecida a condição de $v=3000\text{mm/s}$ e $n=2$ como a ideal para a formação das estruturas tipo gaiola. Com a aplicação em velocidades de varredura menores e com maior número de varreduras a quantidade de nanotubos era reduzida e a morfologia obtida não era ideal para o objetivo do trabalho. Por outro lado, a varredura em velocidades maiores que 3000mm/s deixava quantidade significativa de grafite remanescente nas amostras e reduzia a homogeneidade da superfície. Ao reduzir a fluência, a formação das gaiolas passou a ocorrer apenas nas regiões com menor quantidade de grafite remanescente. Através da análise dos difratogramas de raios-x e dos espectros Raman concluiu-se que a irradiação a laser melhora a qualidade da amostra de modo geral embora cause mudanças na estrutura dos nanotubos de carbono. Essa mudança estrutural foi identificada via micrografias de MEV-FEG que mostraram que as paredes externas dos VACNTs foram corroídas devido ao aquecimento em atmosfera ambiente durante o tratamento a laser. A corrosão criou um nível de rugosidade nas paredes dos nanotubos que pode ter colaborado para o aumento da coleta de água através do processo de condensação hierárquica.

A deposição da camada de polietileno se mostrou uma estratégia eficiente para a manutenção da estrutura morfológica das amostras e melhor fixação dos nanotubos ao substrato. Embora nenhum teste padronizado de adesão tenha sido realizado, pode-se concluir através dos testes de coleta de água por ambos os métodos, que a camada de PE reforçou a fixação dos nanotubos. Nos testes de coleta passiva ficou evidente que as amostras sem o revestimento perderam eficiência após poucas horas de exposição ao fluxo de ar saturado de umidade. E nos testes de coleta ativa, os quais tiveram duração de 148 horas no total, as amostras revestidas não perderam eficiência ou apresentaram alterações em suas características de molhabilidade que indicassem qualquer mudança morfológica. Qualquer alteração no alinhamento ou remoção de nanotubos resultaria na redução do ângulo de contato e na mudança de estado de super-hidrofobicidade de Cassie-Baxter para Wenzel, por exemplo. Em uma situação mais extrema a perda da super-hidrofobicidade poderia ocorrer, como no caso dos testes de coleta passiva, já que a superfície do substrato de aço ficaria exposta. Outro fator importante é que a camada, depositada após tratamento a laser, manteve a morfologia obtida, revelando inclusive a corrosão sofrida pelas paredes dos nanotubos. Os resultados das medidas de ângulo de

contato comprovam que a deposição do polímero não alterou as características de molhabilidade e inclusive, aumentou o ângulo de contato de 153° para 159°. No caso das amostras funcionalizadas, a oxidação da superfície das amostras de VACNTs revestidas com PE resultou na super-hidrofilicidade e este resultado foi reforçado pelas análises de XPS que indicaram a presença de 7,49% de oxigênio na superfície desta amostra. Portanto, a deposição da camada de PE pode ser considerada uma solução de baixo custo e de fácil aplicação para evitar a remoção dos nanotubos em aplicações, que como essa, não demandam de elevados níveis de aderência, além de ter resultado em superfícies mais super-hidrofóbicas do que somente os VACNT.

Os testes de coleta passiva de água mostraram que as amostras têm grande potencial para esta aplicação. Os resultados obtidos nesta tese corroboram aqueles obtidos em trabalhos anteriores que indicam a necessidade de amostras com dois perfis de molhabilidade, super-hidrofóbico e super-hidrofílico. Aqui a solução encontrada com a utilização das telas de aço e dos feltros de fibra de carbono se mostrou mais eficiente que o emprego de uma única superfície contendo os dois perfis de molhabilidade simultaneamente. As quantidades de 31,8 (L/m²)/h e 40 (L/m²)/h coletadas com as telas de 100 mesh e 200 mesh, respectivamente, são bastante significativas, pois outras técnicas deste tipo atingiram no máximo 1 (L/m²)/h, o que indica que um dispositivo feito usando esta metodologia tem potencial, se empregado nas condições ambientais ideais, para coletar água em quantidade suficiente para o consumo humano sem necessidade de uso de fontes de energia (MARC EL BEYROUTHY, 2015; PINHEIRO et al., 2018).

Nos testes de coleta ativa de água as amostras super-hidrofóbicas tiveram os melhores resultados, com alguns resultados que não tem precedentes na literatura. Assim, o estudo realizado buscou identificar as características presentes no material que justificassem este resultado. A análise dos dados de coleta mostrou um aprimoramento adicional na coleta de água em condições de baixa temperatura da superfície e alta umidade relativa. Além disso, esse aprimoramento peculiar só surgiu após várias horas de coleta de água. A hipótese de que a autolimpeza causada pelo movimento das gotas para fora da superfície induz mudanças sutis na morfologia aumentando a taxa de bombeamento capilar, foi levantada. E ainda, foi comprovado que esse aprimoramento peculiar está associado ao salto de gotas maiores. Ao saltar, essas gotas de diâmetros maiores levam consigo a água

de uma área de superfície muito maior do que a sua. E ao saltarem, devido a seu peso e curto raio de alcance do salto, podem cair sobre a superfície da amostra e saltar novamente removendo mais água de uma região distante daquela que originalmente ocupava. A predominância deste efeito foi observada nas amostras VACNT/laser-PE, mas em determinadas regiões das amostras VACNT-PE isso também ocorria. O maior diâmetro médio das gotas sobre as amostras irradiadas a laser evidencia que as trilhas formadas funcionam como barreiras para o rolamento. Isto faz com que as gotas precisem atingir diâmetros maiores antes de ganharem mobilidade sobre a superfície. Contudo, este entendimento não foi o suficiente para explicar a dependência da melhora na taxa de coleta com a temperatura. Especula-se que uma mudança sutil na energia da superfície, como a diminuição natural do ângulo de contato com a temperatura, pode ser um terceiro fator que desencadeia o aumento do diâmetro médio das gotas e possibilita esse aprimoramento adicional apenas para a faixa de temperatura mostrada. A hipótese final é a de que isto ocorre pela junção destes fatores com uma transição do estado de Cassie-Baxter, predominante em temperaturas mais altas, para o estado de Cassie-Baxter impregnado, ou efeito pétala, na faixa de temperatura em que o incremento na taxa de coleta ocorre.

Para comprovar esta hipótese foi desenvolvido um experimento no qual foi introduzido um método para filtrar a escala de tempo dos processos de condensação. A estimativa da dependência do fluxo de calor de condensação com a temperatura da superfície foi feita usando uma pastilha Peltier. Com a estabilização da temperatura em curto intervalo de tempo (30s), foram descartados processos de escala de tempo longos e separados apenas as contribuições de condensação e do salto por coalescência. Os resultados destes testes mostraram que o fluxo de calor por condensação aumenta em 20% na faixa de temperatura em que ocorre a mudança de mecanismo de coleta ocorre. Este resultado foi obtido comparando a amostra VACNT-PE em relação a amostra sem revestimento. A consolidação deste resultado com os vídeos obtidos indicou que o salto de gotas de diâmetros maiores foi o fator responsável pela melhora nos índices de coleta de água e, portanto, no aumento do fluxo de calor de condensação. Nos quadros exibidos nota-se que as gotas apresentam formato esférico, e assim como nas fotografias retiradas durante as coletas com os tubos, que estas estão apoiadas sobre interfaces de Cassie. Logo

conclui-se que a hipótese de uma transição para o estado de Cassie-Baxter impregnado associada às trilhas do laser e o processo de autolimpeza promoveram este aumento na taxa de coleta. Os testes comparativos realizados com tubos de aço na câmara climática revelaram que as amostras VACNT/laser-PE coletaram o dobro da quantidade de água nas mesmas condições experimentais, em comparação com o tubo sem revestimento. Nessas condições, a coleta de volume é mais de 30 vezes maior que no ponto de orvalho. A quantidade coletada chegou a 7,5g de água por hora, o que representa 4,9 (L/m²)/h de água, resultado 5 vezes maior que o reportado na literatura por Hou et al. (HOU et al., 2018) em um sistema parecido, no qual foram usadas amostras super-hidrofóbicas a base de óxido de cobre.

Finalizando, conclui-se que apesar de o processo de coleta de água por troca de calor latente de vaporização impor um consumo de 620 W.h/L, que é muito superior aos 4,5 W.h/L consumidos por um processo de dessalinização (PETERS; BLACKBURN; ARMEDION, 2013), por exemplo, este pode ser empregado em qualquer lugar que possua uma fonte de energia disponível. Assim, toda residência, comércio ou indústria poderia produzir sua própria água potável independentemente de estar próximo ou não de uma fonte de água, seja ela salgada, salobra ou contaminada. Neste intuito, as superfícies resultantes do estudo realizado nesta tese de doutoramento têm grande potencial de aplicação no desenvolvimento de coletores de água que possuam melhor relação volume coletado/área do coletor.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Aplicar as superfícies desenvolvidas em trocadores de calor por condensação usados em linhas de vapor. Em linhas de vapor, devido às temperaturas tipicamente acima de 100°C, a coleta pode ocorrer apenas com a circulação de água em temperatura ambiente através dos tubos. A condensação com melhor relação área/volume condensado, obtida neste trabalho, poderia aumentar a taxa de transferência de calor e otimizar a eficiência destes dispositivos;
- ✓ Estudar as alterações causadas nas superfícies durante o processo de coleta de água. Mudanças de terminação de superfície podem ser induzidas durante o processo de coleta de água. A ocorrência do fenômeno de aumento da coleta de água ao longo dos experimentos precisa ser melhor entendida e pode ser consequência de alguma mudança de energia de superfície causada por alguma mudança química;
- ✓ Buscar alternativas de monitoramento *in situ* da coleta de água. A obtenção de micrografias em MEV ambiental com dispositivos de caracterização acoplados pode trazer novas informações sobre a forma como a coleta ocorre, já que o comportamento das superfícies desenvolvidas nesta tese é inédito. E ainda, a caracterização *in situ* pode trazer informações sobre mudanças temporárias, que ocorrem somente durante o processo de coleta;
- ✓ Analisar a possibilidade de aplicações de outras superfícies nanoestruturadas que possuem propriedades mecânicas superiores e que são de fácil aplicação em substratos de formatos complexos. E ainda, estudar outras formas de modificação morfológica que tornem a aplicação do revestimento, em substrato de formato complexo, mais simples que a irradiação por laser;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTUNES, E. F. **Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétron na geração de plasma**. 2007. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologias Espaciais - Ciência dos Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos SP, 2007.
- ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; MARTIN, A. A.; VERÍSSIMO, C. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2202–2211, 2006.
- AQEL, A.; EL-NOUR, K. M. M. A.; AMMAR, R. A. A.; AL-WARTHAN, A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 1–23, 2012.
- ATAIWI, A.; ABED, M. Different shapes of carbon nanotubes via water assisted chemical vapor deposition. **Engineering and Technology**, v. 33, p. 487–499, 2015.
- BEKOU, S.; MATTIA, D. Wetting of nanotubes. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 4, p. 259–265, 2011.
- BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 119, n. 2, p. 105–118, 2005.
- BELLUCCI, S. Carbon nanotubes toxicity. In: _____ (Ed.). **Nanoparticles and nanodevices in biological applications**. [S.l]: Springer, 2009. p. 47–67.
- BHUSHAN, B.; NOSONOVSKY, M. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1929, p. 4713–4728, 2010.
- BICO, J.; MARZOLIN, C.; QUÉRÉ, D. Pearl drops. **Europhysics Letters**, v. 47, p. 220, 1999.
- BICO, J.; THIELE, U.; QUÉRÉ, D. Wetting of textured surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, n. 1/3, p. 41–46, 2002.
- BIRBARAH, P.; CHAVAN, S.; MILJKOVIC, N. Numerical simulation of jumping droplet condensation. **Langmuir**, v. 35, n. 32, p. 10309–10321, 2019.
- BIRBARAH, P.; MILJKOVIC, N. Internal convective jumping-droplet condensation in tubes. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 114, p. 1025–1036, 2017.

- BOREYKO, J. B.; CHEN, C. H. Self-propelled dropwise condensate on superhydrophobic surfaces. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 18, p. 2–5, 2009.
- BROCHARD-WYART, F. Motion of droplets on solid surfaces induced by chemical or thermal gradients. **Langmuir**, v. 5, n. 3, p. 432–438, 1989.
- CAO, A.; XU, C.; LIANG, J.; WU, D.; WEI, B. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 344, n. 1/2, p. 13–17, 2001.
- CARDOSO, L. D. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; SILVA, F. S.; ZANIN, H. G.; ANTUNES, E. F.; CORAT, E. J. Control of the length and density of carbon nanotubes grown on carbon fiber for composites reinforcement. **MRS Proceedings**, v. 1752, p. mrsf14-1752, 3 mar. 2015.
- CASSIE, B. A.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 40, p. 546–551, 1944.
- CHEM, N. Research highlights. **Nature Communications**, v. 503, p. 1, 2013.
- CHEN, C.; LIU, M.; ZHANG, L.; HOU, Y.; YU, M.; FU, S. Mimicking from rose petal to lotus leaf: biomimetic multiscale hierarchical particles with tunable water adhesion. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 7, p. 7431–7440, 2019.
- CHENG, Y. T.; RODAK, D. E. Is the lotus leaf superhydrophobic? **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 14, p. 1–3, 2005.
- CHOO, S.; CHOI, H. J.; LEE, H. Water-collecting behavior of nanostructured surfaces with special wettability. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 563–568, 2015.
- DAHMAN, N. A.; AL JUBOORI, K. J.; BUKAMAL, E. A.; ALI, F. M.; ALSHAROOQI, K. K.; AL-BANNA, S. A. Water collection from air humidity in Bahrain. **E3S Web of Conferences**, v. 23, e 03001, 2017.
- DAI, H. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035–1044, 2002.
- DANIEL, S. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface. **Science**, v. 291, n. 5504, p. 633–636, 2001.
- DAS, R.; HAMID, S.; ALI, M.; RAMAKRISHNA, S.; YONGZHI, W. Carbon nanotubes characterization by X-ray powder diffraction: a review. **Current Nanoscience**, v. 11, n. 1, p. 23–35, 2014.
- DATSYUK, V.; KALYVA, M.; PAPAGELIS, K.; PARTHENIOS, J.; TASIS, D.; SIOKOU, A.; KALLITSIS, I.; GALIOTIS, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833–840, 2008.
- DIMITRAKOPOULOS, P.; HIGDON, J. J. L. On the gravitational displacement of three-dimensional fluid droplets from inclined solid surfaces. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 395, p. 181–209, 1999.

- DODSON, L. L.; BARGACH, J. Harvesting fresh water from fog in rural Morocco: research and impact dar Si Hmad's Fogwater Project in A-t Baamrane. **Procedia Engineering**, v. 107, p. 186–193, 2015.
- FENG, L.; ZHANG, Y.; XI, J.; ZHU, Y.; WANG, N.; XIA, F.; JIANG, L. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. **Langmuir**, v. 24, n. 8, p. 4114–4119, 2008.
- GARROD, R. P.; HARRIS, L. G.; SCHOFIELD, W. C. E.; MCGETTRICK, J.; WARD, L. J.; TEARE, D. O. H.; BADIYAL, J. P. S. Mimicking a stenocara Beetle's back for microcondensation using plasmachemical patterned superhydrophobic-superhydrophilic surfaces. **Langmuir**, v. 23, n. 18, p. 689–693, 2007.
- GORDEEVA, V. Y.; LYUSHNIN, A. V. Dynamics of an evaporating thin film of polar liquid with solutocapillary Marangoni effect and capillary osmosis. **Surface and Coatings Technology**, v. 320, p. 531–535, 2016.
- GREENLEE, L. F.; LAWLER, D. F.; FREEMAN, B. D.; MARROT, B.; MOULIN, P. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2317–2348, 2009.
- GRUNDKE, K.; PÖSCHEL, K.; SYNITSKA, A.; FRENZEL, R.; DRECHSLER, A.; NITSCHKE, M.; CORDEIRO, A. L.; UHLMANN, P.; WELZEL, P. B. Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces: toward the understanding and control of wettability for different applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 350–376, 2015.
- GUPTA, R.; SINGH, B. P.; SINGH, V. N.; GUPTA, T. K.; MATHUR, R. B. Origin of radial breathing mode in multiwall carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 66, p. 724–726, 2014.
- HONG, K.; WEBB, R. L. Performance of dehumidifying heat exchangers with and without wetting coatings. **Journal of Heat Transfer**, v. 121, n. 4, p. 1018–1026, 1999.
- HOU, Y.; SHANG, Y.; YU, M.; FENG, C.; YU, H.; YAO, S. Tunable water harvesting surfaces consisting of biphilic nanoscale topography. **ACS Nano**, v. 12, n. 11, p. 11022–11030, 2018.
- ITO, Y. Surface micropatterning to regulate cell functions. **Biomaterials**, v. 20, n. 23–24, p. 2333–2342, 1999.
- KICHAMBARE, P. D.; CHEN, L. C.; WANG, C. T.; MA, K. J.; WU, C. T.; CHEN, K. H. Laser irradiation of carbon nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 72, n. 2, p. 218–222, 2001.
- LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D. Superhydrophobic states. **Nature Materials**, v. 2, n. 7, p. 457–460, 2003.
- LALIA, B. S.; ANAND, S.; VARANASI, K. K.; HASHAIKEH, R. Fog-harvesting potential of lubricant-impregnated electrospun nanomats. **Langmuir**, v. 29, n. 42, p. 13081–13088, 2013.

LAM, C.; JAMES, J. T.; MCCLUSKEY, R.; AREPALLI, S.; HUNTER, R. L. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 36, n. 3, p. 189–217, 2006.

LAW, K. Y. Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: getting the basics right. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 4, p. 686–688, 2014.

LEE, A.; MOON, M. W.; LIM, H.; KIM, W. D.; KIM, H. Y. Water harvest via dewing. **Langmuir**, v. 28, n. 27, p. 10183–10191, 2012.

LIU, F.; GHIGLIOTTI, G.; FENG, J. J.; CHEN, C. H. Self-propelled jumping upon drop coalescence on leidenfrost surfaces. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 752, p. 22–38, 2014.

LOBO, A. O.; CORAT, M. A. F.; ANTUNES, E. F.; RAMOS, S. C.; PACHECO-SOARES, C.; CORAT, E. J. Cytocompatibility studies of vertically-aligned multi-walled carbon nanotubes: raw material and functionalized by oxygen plasma. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 4, p. 648–652, 2012a.

LOBO, A. O.; RAMOS, S. C.; ANTUNES, E. F.; MARCIANO, F. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma. **Materials Letters**, v. 70, p. 89–93, 2012b.

LV, C.; HAO, P.; YAO, Z.; SONG, Y.; ZHANG, X.; HE, F. Condensation and jumping relay of droplets on lotus leaf. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 2, 2013.

MA, X.; DING, G.; ZHANG, Y.; WANG, K. Effects of hydrophilic coating on air side heat transfer and friction characteristics of wavy fin and tube heat exchangers under dehumidifying conditions. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 9, p. 2525–2532, 2007.

MA, X.; DING, G.; ZHANG, Y.; WANG, K. Airside characteristics of heat, mass transfer and pressure drop for heat exchangers of tube-in hydrophilic coating wavy fin under dehumidifying conditions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 52, n. 19–20, p. 4358–4370, 2009.

MA, X.; WANG, Y.; WU, H.; WANG, Y.; YANG, Y. Efficient water scavenging by cooling superhydrophobic surfaces to obtain jumping water droplets from air. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–7, 2019.

MAESTRE-VALERO, J. F.; MARTÍNEZ-ALVAREZ, V.; BAILLE, A.; MARTÍN-GÓRRIZ, B.; GALLEGU-ELVIRA, B. Comparative analysis of two polyethylene foil materials for dew harvesting in a semi-arid climate. **Journal of Hydrology**, v. 410, n. 1–2, p. 84–91, 2011.

MAKKONEN, L. Young's equation revisited. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 28, n. 13, 2016.

MANCIO REIS, F. M.; LAVIEILLE, P.; MISCEVIC, M. Toward enhancement of water vapour condensation using wettability gradient surface. **Experimental Thermal**

and Fluid Science, v. 67, p. 70–74, out. 2015.

MARC EL BEYROUTHY, D. E. A. How emerging technologies and biomimicry can help solving water problems: desert case studies. **Advances in Crop Science and Technology**, v. 3, n. 4, p. 3–4, 2015.

MARCONNET, A. M.; YAMAMOTO, N.; PANZER, M. A.; WARDLE, B. L.; GOODSON, K. E. Thermal conduction in aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites with high packing density. **ACS Nano**, v. 5, n. 6, p. 4818–4825, 2011.

MAZOL, M. V.; MEGIA, J. S. Fog water harvesting in Ifni, Morocco: an assessment of potential and demand. **DIE ERDE**, v. 1, n. 2, p. 97–119, 2008.

MEYERS, C. H.; CRAGOE, C. S.; MUELLER, E. F. Table and mollier chart of the thermodynamic properties of 1, 3-butadiene. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 39, n. 6, p. 507, 1947.

MILJKOVIC, N.; ENRIGHT, R.; NAM, Y.; LOPEZ, K.; DOU, N.; SACK, J.; WANG, E. N. Jumping-droplet-enhanced condensation on scalable superhydrophobic nanostructured surfaces. **Nano Letters**, v. 13, n. 1, p. 179–187, 2013.

MILJKOVIC, N.; ENRIGHT, R.; WANG, E. N. Effect of droplet morphology on growth dynamics and heat transfer during condensation on superhydrophobic nanostructured surfaces. **ACS Nano**, v. 6, n. 2, p. 1776–1785, 2012.

MILJKOVIC, N.; PRESTON, D. J.; ENRIGHT, R.; WANG, E. N. Jumping-droplet electrostatic energy harvesting. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 1, 2014.

MOHAMMADI, S.; KOLAHDOUZ, Z.; MOHAJERZADEH, S. Hydrogenation-assisted unzipping of carbon nanotubes to realize graphene nano-sheets. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 7, p. 1309, 2013.

MOUTERDE, T.; LEHOUCQ, G.; XAVIER, S.; CHECCO, A.; BLACK, C. T.; RAHMAN, A.; MIDAVAINÉ, T.; CLANET, C.; QUÉRÉ, D. Antifogging abilities of model nanotextures. **Nature Materials**, v. 16, n. 6, p. 658–663, 2017.

MURPHY, H.; PAPAKONSTANTINOPOULOS, P.; OKPALUGO, T. I. T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 24, n. 2, p. 715, 2006.

NARHE, R. D.; BEYSENS, D. A. Nucleation and growth on a superhydrophobic grooved surface. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 7, p. 1–4, 2004.

NARHE, R. D.; BEYSENS, D. A. Water condensation on a super-hydrophobic spike surface. **Europhysics Letters (EPL)**, v. 75, n. 1, p. 98–104, 2006.

NARHE, R. D.; BEYSENS, D. A. Growth dynamics of water drops on a square-pattern rough hydrophobic surface. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 23, n. 12, p. 6486–6489, 2007.

- ODDERSHEDE, J.; NIELSEN, K.; STAHL, K. Using X-ray powder diffraction and principal component analysis to determine structural properties for bulk samples of multiwall carbon nanotubes. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 222, n. 3/4, p. 186–192, 2007.
- ONDA, T.; SHIBUICHI, S.; SATOH, N.; TSUJII, K. Super-water-repellent fractal surfaces. **Langmuir**, v. 12, n. 9, p. 2125–2127, 1996.
- PARK, K. C.; CHHATRE, S. S.; SRINIVASAN, S.; COHEN, R. E.; MCKINLEY, G. H. Optimal design of permeable fiber network structures for fog harvesting. **Langmuir**, v. 29, n. 43, p. 13269–13277, 2013.
- PAVESE, M.; MUSSO, S.; BIANCO, S.; GIORCELLI, M.; PUGNO, N. An analysis of carbon nanotube structure wettability before and after oxidation treatment. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 20, n. 47, 2008.
- PETERS, G. M.; BLACKBURN, N. J.; ARMEDION, M. Environmental assessment of air to water machines - triangulation to manage scope uncertainty. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 18, n. 5, p. 1149–1157, 2013.
- PINHEIRO, R. A.; SILVA, A. A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Water vapor condensation and collection by super-hydrophilic and super-hydrophobic VACNTs. **Diamond and Related Materials**, v. 87, p. 43–49, 2018.
- QI, H.; QIAN, C.; LIU, J. Synthesis of high-purity few-walled carbon nanotubes from ethanol/methanol mixture. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 24, p. 5691–5695, 2006.
- QIN, L. C.; ZHOU, D.; KRAUSS, A. R.; GRUEN, D. M. Growing carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 72, p. 3437–3439, 1998.
- RAMOS, S. C. **Controle da molhabilidade de nanotubos de carbono verticalmente alinhados**. 2011. 186p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais - Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.
- RAMOS, S. C.; LOBO, A. O.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Influence of polar groups on the wetting properties of vertically aligned multiwalled carbon nanotube surfaces. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 130, n. 4/–6, p. 1061–1069, dez. 2011.
- RAMOS, S. C.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Wettability control on vertically-aligned multi-walled carbon nanotube surfaces with oxygen pulsed DC plasma and CO₂ laser treatments. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 7/9, p. 752–755, 2010.
- RIBEIRO, L. D. **Aplicação de nanotubos de carbono verticalmente alinhados em membranas de separação entre água e óleo**. 2013. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologias Espaciais - Ciência dos Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos-SP, 2013.

- SAITO, R.; SATO, K.; ARAUJO, P. T.; MAFRA, D. L.; DRESSELHAUS, M. S. Gate modulated Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Solid State Communications**, v. 175/176, p. 18–34, 2013.
- SCHEMENAUER, R. S.; JOE, P. I. The collection efficiency of a massive fog collector. **Atmospheric Research**, v. 24, n. 1/4, p. 53–69, dez. 1989.
- SEO, D.; LEE, J.; LEE, C.; NAM, Y. The effects of surface wettability on the fog and dew moisture harvesting performance on tubular surfaces. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–11, 2016.
- SHIBUICHI, S.; ONDA, T.; SATOH, N.; TSUJII, K. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 50, p. 19512–19517, 1996.
- SILVA, A. A.; PINHEIRO, R. A.; RAZZINO, C. DO A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Thin-film nanocomposites of BDD/CNT deposited on carbon fiber. **Diamond and Related Materials**, v. 75, p. 116–122, 2017.
- SILVA, A. A.; PINHEIRO, R. A.; RODRIGUES, A. C.; BALDAN, M. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Graphene sheets produced by carbon nanotubes unzipping and their performance as supercapacitor. **Applied Surface Science**, p. 1–8, 2018a.
- SILVA, A. A.; PINHEIRO, R. A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Influence of catalyst particles on multi-walled carbon nanotubes morphology and structure. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 26, n. 5, p. 315–323, 2018b.
- SINNOTT, S. B.; ANDREWS, R.; SINNOTT, S. B. Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 26, p. 37–41, jul. 2010.
- SU, H. C.; CHEN, C. H.; CHEN, Y. C.; YAO, D. J.; CHEN, H.; CHANG, Y. C.; YEW, T. R. Improving the adhesion of carbon nanotubes to a substrate using microwave treatment. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 805–812, 2010.
- TRACY, C. R.; LAURENCE, N.; CHRISTIAN, K. A. Condensation onto the skin as a means for water gain by tree frogs in tropical Australia. **The American Naturalist**, v. 178, n. 4, p. 553–558, 2011.
- TROJANOWICZ, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 480–489, 2006.
- VAHABI, H.; WANG, W.; MABRY, J. M.; KOTA, A. K. Coalescence-induced jumping of droplets on superomniphobic surfaces with macrotexture. **Science Advances**, v. 4, n. 11, p. 1–8, 2018.
- VARANASI, K. K.; HSU, M.; BHATE, N.; YANG, W.; DENG, T.; VARANASI, K. K.; HSU, M.; BHATE, N.; YANG, W.; DENG, T. Spatial control in the heterogeneous nucleation of water. **Applied Physics Letters**, v. 094101, n. 2009, 2015.

- WAHLGREN, R. V. Atmospheric water vapour processor designs for potable water production: a review. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 1–22, 2001.
- WANG, C. C.; LIAW, J. S. Air-side performance of herringbone wavy fin-and-tube heat exchangers under dehumidifying condition: data with larger diameter tube. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 11–12, p. 3054–3060, 2012.
- WANG, X.; LIU, Q.; ZHU, Z.; CHEN, X. Experiments of transient condensation heat transfer on the heat flux sensor. **Microgravity Science and Technology**, v. 27, n. 5, p. 369–376, 2015.
- WATANABE, N.; ARITOMI, M.; MACHIDA, A. Time-series characteristics and geometric structures of drop-size distribution density in dropwise condensation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 76, p. 467–483, 2014.
- WELGEMOED, T. J.; SCHUTTE, C. F. Capacitive deionization technology: an alternative desalination solution. **Desalination**, v. 183, n. 1/3, p. 327–340, 2005.
- WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.
- WEXLER, A. Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 C: a revision. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 80A, n. 5/6, p. 775, 1976.
- WHITESIDES, M. K. . G. M. How to make water run uphill. **Science**, v. 256, n. 50563, p. 1539–1541, 1992.
- WISDOM, K. M.; WATSON, J. A.; QU, X.; LIU, F.; WATSON, G. S.; CHEN, C.-H. Self-cleaning of superhydrophobic surfaces by self-propelled jumping condensate. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 20, p. 7992–7997, 2013.
- WOOD, L. A. The use of dew-point temperature in humidity calculations. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 74, p. 117–122, 1970.
- XI, W.; QIAO, Z.; ZHU, C.; JIA, A.; LI, M. The preparation of lotus-like superhydrophobic copper surfaces by electroplating. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 9, p. 4836–4839, fev. 2009.
- XIAO, R.; MILJKOVIC, N.; ENRIGHT, R.; WANG, E. N. Immersion condensation on oil-infused heterogeneous surfaces for enhanced heat transfer. **Scientific Reports**, v. 3, 2013.
- XU, W.; LAN, Z.; PENG, B. L.; WEN, R. F.; MA, X. H. Effect of surface free energies on the heterogeneous nucleation of water droplet: a molecular dynamics simulation approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 5, p. 054701, 2015.
- YAN, Q.; ZHAO, Y.; ZHENG, Y.; LIU, Y.; ZHOU, K.; FRANGI, A.; LIU, J. Automated retinal lesion detection via image saliency analysis. **Medical Physics**, v. 46, n. 10, p. 4531–4544, 2019a.

YAN, X.; CHEN, F.; SETT, S.; CHAVAN, S.; LI, H.; FENG, L.; LI, L.; ZHAO, F.; ZHAO, C.; HUANG, Z.; MILJKOVIC, N. Hierarchical condensation. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 8169–8184, 2019b.

YAO, X.; SONG, Y.; JIANG, L. Applications of bio-inspired special wettable surfaces. **Advanced Materials**, v.23, n.6, p.719-734, 2011.

YING, Y.; YING, W.; LI, Q.; MENG, D.; REN, G.; YAN, R.; PENG, X. Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification. **Applied Materials Today**, v. 7, p. 144–158, 2017.

YINGDA, X.; WATSON, J. T.; BRUENING, M. L. Patterned monolayer/polymer films for analysis of dilute or salt-contaminated protein samples by MALDI-MS. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 2, p. 185–190, 2003.

YUN, Y.; SHANOV, V.; TU, Y.; SUBRAMANIAM, S.; SCHULZ, M. J. Growth mechanism of long aligned multiwall carbon nanotube arrays by water-assisted chemical vapor deposition. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 47, p. 23920–23925, 2006.

ZHAI, L.; BERG, M. C.; CEBECI, F. Ç.; KIM, Y.; MILWID, J. M.; RUBNER, M. F.; COHEN, R. E. Patterned superhydrophobic surfaces: toward a synthetic mimic of the namib desert beetle. **Nano Letters**, v. 6, n. 6, p. 1213–1217, 2006.

ZHANG, P.; MAEDA, Y.; LV, F.; TAKATA, Y.; OREJON, D. Enhanced coalescence-induced droplet-jumping on nanostructured superhydrophobic surfaces in the absence of microstructures. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 40, p. 35391–35403, 2017.

ANEXO A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A1- Trabalhos completos publicados em periódicos:

1- PINHEIRO, ROMARIO ARAUJO; SILVA, AMANDA ARAUJO; TRAVA-AIROLDI, VLADIMIR JESUS; CORAT, EVALDO JOSÉ. **Water vapor condensation and collection by super-hydrophilic and super-hydrophobic VACNTs**. *Diamond and Related Materials*. v.87, p.43 - 49, 2018.

Doi:10.1016/j.diamond.2018.05.009

2- PINHEIRO, R.A.; DAMM, D.D.; SILVA, A.A.; VOLU, R.M.; ALMEIDA, F.K.; ROSA, F.M.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.. **Water Vapor Condensation from Atmospheric Air by Super-Hydrophobic VACNTs Growth on Stainless Steel Pipes**. *MRS Advances*. v.4, p.1 - 8, 2019.

Doi:10.1557/adv.2019.248

3- PINHEIRO, R. A.; SILVA, AMANDA ARAUJO; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. **Water Vapor Extraction from Humid Air by Super-Hydrophilic VACNTs Growth on Stainless Steel Screen**. *Functional Nanostructures Proceedings*. v.1, p.28 - 30, 2017.

<http://www.onecentralpress.com/functional-nanostructures-proceedings>

4- PINHEIRO, ROMÁRIO ARAÚJO; DE LIMA, CÍNTIA MACEDO; CARDOSO, LAÍS DIAS RIBEIRO; TRAVA-AIROLDI, VLADIMIR JESUS; CORAT, EVALDO JOSÉ. **Methods to grow porous diamond film doped with boron and nitrogen by deposition on carbon nanotubes**. *Diamond and Related Materials*. v.65, p.198 - 203, 2016.

Doi:10.1016/j.diamond.2016.03.022

5- SILVA, AMANDA ARAÚJO; PINHEIRO, ROMÁRIO ARAÚJO; RODRIGUES, ALINE CASTILHO; BALDAN, MAURÍCIO RIBEIRO; TRAVA-AIROLDI, VLADIMIR JESUS; CORAT, EVALDO JOSÉ. **Graphene sheets produced by carbon nanotubes unzipping and their performance as supercapacitor**. *Applied Surface Science*, v.446, p.201 - 208, 2018.

Doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.214

6- SILVA, AMANDA ARAÚJO; PINHEIRO, ROMÁRIO ARAÚJO; TRAVA-AIROLDI, VLADIMIR JESUS; CORAT, EVALDO JOSÉ. **Influence of catalyst particles on multi-walled carbon nanotubes morphology and structure.** Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. v.26, p.315 - 323, 2018.

Doi:10.1080/1536383X.2018.1431217

7- MOREIRA, JOÃO VITOR SILVA; MAY, PAUL WILLIAM; CORAT, EVALDO JOSÉ; PETERLEVITZ, ALFREDO CARLOS; PINHEIRO, ROMÁRIO ARAÚJO; ZANIN, HUDSON. **Diamond and Carbon Nanotube Composites for Supercapacitor Devices.** Journal of Electronic Materials. , v.46, p.929 - 935, 2017.

Doi:10.1007/s11664-016-5010-7

8- LOURENCAO, BRUNA C.; PINHEIRO, ROMARIO A.; SILVA, TIAGO A.; CORAT, EVALDO J.; FATIBELLO-FILHO, ORLANDO. **Porous boron-doped diamond/CNT electrode as electrochemical sensor for flow-injection analysis applications.** Diamond and Related Materials. , v.74, p.182 - 190, 2017.

Doi:10.1016/j.diamond.2017.03.006

9- SILVA, AMANDA ARAÚJO; PINHEIRO, ROMÁRIO ARAÚJO; RAZZINO, CLÁUDIA DO AMARAL; CONTIN, ANDRÉ; TRAVA-AIROLDI, VLADIMIR JESUS; CORAT, EVALDO JOSÉ. **Synthesis and Characterization of Carbon Fiber Based Porous CNTs-RGO/BDD for Application as Microelectrodes.** MRS Advances. v.-, p.1 - 6, 2017.

Doi:10.1557/adv.2017.334

10- SILVA, AMANDA ARAUJO; PINHEIRO, ROMÁRIO ARAÚJO; RAZZINO, CLÁUDIA DO AMARAL; TRAVA-AIROLDI, VLADIMIR JESUS; CORAT, EVALDO JOSÉ. **Thin-film nanocomposites of BDD/CNT deposited on carbon fiber.** Diamond and Related Materials. v.75, p.116 - 122, 2017.

Doi:10.1016/j.diamond.2017.02.017

11- SILVA, AMANDA ARAUJO; PINHEIRO, R. A. **Unzipping of Multi-walled Carbon Nanotubes by Hydrogen Plasma. Functional Nanostructures Proceedings.** Functional Nanostructures Proceedings, v.1, p.31 - 33, 2017.

<http://www.onecentralpress.com/functional-nanostructures-proceedings>

A2- Trabalhos completos submetidos em periódicos:

1- Romário Araújo Pinheiro, Filipe Menezes Rosa, Renê Martins Volú, Getúlio de Vasconcelos, Amanda Araujo Silva, Djoille Denner Damm, Vladimir Jesus Trava-Airoldi and Evaldo José Corat. **Enhanced Water Collection from Vertically Aligned Carbon Nanotubes (VACNT) Surfaces Coated with Polyethylene.** ACS Langmuir. 2020.

Manuscript ID: la-2019-03864q